

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas
Facultad de Construcciones
Departamento de Ingeniería Civil



Trabajo de diploma

Título:

Actividad puzolánica de arcilla del yacimiento "Neptuno" en Artemisa, para prueba industrial de producción de cemento de bajo carbono.

Autora: Claudia Vilches Díaz

Tutores: Dr. Ing. Sergio Betancourt Rodríguez

Dr. C. Adrián Alujas Díaz

Santa Clara

2017

Pensamiento

Un buen científico es una persona con ideas originales. Un buen ingeniero es una persona que hace diseños que funcionan con un mínimo posible de ideas originales.

Freeman Dyson

Dedicatoria

Le dedico estas páginas a todas las personas que me brindaron su ayuda y apoyaron mi formación profesional, de manera muy especial a:

- *Mis padres Daimy y Celio que han hecho un gran sacrificio para que yo triunfe en la vida, por darme tanto amor y dedicarme parte de sus vidas, sin ellos no hubiera sido posible ver este sueño hecho realidad.*
- *A mi hermana Flavia por ser única, darme tanto cariño y ver en mí un ejemplo.*
- *A mi hermano Juan Pablo, porque lo quiero con todo mi corazón.*
- *A todos mis amigos que de una forma u otra han contribuido para que yo cumpla mis sueños.*
- *A mi familia toda, por estar siempre a mi lado en los momentos de alegría y de tristeza.*

Agradecimientos

A mi tutor el Dr. Ing. Sergio Betancourt Rodríguez, por la oportunidad de realizar este trabajo de diploma bajo su tutela, su continuo apoyo, orientación y confianza brindada.

A mi consultante Adrián Alujas quien a pesar de ser ilocalizable me brindó un poco de su tiempo.

A Mollineda, trabajador del CQA por su ayuda y colaboración durante la calcinación de la arcilla.

A Arcial por brindarme sus conocimientos y ayuda durante la molienda y el muestreo.

A Felipe y Yoel por su ayuda durante la etapa de ensayos en el laboratorio.

A todas mis amigas del cuarto 103 que durante estos cinco años han estado junto a mí y hemos compartido momentos inolvidables en especial Blasita, Lisbetty y Suset.

A toda mi familia, mi mamá y mi papá por todos sus consejos y por darme su confianza.

A todos, MUCHAS GRACIAS, por seguir presentes en mi vida.

Resumen

El presente trabajo evalúa la utilización de la arcilla calcinada como material cementicio suplementario, para la producción de cemento de bajo carbono LC³. Esta arcilla fue elegida según las características de su composición química y mineralógica. Para la formulación de dicho cemento, las materias primas fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partículas, con una trituradora de mandíbulas y preparadas en un molino de bolas, según la finura normada. La calcinación de la arcilla se realizó a 800°C para analizar la influencia de la temperatura de calcinación. Para la evaluación de la reactividad puzolánica del cemento se utilizó el método de Calorimetría Isotérmica en pastas de cal-puzolanas (Protocolo R³) y de resistencia a la compresión en morteros normalizados con 30% de sustitución del CPO por arcilla calcinada. El mejor resultado de resistencia mecánica a los 28 días fue del cemento P-35, alcanzando una resistencia de 38MPa aproximadamente, mientras que el cemento objeto de estudio LC³ obtenido, tuvo una resistencia de solo 9MPa. Los resultados obtenidos en la reactividad puzolánica de la arcilla objeto de estudio, calcinada a 800 °C fueron menores en comparación a los obtenidos a una temperatura de 750 °C.

Palabras clave: arcilla calcinada, cemento LC³, reactividad puzolánica, resistencia.

Abstract

The present work evaluates the use of the calcined clay as supplementary cementitious material, for the production of low carbon cement LC3. This clay was chosen according to the characteristics of its chemical and mineralogical composition. For the formulation of this cement, the raw materials were subjected to a process of particle size reduction with a jaw crusher, and prepared in a ball mill, according to the normalized fineness. The calcination of the clay was performed at 800 ° C to analyze the influence of the calcination temperature. For the evaluation of the pozzolanic reactivity of the cement, the Isothermal Calorimetry method was used (Protocol R3) and of resistance to the understanding in standard mortars with 30% substitution of the CPO by calcined clay. The best result of mechanical resistance at 28 days was of the P-35 cement, reaching a resistance of approximately 38 MPa, while the cement object of study LC3 obtained, had a resistance of only 9 MPa. The results obtained in the pozzolanic reactivity of the clay under study, calcined at 800 °C were lower in comparison to those obtained at a temperature of 750 °C.

Keywords: calcined clay, LC3 cement, pozzolanic reactivity, resistance.

Índice

Abstract.....	V
Introducción.....	1
Capítulo I. Las arcillas calcinadas como material cementicio suplementario.....	6
1.1- Producción del cemento Portland. Generalidades	6
1.2- Los materiales cementicios suplementarios. Clasificación y principales características.....	7
1.3- Definición y clasificación de las puzolanas.....	8
1.4- Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario.....	9
1.4.1- Arcillas y minerales arcillosos. Generalidades	9
1.4.2- Activación térmica de arcillas	10
1.4.3- Metacaolín. Las arcillas caoliníticas de bajo grado como fuente de materiales cementicios suplementarios.	11
1.5- Evaluación de la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas.	12
1.5.1- Reacción puzolánica de los MCS. Efectos sobre la hidratación del cemento.....	12
1.5.2- Cementos de Bajo Carbono (LC3). Producción y empleo.	14
1.5.3- Métodos para la evaluación de la reactividad puzolánica.....	15
1.6- Análisis de la normativa de cementos en Cuba.	17
1.7- Conclusiones parciales del capítulo.....	18
Capítulo II. Caracterización química y mineralógica de las arcillas del yacimiento Neptuno. Evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.....	19
2.1- Generalidades del yacimiento Neptuno	19
2.2- Muestreo y caracterización de la materia prima.....	20
2.2- Caracterización del yacimiento Artemisa	21
2.3- Procesamiento de las muestras.....	22
2.3.1 Procedencia de las materias primas utilizadas en la elaboración de las mezclas.....	23

2.4- Caracterización de los materiales empleados en la investigación.	23
2.4.1- Arcilla	23
2.4.2 Cemento P-35	24
2.4.3 Caliza	24
2.4.4 Yeso	25
2.4.5 Arena normalizada	25
2.4.6 Agua	25
2.4- Diseño experimental de la investigación	26
.....	26
2.6- Ensayos de reactividad puzolánica al producto calcinado	27
2.6.1- Evaluación de la reactividad puzolánica mediante Calorimetría Isotérmica (Protocolo R 3)	27
2.6.2- Evaluación de la reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados.	29
2.5.4- Moldeo de las Probetas	31
2.5- Conclusiones parciales del capítulo.....	32
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	33
3.1- Generalidades.....	33
3.2- Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas objeto de estudio.	33
3.2.1 Calorimetría Isotérmica (Protocolo R3).	33
3.2.2- Comportamiento físico-mecánico en morteros estandarizados.	34
3.2.3- Determinación del índice de actividad puzolánica.....	34
3.3- Conclusiones parciales del capítulo.	37
Conclusiones generales	38
Recomendaciones	39
Bibliografía	40
Anexos	43

Introducción

El cemento Portland se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor nivel de producción a escala mundial, es uno de los principales contribuidores al desarrollo de la humanidad y es considerado como el material más usado en la industria de la construcción. Sin embargo, los procesos de su fabricación demandan altas cantidades de energía, y consecuentemente grandes volúmenes de emisiones de gases de efecto invernadero, factor que influye negativamente en sus costos y sostenibilidad ambiental. Desde el punto de vista técnico-económico la solución de mayor potencial a mediano y corto plazo para reducir las emisiones de CO₂ es incrementar los niveles de sustitución parcial de clínquer por materiales cementicios suplementarios (MCS), dado que aproximadamente el 60 % de las emisiones de CO₂ en el proceso de producción del cemento Portland ordinario están asociadas a la descomposición de la caliza durante la obtención del clínquer. (Martínez, 2014)

Igualmente, se hace necesario poner en práctica estrategias que contribuyan al crecimiento de su producción de manera sustentable. Como vía de mitigación a estos problemas se encuentra el empleo de puzolanas como sustituto parcial del cemento Portland, manteniendo en general su resistencia mecánica y su durabilidad.

Durante varios años el Centro de Investigaciones y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas ha desarrollado grandiosas investigaciones, donde se han obtenido resultados muy satisfactorios, ya que se ha desarrollado un producto, consistente en un tipo de cemento mezclado a partir de la combinación de clínquer, caliza y arcilla calcinada (cemento de bajo carbono). Este es un tipo de cemento ternario que se basa en el mismo principio de *De Weerd*, aprovechando la reacción sinérgica entre la alúmina presente en el metacaolín y el carbonato de calcio contenido en la caliza (Annety, 2015).

La introducción de la arcilla calcinada como adición al cemento de bajo carbono permite disminuir sustancialmente las emisiones de Dióxido de Carbono (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).

Se define como arcilla a rocas o suelos constituidos por un mineral arcilloso o una mezcla de estos, que varían según la composición de la roca y el proceso que le da origen, y que suelen contener, además, otros minerales asociados (minerales no arcillosos), generalmente como componentes minoritarios. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, desde el rojo anaranjado hasta el blanco cuando es pura (Almenares, 2017).

La utilización de arcillas calcinadas como puzolanas en el cemento, es una buena alternativa cuando no poseen las características necesarias para la industria del papel, la cerámica, entre otras aplicaciones de mayor valor agregado. Esta pertenece, a su vez, al grupo de las puzolanas artificiales (Salazar, Puzolanas, 2002).

Debido a que Cuba no cuenta con experiencia de producción industrial de cemento con este tipo de adiciones, se han experimentado diferentes yacimientos arcillosos con contenidos moderados o relativamente bajos de caolinita y presencia de otros minerales arcillosos potencialmente activables.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se evaluará el potencial puzolánico de arcilla procedente de yacimiento "Neptuno" en Artemisa, para la prueba industrial de producción de cemento de bajo carbono LC₃.

Valorando la disponibilidad de arcillas en el territorio nacional y la posibilidad de utilizarlas como fuente de materiales cementicios suplementarios en el desarrollo de cementos de bajo carbono se plantea el siguiente **problema científico de la investigación:**

¿Cómo influyen las características químicas y mineralógicas de las arcillas calcinadas procedentes del yacimiento Neptuno en su utilización como materia prima para la obtención de MCS?

Hipótesis: Las características químicas y mineralógicas de las arcillas calcinadas procedentes del yacimiento Neptuno permiten su utilización como MCS en la obtención de LC₃.

El **objeto de estudio** del trabajo es la actividad puzolánica de arcilla calcinada de yacimiento Neptuno para ser utilizada en la prueba industrial de producción de cemento LC₃.

Campo de acción: Propiedades puzolánicas de las arcillas calcinadas del depósito Neptuno.

Objetivo general.

Evaluar la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas del yacimiento Neptuno para ser utilizadas como materias primas en la prueba industrial de producción de LC₃.

Objetivos específicos:

1. Sistematizar el conocimiento sobre el empleo de arcillas calcinadas como material cementicio suplementario en la fabricación de cementos ternarios base clínquer-arcilla calcinada-caliza.
2. Caracterizar química y mineralógicamente las arcillas del yacimiento Neptuno, en Artemisa, a emplear en la prueba industrial de producción de LC₃.
3. Evaluar la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas del yacimiento Neptuno que serán empleadas en la prueba industrial de producción de cemento de bajo carbono.

Tareas de la Investigación

- ❖ Búsqueda y revisión de la literatura científica referente a los materiales arcillosos y la actividad puzolánica de arcillas calcinadas a usar como MCS.
- ❖ Revisión bibliográfica sobre las características geológicas y mineralógicas de las arcillas del yacimiento Neptuno en la provincia de Artemisa.
- ❖ Selección, toma y preparación de las muestras en el yacimiento Artemisa.

- ❖ Preparación de las muestras objetos de estudio.
- ❖ Análisis térmico de las arcillas calcinadas a 800 °C.
- ❖ Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación obtenidos en pastas de acuerdo al protocolo R₃.
- ❖ Valoración de las perspectivas de utilización de las arcillas del yacimiento Neptuno como fuente de MCS en la prueba industrial de producción de cemento LC₃.

Estructura de trabajo:

Capítulo I. Las arcillas calcinadas como material cementico suplementario.

Se presenta una revisión bibliográfica sobre el uso de MCS como la alternativa de mayor perspectiva para la disminución del impacto ambiental y para la producción de cemento con altos niveles de sustitución de clínquer.

Se exponen los principales fundamentos teóricos y metodológicos relacionados con la producción y empleo de las arcillas calcinadas y la determinación de la reactividad puzolánica de las diferentes arcillas utilizadas.

Capítulo II. Caracterización química y mineralógica de las arcillas del yacimiento Neptuno. Evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.

En este capítulo se realiza la caracterización de las arcillas en su estado natural y de sus productos de calcinación, así como las características del yacimiento. También se detallan los métodos de ensayos para la evaluación de las arcillas calcinadas a 800°C como MCS.

Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.

Se exponen los resultados obtenidos en los ensayos y se comparan con la referencia de cemento Portland, para evaluar si el cemento de bajo carbono cumple con las especificaciones de calidad establecidas en las normativas

cubanas. Posteriormente se brindan las conclusiones y recomendaciones del trabajo, así como las referencias bibliográficas y anexos.

Esquema metodológico de la investigación:

- ◆ Definición del tema y problema de estudio.
- ◆ Formación de la base teórica
- ◆ Definición de los objetivos
- ◆ Planteamiento de la hipótesis
- ◆ Definición de tareas científicas.
- ◆ Capítulo 1. Las arcillas calcinadas como MCS
- ◆ Capítulo 2. Caracterización química y mineralógica de las arcillas del yacimiento Neptuno. Evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.
- ◆ Capítulo 3. Análisis y discusión de los resultados.
- ◆ Conclusiones y recomendaciones.

Capítulo I. Las arcillas calcinadas como material cementicio suplementario.

1.1- Producción del cemento Portland. Generalidades

La enorme importancia del cemento en nuestros días queda constatada por el hecho de ser el material que más se produce en el mundo, con cerca de 1800 millones de toneladas al año. El crecimiento en el consumo de cemento está directamente relacionado con el aumento de la población mundial y con el desarrollo de los países (Cabrera, 2017). Actualmente es el responsable de aproximadamente el 7,5 % 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), (Macphee, 2010).

La emisión de CO₂ ocurre a través de la descarbonatación de las materias primas utilizadas en el proceso de manufactura del cemento y el uso de combustibles fósiles como fuentes de energía directa e indirecta. Sobre la base del modelo estándar de producción de cemento usado actualmente y las tecnologías disponibles, se estima que por cada tonelada de cemento producida se emiten entre 0,65 – 0,90 toneladas de CO₂.

La reducción de los consumos de clínquer a través del empleo de MCS para la producción de diversos y nuevos tipos de cemento, se ha convertido en la temática de mayor interés por parte de productores e investigadores. Sobre la base de esto se desarrollan intensamente las investigaciones de nuevas formulaciones de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer, buscando al mismo tiempo mantener o mejorar las prestaciones físico-mecánicas y la durabilidad. El mayor reto para el aumento de los niveles de sustitución de clínquer a partir del uso de MCS radica en la identificación y evaluación de nuevas fuentes de este tipo de materiales en base a su disponibilidad regional. (Herrada, TRABAJO DE DIPLOMA, 2015)

Cuba fue el primer país que produjo cemento en América Latina (1895). En 1960 el gobierno cubano nacionalizó todas las fábricas de cemento y pasaron a control estatal. La inversión del gobierno cubano en las plantas de cemento permitió incrementar el procesamiento de roca desde 2,5 millones de metros cúbicos en 1960 a 47,6 millones en 1980. El corte de los subsidios soviéticos al precio del

petróleo suministrado a Cuba conduce a la reducción drástica de la producción. (Herrada, TRABAJO DE DIPLOMA, 2015)

1.2- Los materiales cementicios suplementarios. Clasificación y principales características.

Los MCS se usan ampliamente, ya sea adicionado al cemento o agregado separadamente en el hormigón que se está mezclando. Estos comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico y se emplean como sustitutos del clínquer o aquellos que reaccionan con hidróxido de calcio aportando resistencia.

El uso de tales materiales, sin ningún proceso adicional en lo que a producción de clínquer se refiere, lleva a una reducción significativa en las emisiones de CO₂ por tonelada de materiales que componen el cemento a obtener (en la molienda, mezclado y transporte, el uso de energía es muy pequeña comparada con el proceso del clinquerización) y también es un medio para utilizar derivados de procesos industriales. (Hooton, 2011)

Las mezclas a base de MCS adicionados al cemento Portland llevan a un sistema un poco más complicado, donde los hidratos del Portland endurecido y la reacción hidráulica del material suplementario ocurren simultáneamente, y también puede influir en la reactividad de otros procesos. (Hooton, 2011)

Basándose en su clasificación, según su origen se pueden distinguir dos categorías: los materiales de origen natural y los de origen artificial. El primer grupo radica en materiales que pueden ser utilizados como se presentan en su estado natural, solo necesitan procesos de trituración y/o molienda. Los materiales del segundo grupo han sido sometidos a modificaciones estructurales y químicas (Almenares, 2017).

Las cenizas y tobas volcánicas, pumitas o piedra pómez y tierras diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales. Otro de los materiales naturales que ha sido introducido como MCS en pequeñas cantidades es la caliza pulverizada sin calcinar. Entre las puzolanas artificiales más comunes se incluyen los subproductos o desechos de procesos industriales como son las

cenizas volantes, las escorias granuladas de alto horno, y el humo de sílice; a este grupo se les suman las pizarras y **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 (Almenares, 2017).

La reacción de la mayoría de los MCS es más lenta que la reacción del clínquer, por tanto, se realizan radiografías en las fases amorfas. Las reacciones cinéticas de MCS dependen de la composición química, la finura y en la cantidad de fases reactivas del vidrio o zeolitas usados en los MCS, así como en la composición de la solución entrelazada. Comparativamente, poco es conocido sobre el efecto detallado de estos parámetros debido a la dificultad de medir la reacción de los MCS cuantitativamente en las mezclas (Hooton, 2011).

1.3- Definición y clasificación de las puzolanas.

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

Las puzolanas pueden clasificarse, según su origen, en puzolanas naturales y puzolanas artificiales. Entre las primeras se encuentran las cenizas volcánicas, tobas volcánicas, zeolitas, tierras de diatomeas (diatomitas). Entre las segundas se destacan las cenizas volantes, arcillas activadas térmicamente, microsílíce (humo de sílice), cenizas de cáscara de arroz y escoria de Alto Horno o de fundición (Salazar, Puzolanas, 2009).

Las Puzolanas Artificiales son generalmente sub-productos industriales y materiales tratados térmicamente, tales como el caolín; el cual no presenta

ningún tipo de actividad puzolánica hasta el momento en que se destruye o se transforma su estructura cristalina mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 600°C, cuando se produce la calcinación del material.

La utilización de las puzolanas en el cemento Portland, en términos generales, presenta un efecto en la disminución del calor de hidratación debido a que tiene un menor porcentaje de los compuestos responsables de la elevación de la temperatura durante el fraguado del cemento, lo que implica una menor formación de capilares y por ende una mayor densidad y compacidad. Sin dudas, la utilización de las arcillas activadas térmicamente podría ser una excelente solución a esta problemática ya que existe una amplia reserva de materiales que presentan características puzolánicas, encontrándose presente en casi todas las regiones independientemente del grado de desarrollo económico de los mismos (Salazar, Puzolanas, 2009).

1.4- Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario

1.4.1- Arcillas y minerales arcillosos. Generalidades

Las puzolanas naturales en forma de arcillas calcinadas mezcladas con cal han sido utilizadas como material cementante en infinidad de ocasiones.

Los minerales arcillosos son un resultado de la meteorización de las rocas volcánicas con origen ígneo como los feldespatos, formados a bajas temperaturas. Las arcillas en su estado natural poseen una estructura cristalina muy estable, de baja solubilidad química, reduciendo en gran medida la liberación de sílice y alúmina, presentando baja puzolanicidad (Alujas, Fernández, Martirena, & Quintana, 2010).

Debido a la complejidad de las arcillas, no existe un término único que incorpore todas sus características para las diferentes disciplinas relacionadas con su estudio. La literatura sobre arcillas es abundante y compleja, pero escasa y ambigua en el aspecto práctico de su industrialización. Con fines de ajustarse a los objetivos de dicha investigación, se define como arcilla a una asociación de minerales arcillosos cuyos elementos predominantes son el Si, Al y O, de pequeño tamaño de partícula originada por la alteración hidrotermal de rocas

ígneas, y que suelen contener, además, otros minerales asociados (minerales no arcillosos), generalmente como componentes minoritarios. (Rivero, 2016)

Los minerales arcillosos son el producto de la meteorización sobre minerales primariamente ígneos como los feldespatos o formados durante la alteración diagenética a bajas temperaturas. 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 los minerales más comunes en las arcillas, se encuentran presentes la caolinita, las esmectitas (montmorillonita), illita, clorita, palygorskita y sepiolita. (Pérez, 2016)

1.4.2- Activación térmica de arcillas

Cuando la arcilla es sometida a tratamientos térmicos adecuados, se forman en ella compuestos puzolánicos activos, en virtud de las reacciones y las transformaciones en las que, junto a la estructura y constitución mineralógica de partida y a la composición química, juegan importantísimo papel como variables la temperatura y el tiempo de tratamiento. (Alujas, 2010)

En estado natural los minerales arcillosos no pueden ser usados como material puzolánico, ya que poseen estructuras cristalinas estables con baja solubilidad química, lo cual impide la liberación de químicas partícipes en la reacción puzolánica. Esto trae como consecuencia que se les deba variar su estructura cristalina estable mediante procesos de calcinación para poder ser usadas como material puzolánico. La activación térmica o calcinación de arcillas consiste en la eliminación de los grupos hidroxilos (OH^-) de la estructura para introducir un material estructuralmente desordenado, lo que favorece su capacidad de solubilizarse y reaccionar químicamente. Este fenómeno ocurre en un rango de temperatura entre los 450°C y los 950°C , dependiendo del tipo de mineral arcilloso y la presencia de fases acompañantes en la muestra. La temperatura de calcinación a la cual se consigue la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la deshidroxilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que definen, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica (Alujas, 2010).

1.4.3- Metacaolín. Las arcillas caoliníticas de bajo grado como fuente de materiales cementicios suplementarios.

La mayoría de las investigaciones acerca del uso de arcillas calcinadas como materiales puzolánicos parten del estudio de rocas arcillosas con un alto grado de pureza, donde existe el claro predominio de una fase arcillosa, que estipula el desarrollo del carácter puzolánico por activación térmica. El mayor volumen de investigaciones reportadas hasta el momento se centra en los minerales arcillosos de la familia de las caolinitas. (Rodríguez, 2015)

Dentro de las arcillas calcinadas, el metacaolín (MK) es el material puzolánico más trabajado y el único que existe en el mercado como un producto comercial. El MK, es una puzolana de alta reactividad que se obtiene a partir de la calcinación, bajo condiciones controladas, de arcillas caoliníticas de alta pureza, ha manifestado un excelente potencial para mejorar significativamente la resistencia y la durabilidad del cemento (Poon et al., 2001), además es capaz de reaccionar con la portlandita (CH) para formar hidratos suplementarios de silicio y calcio de similar composición y estructura que los obtenidos en el cemento Portland sin adiciones. (Rodríguez, 2015)

El inconveniente del uso de metacaolín se concentra en la necesidad de arcillas puras en mineral caolín como materia prima para su fabricación y los altos costos energéticos asociados a este proceso. Formas viables de disminuir estas desventajas serían el empleo de arcillas de más bajo grado de pureza, unido a un eficiente proceso energético de producción durante su calcinación. (Castillo, 2010).

A diferencia de las puzolanas provenientes de desechos de procesos industriales, las cuales pueden tener una composición variable, el metacaolín se produce bajo condiciones cuidadosamente controladas para refinar su color, remover las impurezas inertes y ajustar el tamaño de grano y así obtener un grado de pureza y actividad puzolánica mucho más elevado.

En Cuba se encuentran reportados cerca de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con reservas colegidas en alrededor de treinta millones de toneladas, distribuidas generalmente en la región occidental y central. De este

volumen, cerca de catorce millones se encuentran concesionados para su explotación a diferentes industrias. Las reservas de arcillas caoliníticas pueden incrementarse ostensiblemente si también se tienen en cuenta otros yacimientos arcillosos donde esta fase mineral está presente en bajas o moderadas cantidades. (Herrada, Trabajo de Diploma, 2015)

El deseado incremento en la demanda de CPO implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y aplicación de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de los países (et.al, 1994). Por tal motivo se hace necesario el fomento de investigaciones que exploren las características químicas, físicas y mineralógicas de las principales fuentes de recursos arcillosos que puedan ser empleados en este tipo de producciones.

1.5- Evaluación de la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas.

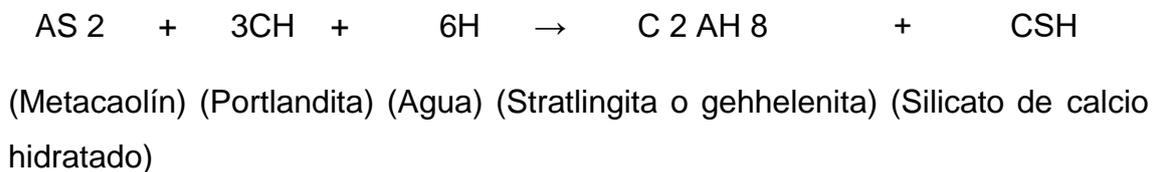
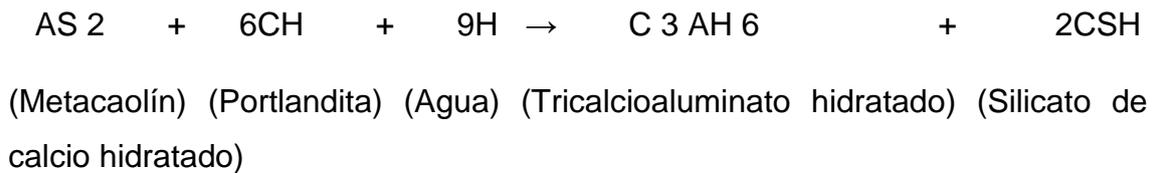
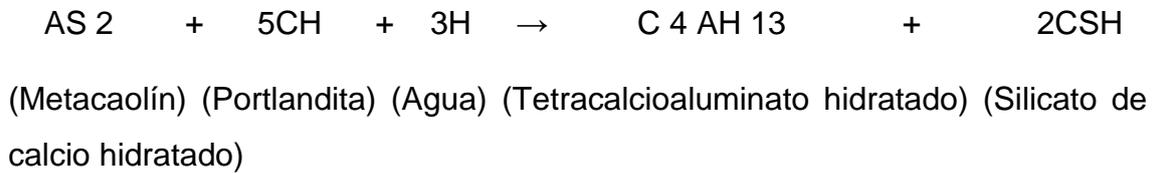
1.5.1- Reacción puzolánica de los MCS. Efectos sobre la hidratación del cemento.

La actividad puzolánica se explica en base a la reacción entre los componentes ácidos de los materiales puzolánicos (sílice, alúmina) con los básicos (cal). La reacción entre éstos ocurre cuando las uniones en dichos materiales son metaestables o lábiles. (Torres, 2009)

Las reacciones puzolánicas, al igual que los procesos de hidratación del cemento, transcurren de acuerdo con las leyes cinéticas de las reacciones heterogéneas en estado sólido, con presencia de fenómenos difusivos y marcada influencia de factores de tipo interno y externo de las puzolanas. (Rodríguez, 2015)

A mayor superficie específica o finura, mayor será la velocidad de reacción cal puzolana y este efecto también se favorece con el incremento de la temperatura, sobre todo a edades tempranas. La reacción principal de cualquier material puzolánico es un ataque a las estructuras de silicatos o aluminosilicatos por parte de iones (OH^-), para así formar productos similares a aquellos formados por la hidratación del cemento Portland (Castillo, 2010; De la Cuevas Toraya, 2001; Diamond; Huang, 2001).

Para los productos de calcinación de las arcillas caoliníticas en particular la reacción puede representarse de manera simplificada tomando como base la reacción puzolánica del metacaolín:



Los productos predominantes de esta reacción son los silicatos de calcio hidratados (CSH), acompañados de las fases ricas en alúmina como la stratlingita (C₂ASH₈) y los hidroaluminatos de calcio (C₃AH₆) (Fernández, 2009). En los cementos modernos, el contenido de sulfatos o carbonatos puede ser relativamente alto, formando preferencialmente ettringita, monosulfatos y carboaluminatos, inhibiendo de esta manera la precipitación de las fases mencionadas.

La formación de los productos de hidratación de la reacción puzolánica permite tamizar la estructura de poros de la matriz cementicia, y aunque de manera general este efecto no se sujeta en una disminución de la porosidad total, sí permite reducir significativamente la porosidad interconectada, principal responsable de los fenómenos de transporte en la matriz cementicia. (Gómez, 2015)

La reacción de los MCS con la portlandita y la incorporación de iones alcalinos en los productos de hidratación permite reducir la presencia de estas especies químicas en la solución de poros y por tanto disminuir la capacidad de formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos, beneficiando así la resistencia al ataque químico.

La presencia de los MCS puede influir particularmente sobre la hidratación de los C_3A , afectando la disponibilidad de iones SO_4^{2-} (ac) en la solución de poros. Los iones SO_4^{2-} (ac) pueden ser parcialmente adsorbidos en la superficie de los MCS, y en presencia de puzolanas con alto contenido de alúmina reactiva, como los productos de calcinación de las arcillas caoliníticas, parte de estos iones reaccionan con puzolana, lo cual puede provocar una sub-sulfatación del sistema si la relación Al_2O_3 / SO_3 no ha sido previamente ajustada para compensar este efecto. (Gómez, 2015)

De forma equivalente a las principales reacciones de hidratación del cemento Portland, las reacciones puzolánicas son exotérmicas, pero como se comprueban 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. De esta forma, la cantidad de calor total almacenado 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 del flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación. (Gómez, 2015)

1.5.2- Cementos de Bajo Carbono (LC3). Producción y empleo.

El cemento de bajo carbono (LC₃) es una formulación novedosa de cemento desarrollada por un equipo técnico del Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales de la Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, CIDEM* y del Instituto Federal de Tecnología de Lausana, Suiza, que permite sustituir una buena parte del clínquer -uno de los componentes más costosos del cemento- por una combinación de arcilla calcinada, conocida como metacaolín, y carbonato de calcio en forma de piedra caliza. (Martirena, 2016)

La fórmula de cemento desarrollada permite triplicar los niveles actuales de sustitución de clínquer que logra la industria de cemento en Cuba (alrededor del 15-18% en el cemento PP-25), para producir un cemento de similar resistencia y una resistencia muy superior a la penetración de agentes como los cloruros, que pueden producir daños en la matriz de hormigón.

La novedad y el potencial del LC₃ residen en el efecto sinérgico de arcillas calcinadas y piedra caliza en términos de resistencia a las proporciones de mezclas específicas (Alujas, (2010), Castillo, (2010), Martirena, (2003), Mena, (2013), Pérez Cabrera, (2013), Scrivener, (2008), Fernández, (2013).

La adición de arcillas calcinadas en los cementos trae como consecuencia un ligero incremento de la resistencia mecánica y además un cambio en las fases que componen al mismo luego de la hidratación. La adición de más de un 5 % provoca que el material interactúe para formar monocarboaluminatos, liberando iones sulfatos los cuales forman ettringita adicional en el sistema (Rossen, 2010). Los aglomerantes base clínquer-arcilla calcinada-caliza-yeso han demostrado propiedades similares al P-35 (Vizcaíno, 2014).

1.5.3- Métodos para la evaluación de la reactividad puzolánica

Para evaluar la actividad puzolánica existen numerosos métodos, que precisan el análisis de factores internos y factores externos de la reacción.

Se han hecho intentos para comparar la puzolanidad y los índices de actividad puzolánica medidos por varios métodos. En la mayoría de los casos, la relación entre los resultados obtenidos en las técnicas químicas y mecánicas han sido pobres, por lo cual, ha sido necesario el uso combinado de varias técnicas para poder comprender los fenómenos de actividad puzolánica.

Los diferentes métodos empleados para la medición de la reactividad de las puzolanas, se han clasificado en métodos directos e indirectos. Los métodos indirectos son aquellas técnicas que detectan los cambios en las propiedades físico – químicas asociados al progreso de la reacción puzolánica, como la contracción química, la calorimetría isotérmica y la determinación de la resistencia mecánica y la porosidad en morteros y hormigones. Los métodos directos están relacionados con la medición directa del grado de reacción puzolánica, fundamentalmente a partir del consumo de portlandita mediante diferentes técnicas instrumentales como el Análisis Termogravimétrico, la Conductimetría y la Difracción de Rayos X. 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. (Hooton, 2010)

Para la caracterización química y mineralógica se utiliza el Análisis Termogravimétrico, la Difracción de rayos-X de Polvos y la Fluorescencia de Rayos-X. Para medir propiedades químico-físicas se usan ensayos de Calorimetría Isotérmica, Distribución de Tamaños de Partículas y Superficie Específica.

La difracción de rayos-X (DRX). Es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite establecer las fases presentes en la muestra, así como caracterizar los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partículas. El principio básico de este método es que cada sustancia cristalina tiene su estructura atómica, característica que difracta rayos-X en un patrón característico, este modelo se registra por el sistema del detector. La DRX es una técnica no destructiva que requiere pequeñas cantidades de muestra y puede ser usada para el análisis de mezclas complejas.

La Fluorescencia de Rayos-X (FRX). Es una técnica analítica no destructiva que presenta una alta precisión y consiste en la 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 presentar un material a rayos-X de longitudes de onda cortas o a rayos gamma, pueden ionizarse los átomos que constituyen el material. Los rayos-X pueden ser suficientemente potentes para expulsar electrones fuertemente atraídos 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 energéticos pasan a ocupar el estado activo de los electrones expulsados. Esta diferencia de energía, o transición, se emite en forma de radiación. El valor de la energía de este fotón 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. (Almenares, 2017)

La Calorimetría Isotérmica. Técnica de análisis térmico que ha ganado creciente importancia en los estudios de la hidratación del CPO, se fundamenta

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, 2005). 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 (Palomo, 2001)

Protocolo R3. Fue desarrollado por un equipo conjunto de investigadores del Laboratorio de Materiales de Construcción del Instituto Federal Suizo de Investigaciones de Lausana, Suiza, y del Centro de Estudios de Química Aplicada de la UCLV “Marta Abreu” de las Villas. Se basa en medir el calor total liberado por la reacción puzolánica en una pasta que simula el entorno químico de la arcilla calcinada en la solución de poros de un sistema mezclado cemento–puzolana, a partir de una mezcla de portlandita, arcilla calcinada y caliza, a la cual se le adicionan también álcalis y sulfatos. El calor liberado durante un período de tiempo determinado es directamente proporcional a la reactividad puzolánica de los productos de calcinación. Los resultados guardan una correlación lineal con los ensayos normalizados de resistencia a la compresión en los sistemas mezclados. Aunque los resultados han sido aplicados y validados para un amplio rango de arcillas calcinadas, la disponibilidad del equipamiento específico para ese ensayo es de difícil acceso y esto limita su posibilidad de aplicación en lugares donde no se cuenta con esta técnica. (Almenares, 2016).

1.6- Análisis de la normativa de cementos en Cuba.

Cuba está formando las bases para producir un cemento con un bajo contenido de clínquer, utilizando arcillas calcinadas como MCS, proceso iniciado en la fábrica de cemento Siguaney, con el objetivo de disminuir el costo de energía y

las emisiones de CO₂, para esto se debe basar principalmente en las normas NC: 527 y NC: 528 de 2013 las cuales establecen la metodología para la determinación de la reactividad puzolánica de los materiales, mediante ensayos de resistencia mecánicas en morteros normalizados. (NC 527 y 528, 2013)

En la NC 528:2013 está incluido el uso de las arcillas calcinadas como puzolanas, determinándolas como puzolanas clase N, a continuación, la definición de dicha NC:

Clase N - Puzolanas naturales calcinadas y sin calcinar que cumplen con los requerimientos aplicables dados aquí para esta clase, tales como, algunas tierras de diatomeas, esquistos opalinos, tobas, cenizas volcánicas o pumíticas, calcinadas o no; varios materiales que requieren calcinación para obtener propiedades satisfactorias, tales como las arcillas y pizarras. (NC 528, 2013)

1.7- Conclusiones parciales del capítulo.

- ❖ El uso de MCS constituye una alternativa factible, económica y medioambientalmente sostenible, para afrontar la gran demanda de materiales de construcción, disminuyendo parcialmente el contenido de clínquer en el aglomerante.
- ❖ El empleo de los productos de calcinación de arcillas, con bajos contenidos de caolinita es la mejor elección para la producción de cemento de bajo carbono en nuestro país.
- ❖ El uso de nuevas alternativas como el empleo de sistemas caliza-arcilla calcinada permite el incremento en los volúmenes de sustitución de clínquer en hasta un 50 %.
- ❖ En Cuba existe un reducido número de investigaciones relacionadas con el estudio de las potencialidades de uso de las arcillas calcinadas como fuente de MSC en la producción de cementos LC₃.

Capítulo II. Caracterización química y mineralógica de las arcillas del yacimiento Neptuno. Evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.

Las características mineralógicas, químicas, estructurales y morfológicas de las arcillas, así como su proceso de calcinación influyen decididamente en el comportamiento puzolánico de los productos de calcinación.

En este capítulo se exponen los procedimientos referidos a la caracterización química y mineralógica de los diferentes materiales arcillosos utilizados como materias primas en esta investigación y a la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de su calcinación a una temperatura de 800°C.

2.1- Generalidades del yacimiento Neptuno

El yacimiento objeto de estudio se ubica en la localidad de Neptuno, provincia Artemisa y se escoge por la cercanía a la fábrica de cemento “Mártires de Artemisa” y por los resultados que ofrecieron estudios previos, los cuales muestran el alto contenido de caolín que presenta la arcilla de dicho yacimiento entre otras propiedades que le permite ser utilizada como material puzolánico una vez activada térmicamente. Se seleccionaron cinco puntos para ser explotados.

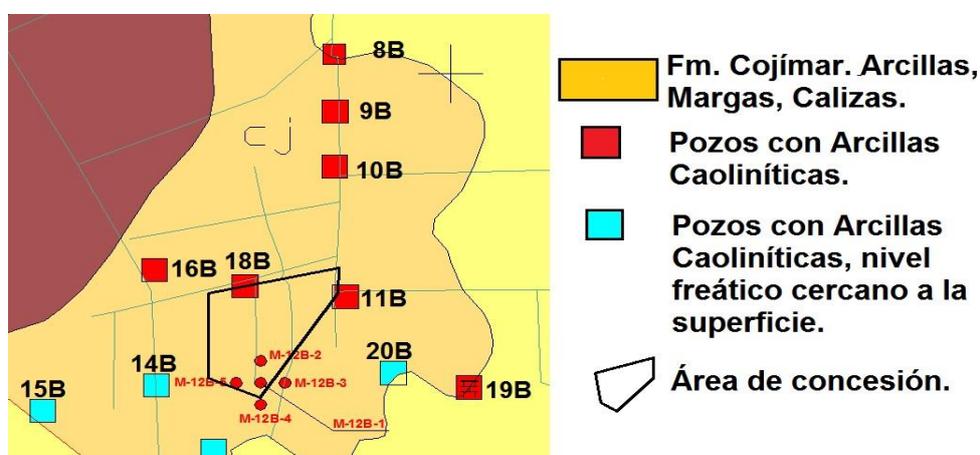


Figura 2.1. Ubicación Geográfica

2.2- Muestreo y caracterización de la materia prima

El depósito de arcillas caoliníticas Neptuno, representa una futura fuente de materia prima para la fabricación del cemento LC3 dada las características siguientes:

- Composición química.
- Cercanía a la planta
- Ubicación geológica.
- Grandes volúmenes de recursos.

En el yacimiento se realizó un muestreo exploratorio, el cual fue supervisado por especialistas de la empresa Geominera del MINEM y de la fábrica de cementos Artemisa. La existencia de datos de muestreo de estudios geológicos realizados, permitió definir los cinco puntos de muestreo, en los cuales se excavó una trinchera para la toma de muestra industrial de 1,0 m de ancho, 4,0 m de largo y 3,0 m de profundidad aproximadamente que es cuando comienza a aparecer el caolín, manifestándose en vetas de color gris claro a blanco, auxiliándose de una retroexcavadora en las zonas identificadas por el geólogo, con un volumen total de 157.5 toneladas. (Martirena A. A., 2016). Luego se realizó un corte superficial perpendicular a la excavación en una de las paredes de la trinchera que queda conformada por la retroexcavadora. Posterior a esto se comenzó a extraer la arcilla con ayuda de un hacha de arriba hasta abajo uniformemente para garantizar que la muestra sea representativa. En este momento se realizó la caracterización visual de la arcilla extraída según la información que ofrezca la misma. La profundidad del corte perpendicular se realizó en función de la cantidad necesaria a extraer en cada trinchera. En la investigación presente se identificaron cinco puntos con alto contenido de arcillas caoliníticas y se extrajeron aproximadamente 20 kg de cada uno.



A

B

C

D

Figura 2.2 Muestreo. A. Extracción de la arcilla. B. corte transversa a la trinchera. C. Extracción de la arcilla con el hacha. D. Inspección visual del geólogo

La determinación de la humedad natural de las muestras se realizó en los laboratorios del Centro de Estudios de Química Aplicada (CEQA) de la UCLV "Marta Abreu". Para ello se utilizaron muestras que fueron extraídas de la pared de cada trinchera y embolsadas de forma independiente en bolsas selladas para evitar que estas perdieran la humedad natural con que se encontraban en el terreno.

2.2- Caracterización del yacimiento Artemisa

En Cuba no existen grandes reservas de arcillas caoliníticas de alta pureza, sin embargo, cuenta con numerosos depósitos con diferentes contenidos de caolinita y otras fases arcillosas que podrían ser aprovechadas para la obtención de puzolanas de alta reactividad (IGP, 2010). Estos depósitos presentan diferentes grados de estudio desde el punto de vista geológico y en la mayoría de los casos no se ha presentado su evaluación como fuente de materia prima.

El yacimiento escogido para este estudio es el depósito de arcillas caoliníticas **Neptuno**, denominada según su composición química como arcillas caoliníticas cuyo contenido de Al_2O_3 oscila entre 20,0% y 30,0%.

2.3- Procesamiento de las muestras

Para la evaluación de la reactividad puzolánica, las muestras del compuesto seleccionadas del yacimiento fueron sometidas a un proceso de activación térmica a través del empleo de la calcinación estacionaria a 800°C en una mufla de laboratorio alemana marca Nabertherm LH30/14. Al extraerse de la mufla las muestras calcinadas se esparcieron sobre una superficie metálica para que alcanzara rápidamente la temperatura ambiente, con el objetivo de lograr un mayor desorden estructural. Previo a la calcinación, el material arcilloso fue secado en una estufa marca Binder a 120 °C durante 24 horas para eliminar la humedad natural y reducirlo a fragmentos no superiores a 5 cm. Posterior a la calcinación, la materia prima fue colocada en un molino de bolas MB-600 y molida hasta alcanzar un 90 % pasado por el tamiz de 90 µm, aproximadamente. (Alujas, 2016). Finalmente se homogenizó el material en una hormigonera para formar el compuesto a utilizar en la investigación, integrado por las arcillas de los puntos 1, 2, 3, 4 y 5.

- El proceso de calcinación de las arcillas se muestra en la figura 2.3

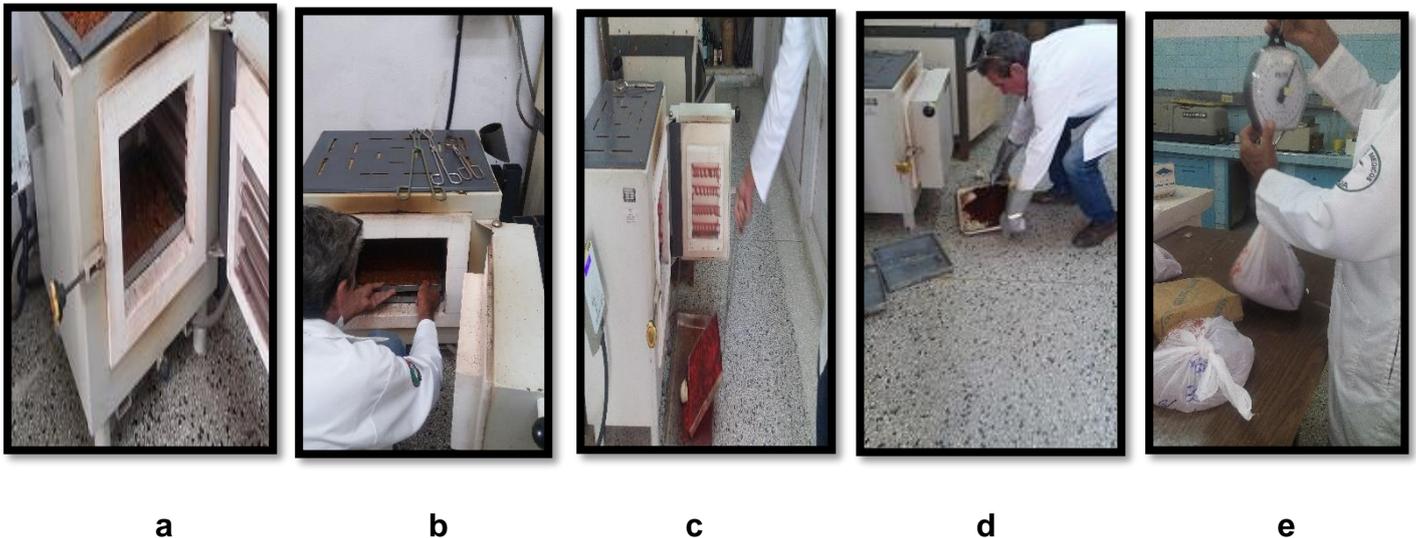


Figura 2.3. Proceso de calcinación de las arcillas. a. Mufla de laboratorio, b. Introducción de la arcilla natural c. Extracción de la arcilla en caliente, d. Enfriamiento del material luego de ser extraído de la mufla, e. Pesaje del material después de la calcinación.

2.3.1 Procedencia de las materias primas utilizadas en la elaboración de las mezclas.

Para dicha investigación se utilizaron como materias primas:

- Arcilla procedente del yacimiento Neptuno en Artemisa,
- Cemento Portland P-35 de la fábrica Cienfuegos SA.
- Caliza procedente de la cantera Nieves Morejón,
- Yeso de Punta Alegre, fue tomado en forma de roca del almacenamiento en la fábrica,
- Arena normalizada, proveniente de la Isla de la Juventud,
- Agua potable.

2.4- Caracterización de los materiales empleados en la investigación.

2.4.1- Arcilla

Tabla 2.1. Caracterización química de la arcilla de yacimiento Neptuno, en Artemisa

No. muestra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	S (%)
M12B-1	41,47	30,03	13,22	0,17	<0,50	<0,10	<0,50
M12B-2	55,13	18,23	17,73	0,12	0,50	0,10	0,50
M12B-3	43,80	25,41	13,48	1,49	0,50	0,10	0,50
M12B-4	54,80	20,77	11,48	0,95	0,50	0,10	0,50
M12B-5	42,67	27,63	15,25	0,18	0,50	0,10	0,50

2.4.2 Cemento P-35

El cemento utilizado fue elaborado en la fábrica de cemento Carlos Marx de Cienfuegos, de acuerdo a la NC 54 205:80 clasificado como cemento Portland P-35.

Tabla 2.2 Composición química del cemento P35 producido

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	RI	PPI	CaO libre
18,88	3,14	5,09	61,07	1,27	3,32	4,09	3,42	1,54

2.4.3 Caliza

La tabla 2.3 muestra los valores más significativos de composición química de la caliza que se utiliza en nuestra investigación, mostrándose en la figura 2.4.

Tabla 2.3. Composición química de la caliza.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaCO ₃
Por ciento %	4,12	1,15	0,64	51,59	1,21	40,92	92



Fig 2.4. Caliza

2.4.4 Yeso

La composición química del yeso, mostrado en la figura 2.5 se presenta a continuación en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Composición química del Yeso

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	PPI	RI
Porcentaje %	5,24	4,7	3,38	30,36	1,96	31,95	21,67	9,07



Fig 2.5. Yeso

2.4.5 Arena normalizada

La arena normalizada que se utilizó, es conforme, ya que cumple con las especificaciones de la NC 54-387:1997.

2.4.6 Agua

El agua que se empleó es conforme, evaluada por la práctica como adecuada para la producción de pastas y morteros, cumpliendo con el apartado 7.7 de la NC 54-2000.

2.4- Diseño experimental de la investigación

Con el diseño experimental de la investigación se logra evaluar las potencialidades de la arcilla procedente del yacimiento Neptuno, en Artemisa, una vez activada térmicamente y además se selecciona la muestra más idónea para ser utilizada como MCS a través de ensayos geológicos y mecánicos (Figura 2.7.)

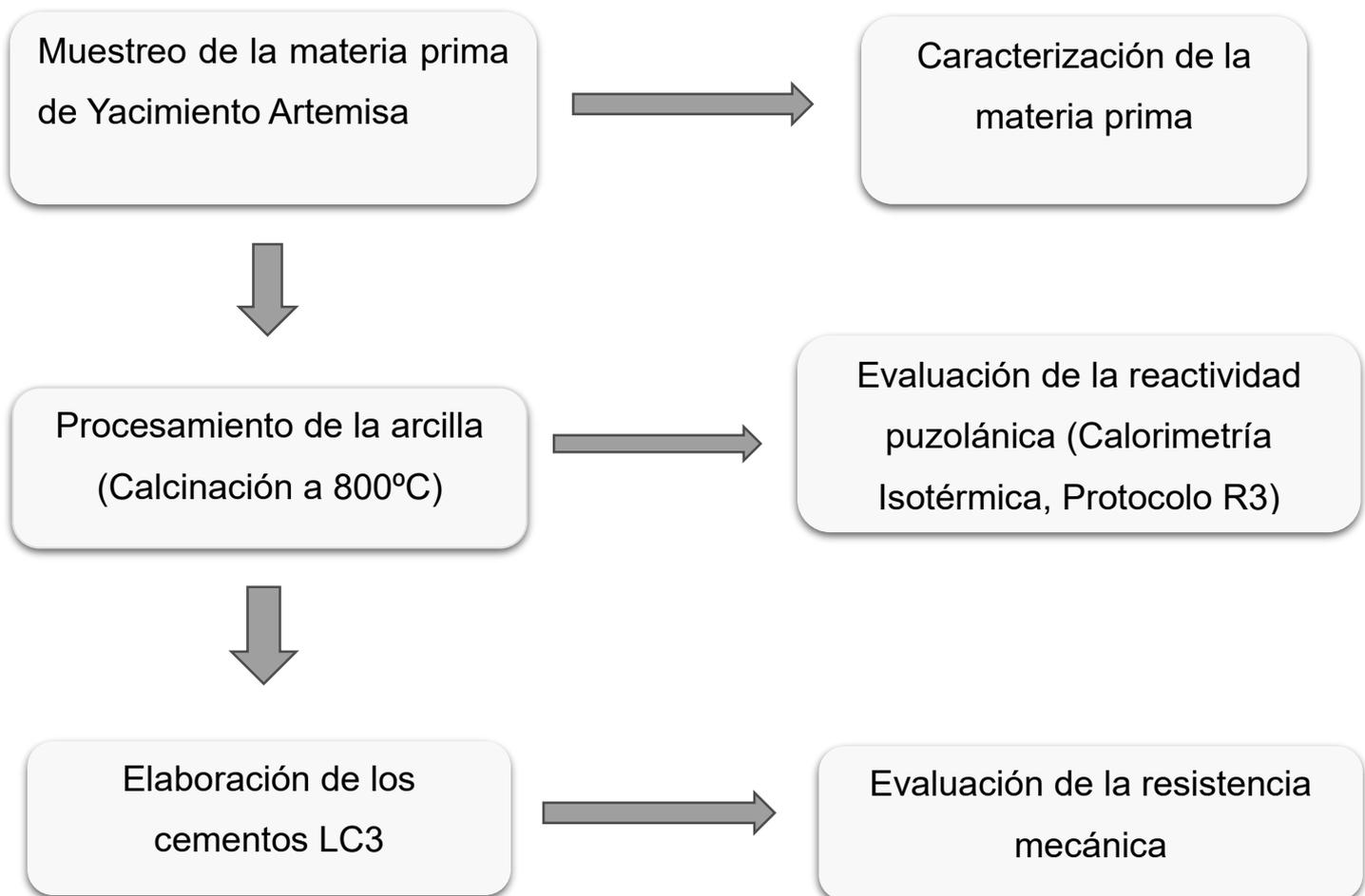


Figura 2.6. Esquema general de trabajo

1. Primeramente, se realiza la extracción de la arcilla del yacimiento Neptuno, en Artemisa.
2. Luego se traslada el material desde Artemisa hasta la Facultad de Construcciones de la Universidad Central, "Martha Abreu de las Villas", en la provincia de Santa Clara.
3. Se realiza la caracterización química.
4. Secado a temperatura ambiente por 24h y por 12h en la estufa.
5. Molienda de las muestras de arcillas parcialmente y formar el compósito objeto de estudio.
6. Calcinar la arcilla a una temperatura específica: 800°C; en el CIAP ubicado en la facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Central "Marta Abreu".
7. Evaluar la reactividad puzolánica a partir del ensayo de calorimetría isotérmica (protocolo R³).
8. Molienda del material en la Geominera del Centro, en la provincia de Santa Clara.
9. Evaluar la resistencia a la compresión a la edad de 28 días.
10. Resultados.

2.6- Ensayos de reactividad puzolánica al producto calcinado

2.6.1- Evaluación de la reactividad puzolánica mediante Calorimetría Isotérmica (Protocolo R 3)

La reactividad puzolánica de la arcilla calcinada es evaluada mediante calorimetría isotérmica aplicando el protocolo experimental; denominado ensayo R3, solubilidad alcalina y resistencia a la compresión en morteros normalizados en sistemas cemento – puzolana, de acuerdo con la norma cubana vigente NC TS 527:2011.

Para la realización de la **Calorimetría Isotérmica** mediante el ensayo R3 se prepararon 5 g de una mezcla sólida con relación másica $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /arcilla calcinada 3:1. Posteriormente se disolvieron 0,126 g de KOH y 0,589 g de K_2SO_4 en 24 g de agua destilada, para garantizar una concentración de álcalis y sulfatos semejante a la de una pasta de cemento con 30 % de sustitución por arcilla calcinada. La pasta fue preparada mezclando ambos componentes a 1300 rpm durante 2 minutos, a una relación agua/sólido igual a 1,2 para asegurar un exceso de agua para la reacción de hidratación y obtener además una adecuada laborabilidad de las pastas. De cada mezcla se colocaron 15 g en frascos de vidrio, que fueron cerrados y posteriormente colocados en un calorímetro isotérmico TAM AIR 3238 de la firma Thermometric. El ensayo se realizó a una temperatura de 40 °C durante 5 días. Se empleó agua destilada como referencia para cada una de las muestras y se tomaron lecturas cada 60 segundos utilizando un ordenador conectado al calorímetro. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa de puzolana e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo. (Almenares, 2017).

- **Utensilios, equipos y materiales**

Utensilios y equipos

- Calorímetro de la firma Thermometric, TamAir con 8 canales de capacidad
- Balanza analítica
- Pipetas
- Espátulas plásticas
- Mezcladora de eje vertical
- Recipientes de calorimetría

Materiales

- Arcilla calcinada
- Hidróxido de potasio
- Hidróxido de calcio

- Sulfato de potasio
- Agua destilada

2.6.2- Evaluación de la reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados.

La resistencia a la compresión de los productos de calcinación a 800 °C se evaluó mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados en los laboratorios de la Facultad de Construcciones. El porcentaje de sustitución de cemento por arcilla calcinada es de un 30%. Se preparó adicionalmente una serie de referencia con un 100% de CP. La preparación de los morteros y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron de acuerdo con las especificaciones de la norma NC 506:2013.

Para las series de los morteros 70-30 se utilizó un cemento P-35 elaborado con clínquer de Cienfuegos con una finura de 10,84% retenido en el tamiz de 90 µm.

La composición química del cemento utilizado se muestra en la Tabla 2.1. Los morteros de cemento Portland P-35 fueron preparados con una relación agua/cemento de 0,5. Sin embargo, para los morteros con LC3, para obtener una fluidez semejante a la de la mezcla control, hubo necesidad de incrementar la cantidad de agua, teniéndose entonces una relación a/aglomerante de 0,76. Los morteros 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± 1 °C. La resistencia a la compresión se evaluó a la edad de 28 días.

Tabla 2.1 Composición química del cemento P35 producido

SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	CaO	MgO	SO₃	RI	PPI	CaO libre
18,88	3,14	5,09	61,07	1,27	3,32	4,09	3,42	1,54

• Utensilios, equipos y materiales

Utensilios y equipos:

- Máquina de ensayos (compresión y flexión)
- Amasadora planetaria
- Moldes de 40mmx40mmx160mm
- Compactadora (Mesa de sacudidas)
- Espátula cronometrada
- Probeta milimetrada

Materiales:

- Cemento
- Arena normalizada (Cuatro fracciones diferentes)
- Agua
- Arcilla objeto de estudio

Laboratorio:

T = 25±2°C; HR superior a 50%

2.5.3- Procedimiento

1. Preparación del mortero (1:3:0,5), (450±2 g de cemento, 1350±5 g de arena y 225±1 g de agua).
 - a) Verter el agua en el recipiente y añadir el cemento.
 - b) Mezclar a V lenta y a los 30'' añadir la arena en los siguientes 30''. Pasar a V rápida por 30''
 - c) Parar la amasadora durante 1'30''. En los primeros 15'' retirar mortero adherido con espátula.
 - d) Continuar el amasado a V rápida durante 60''.

2.5.4- Moldeo de las Probetas

Para realizar este ensayo, se emplean especímenes elaborados en forma de probetas cúbicas de 40 mmx40 mmx160 mm. Para la confección de las probetas, primeramente, fue necesario comprobar que los moldes estuviesen totalmente limpios para luego ser engrasados. Seguidamente se comienza a verter el material (mortero normalizado), primero se vierte una capa y se rasa con una espátula hasta que quede lo más uniforme posible, luego se vierte una segunda capa y se vuelve a realizar el mismo procedimiento. Luego se tapan los moldes con el material dentro y se dejan en reposo durante 24 horas y después de transcurrido este tiempo, se desencofran las probetas y se marcan para luego ser sumergidas en agua con un pH constante durante el tiempo al que se quiere evaluar la resistencia del mortero (en este caso a los 28 días). Pasada la edad para la que se quiere la resistencia a compresión, se extrae la probeta del tanque de curado, se seca superficialmente, y finalmente se rompen en la máquina, aumentando la carga centrada hasta alcanzar la rotura y se obtiene el resultado final de resistencia a compresión.

Lo antes expuesto se evidencia a continuación en la figura 2.10.



Figura 2.10. Elaboración de las probetas utilizadas para los ensayos de resistencia a compresión.

2.5- Conclusiones parciales del capítulo.

- Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y la evaluación de la actividad puzolánica de las muestras se sustentan en una base sólida que contribuye a la obtención de resultados confiables en la investigación.
- Las características geotecnológicas del depósito analizado resalta el potencial para su empleo como material puzolánico, que no ha sido utilizado con ningún fin práctico.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer la posibilidad de empleo de las arcillas del yacimiento Neptuno como fuente de material cementicio suplementario.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1- Generalidades

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de los ensayos realizados al cemento producido a escala de laboratorio. Para esto se realiza el ensayo de Calorimetría Isotérmica mediante el método establecido en el denominado Protocolo R³, así como la determinación de la resistencia a compresión. Los resultados obtenidos de los ensayos de resistencia a la compresión se procesaron estadísticamente a través del paquete Excel.

3.2- Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas objeto de estudio.

3.2.1 Calorimetría Isotérmica (Protocolo R3).

La curva de calor total acumulado normalizado a la masa de puzolana se muestra en la Figura 3.1

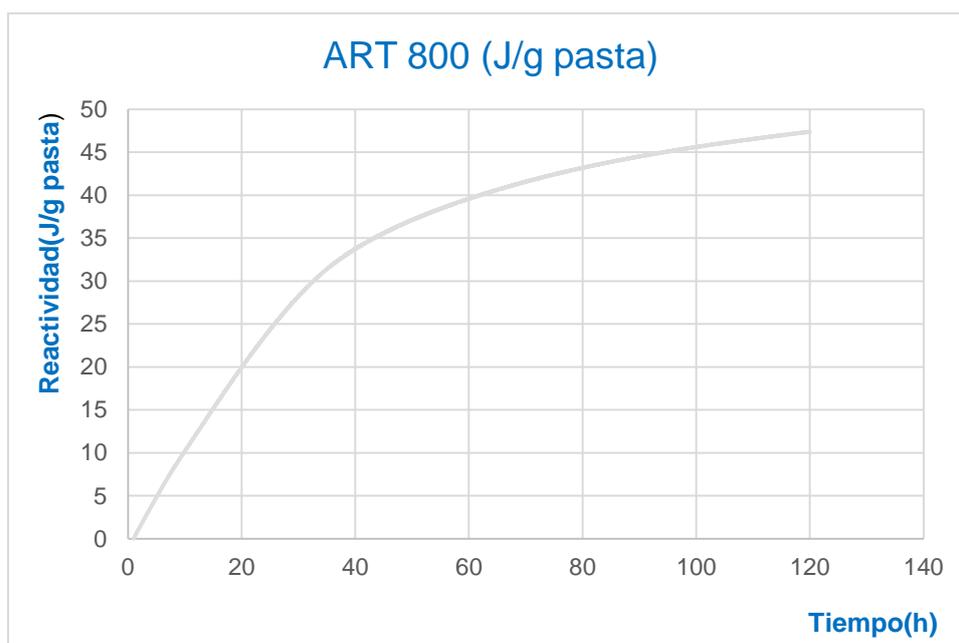


Figura 3.1 Curva de calor total acumulado

Debido a que la reacción puzolánica es una reacción exotérmica, el calor total acumulado está directamente relacionado con la cantidad de productos de hidratación que se generan, por lo que un incremento en el calor acumulado indica una mayor formación de productos de hidratación y por tanto una mayor reactividad puzolánica.

De manera general se puede apreciar que la muestra estudiada, calcinada a una temperatura de 800°C, tuvo una menor reactividad puzolánica que la muestra de arcilla calcinada a 750°C del compósito 1 de este mismo yacimiento, evaluada en trabajos paralelos al presente.

Esta disminución de la reactividad del material al calcinar la materia prima a 800°C puede estar asociada a la presencia de calcita y también a la disminución de la superficie específica producto de la calcinación. Otro factor que puede haber influido en la disminución de la actividad puzolánica a 800°C es la recristalización del material, lo cual le resta reactividad química. La reactividad puzolánica de los productos de calcinación se corresponde con el contenido de minerales arcillosos en las materias primas.

3.2.2- Comportamiento físico-mecánico en morteros estandarizados.

3.2.3- Determinación del índice de actividad puzolánica

Para la determinación de la resistencia a compresión primeramente se determina el índice de actividad puzolánica al cemento P-35 y a la arcilla calcinada.

Para la mezcla de control se utilizaron las siguientes cantidades:

- 450 g de cemento P-35 de la fábrica Cienfuegos SA
 - 1350 g de arena normalizada
 - X ml de agua requerida para una fluidez de 100 mm – 115 mm en la mesa de sacudidas.
- Para esta mezcla se obtiene una fluidez de 10,5 mm, con 225 ml de agua.

Para la mezcla de prueba se reemplaza el 30 % del volumen absoluto del cemento usado en la mezcla de control por el mismo volumen absoluto de la muestra de ensayo.

Mezcla de prueba:

- Cemento Portland P – 35: $292,5 \pm 2$ g
- Puzolana en prueba (arcilla calcinada): $157,5 \times$ densidad de la puzolana/densidad del cemento en g de la muestra
- Arena normalizada: $1\ 350 \pm 5$ g
- Y ml de agua requeridos para obtener la fluidez de 100 mm – 115 mm

Para la determinación de la mezcla de prueba se calcula primeramente la densidad al cemento P-35 y a la arcilla objeto de estudio. Para esto se utiliza la NC 523-2015 (cemento hidráulico — método de ensayo —determinación de la densidad).

Procedimiento de cálculo.

1. Llenar el frasco con el líquido hasta un punto entre las marcas de 0 mL a 1 mL en el segmento delgado que tiene en la parte inferior.
2. Registrar la primera lectura después de que el frasco ha sido sumergido en el baño de agua.
3. Pesar alrededor de 64 g de cemento Portland con la aproximación de 0,05 g e introducirlo en el frasco en pequeños incrementos a la misma temperatura del líquido. Evitar salpicar y ver si el cemento no se adhiere al interior del frasco por encima del líquido. Se puede usar un vibrador para acelerar la introducción del cemento dentro del frasco y prever que se pegue al cuello.
4. Después que todo el cemento ha sido introducido colocar la tapa en el frasco y rodarlo en una posición inclinada, o dándole vueltas con delicadeza en un círculo horizontal, de modo tal que se liberen las burbujas de aire que puedan quedar ocluidas. Si una cantidad de cemento adecuada ha sido añadida, el nivel del líquido estará en su posición final después de las primeras líneas de la graduación superior.
5. Tomar la lectura final después que el frasco ha sido sumergido en el baño de agua.

6. Sumergir el frasco en un baño de agua a temperatura constante para evitar una variación mayor que 0,2 °C durante el período de tiempo transcurrido entre la primera y la última lectura.

Cálculos.

- La diferencia entre las lecturas inicial y final representa el volumen de líquido desplazado por la masa del cemento usado en el ensayo.

Densidad (ρ)

$$\rho [\text{Mg/m}^3] = \rho [\text{g/cm}^3] = \text{masa del cemento (g)} / \text{volumen desplazado (cm}^3\text{)}$$

Para el cemento P-35 se obtiene una densidad de 3,10 g/cm³ y para la arcilla calcinada 2,74 g/cm³

Ya calculada la densidad se obtiene la siguiente mezcla de prueba:

- Cemento Portland P – 35: 292,5 ± 2 g
- Puzolana en prueba (arcilla calcinada): 155,12g
- Arena normalizada: 1 350 ± 5 g
- Y ml de agua requeridos para obtener la fluidez de 100 mm – 115 mm

Para esta mezcla se obtiene 285 ml de agua con la misma fluidez de 10,8 mm

Los resultados del comportamiento de los morteros con sustituciones de un 30% (en volumen) de cemento Portland P-35 por los productos de calcinación a una temperatura de 800°C, en el ensayo de resistencia a compresión, se muestra en la Figura 3.2. Se utilizaron como valores de referencia los resultados de la serie con 100% de CPO (P 35).

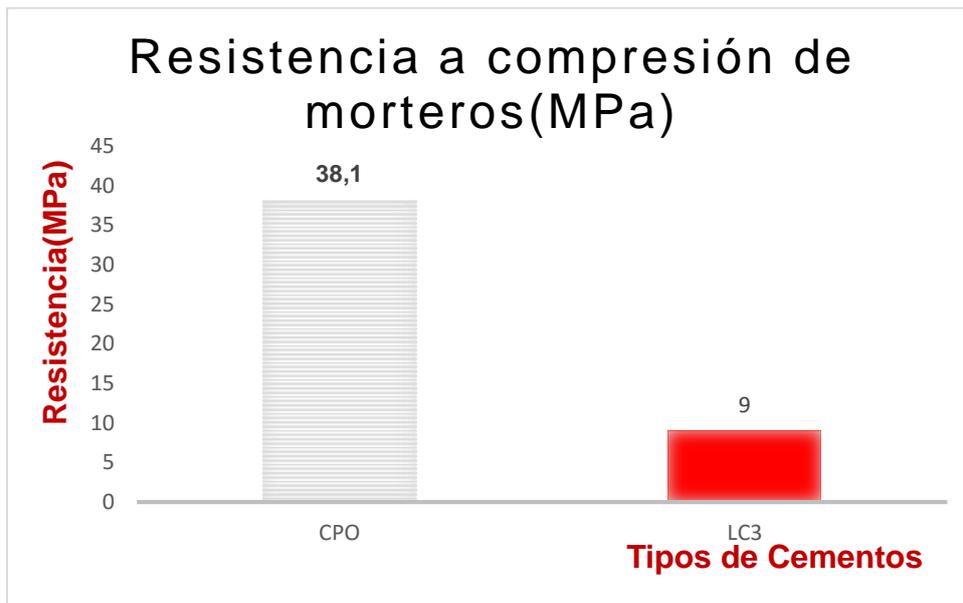


Figura 3.2 Resistencia a la compresión de los morteros con 30% de sustitución de CPO por arcillas calcinadas.

El mejor resultado de resistencia mecánica a los 28 días fue del cemento P-35 ya que alcanzó una resistencia de 38 MPa, mientras que el cemento objeto de estudio LC3 obtenido, tuvo una resistencia de solo 9 MPa.

Debe destacarse el hecho de que al realizarse las mezclas de mortero con el cemento fabricado, se pudo apreciar que el mismo posee una mayor demanda de agua, por lo que fue necesario modificar la relación a/c para lograr una consistencia apropiada para su conformación y compactación. La relación agua cemento real empleada fue de 0,76, lo cual es otra de las causas probables de los bajos resultados de resistencia obtenidos.

3.3- Conclusiones parciales del capítulo.

- Los resultados del ensayo de calorimetría isotérmica realizado al producto de calcinación de la muestra compósito obtenida del depósito Neptuno (protocolo R3) son indicadores de una buena reactividad puzolánica,

dados los valores de desprendimiento de calor obtenidos. No obstante, no se corresponden con los resultados de resistencia a compresión obtenidos en el ensayo de índice de actividad puzolánica con cemento.

- Al realizarse las mezclas con el cemento fabricado se pudo apreciar que el mismo posee una mayor demanda de agua, por lo que hubo que modificar la relación a/c para lograr una consistencia apropiada para su conformación y compactación.
- El compósito objeto de estudio, de arcilla calcinada a 800°C, tuvo una menor reactividad puzolánica, evaluada mediante calorimetría isotérmica, que el compósito de arcilla calcinada a 750°C del mismo yacimiento, estudiada en otros trabajos.

Conclusiones generales

- Según el estudio realizado, se puede concluir que las características geotecnológicas del depósito Neptuno resalta por su potencial para

su posible empleo como material puzolánico (una vez calcinado), que no ha sido utilizado con ningún fin práctico.

- Según los resultados del ensayo de calorimetría isotérmica (protocolo R3), las arcillas del yacimiento Neptuno, en Artemisa, muestran una actividad que dan perspectivas de utilización para la producción de LC³, aunque debe complementarse el estudio con ensayos de índice de actividad puzolánica, mejorándose la finura de molido.
- Para las arcillas del yacimiento Neptuno, en Artemisa, se recomienda una temperatura de calcinación 750°C, ya que a esta temperatura se obtuvo un mayor valor de reactividad puzolánica que para la arcilla calcinada a 800 °C.

Recomendaciones

- ♦ Se recomienda repetir los ensayos de índice de actividad puzolánica con cemento Portland, dados los bajos resultados obtenidos. Incrementar la

cantidad de réplicas en el ensayo para tener mayor confiabilidad en los resultados.

- ♦ Efectuar una molienda que permita la obtención de un cemento con una mayor finura y repetir los ensayos de índice de actividad puzolánica con cemento Portland, de manera tal que se tengan resultados más realistas del comportamiento del MCS.
- ♦ Profundizar en los estudios económicos y ambientales de la producción de cemento de bajo carbono, sobre la base de considerar otros escenarios indicadores, asociados a la manufactura de cemento.
- ♦ Extender el estudio realizado a otros yacimientos que presenten potencialidades para su empleo como fuente de materiales puzolánicos.

Bibliografía

RESTREPO GUTIÉRREZ, J. C., RESTREPO BAENA, O. J., & TOBÓN, J. I. (13 de MAYO de 2006). EFECTOS DE LA ADICIÓN DE METACAOLÍN EN EL CEMENTO PORTLAND. MEDELLIN, COLOMBIA.

(NC), O. N. (2013). *NC TS: 527*. LA HABANA.

(NC), O. N. (2013). *NC TS:528*. LA HABANA.

Almenares, R. S. (2017). Tesis Doctorado. *POTENCIALIDADES DE ARCILLAS CAOLINÍTIICAS CUBANAS PARA SER EMPLEADAS COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA EN LA OBTENCIÓN DE MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS*. santa clara, villa clara, Cuba.

Alujas, A., Fernández, R., Martirena, J. F., & Quintana, R. (2010). Empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas térmicamente como una alternativa para el reemplazo parcial de cemento Pórtland. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*.

Ambroise. (1994). *Cementos*.

Andrés, I. L. (2014). TESIS DOCTORADO. *CEMENTO DE BAJO CARBONO A PARTIR DEL SISTEMA CEMENTICIO TERNARIO CLÍNQUER – ARCILLA CALCINADA -CALIZA*. SANTA CLARA, VILLA CLARA, CUBA.

Cabrera, Á. F. (23 de febrero de 2017). Cemento de bajo carbono gana espacio en el mundo. *Granma*, págs. 2,3.

Cementos. (s.f.). Obtenido de www.google.com: www.google.com

Contreras, Y. A. (2015). TRABAJO DE DIPLOMA. *Cementos de bajo carbono LC3 producidos en condiciones de pequeña escala*. SANTA CLARA, VILLA CLARA, CUBA.

Estopiñales, A. R. (2016). *Proyecto de norma cubana para la utilización de arcillas calcinadas como material cementicio suplementario basadas en la modificación de las NC 527:2013 y NC 528:2013*. Santa Clara.

Gómez, Y. M. (2015). *Fabricación y evaluación del comportamiento de cementos de bajo carbono con clínquer de Siguaney y arcilla calcinada de Pontezuela a nivel semi-industrial*. . Santa Clara.

Herrada, I. M. (2015). Trabajo de Diploma. *Evaluación de yacimientos arcillosos cubanos como fuente de materia prima para la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer*. Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

- Hooton. (2011). MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS. *MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS*.
- Ing.), J. F. (2017). LC 3 : de chocolate y Ron. *NOTA DE PRENSA*.
- Macphee, D. E. (2010). *Proyectos y apuntes teórico-prácticos de Ingeniería Civil. Puzolanas*.
Obtenido de Proyectos y apuntes teórico-prácticos de Ingeniería Civil. Puzolanas:
www.google.com.
- Martínez, A. R. (noviembre de 2014). Estudio del sector cementero a nivel mundial y nacional, con particularización de una empresa cementera situada en la Comunidad Valenciana. *Estudio del sector cementero a nivel mundial y y nacional, con particularización de una empresa cementera situada en la Comunidad Valenciana*. Valencia, España.
- Martirena, A. A. (2016). *PRESENTACIÓN A COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN No. 22 "CEMENTO Y CAL". INFORMACION COMPLEMENTARIA REFERENTE AL ESTUDIO DE YACIMIENTOS ARCILLOSOS CUBANOS*. SANTA CLARA.
- Martirena, F. (21 de Febrero de 2017). *EcoSur*. Obtenido de EcoSur: <http://www.ecosur.com>
- Palomo, A. a. (2001). *FUNDAMENTOS DE QUÍMICA. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA. CALORIMETRIA*.
- Pérez, A. V. (2016). Trabajo de Diploma. *Evaluación de depósitos arcillosos en la región central de Cuba como fuente de materias primas para la obtención de puzolanas de alta reactividad*. SANTA CLARA, CUBA.
- Reyes, M. C. (2017). *POTENCIALIDADES DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS CUBANAS PARA SER EMPLEADAS COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA EN LA OBTENCIÓN DE MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS*. SANTA CLARA.
- Rodríguez, L. M. (2015). Trabajo de diploma. *Formulación de cementos de bajo carbono con sustituciones del 60 y 75 por ciento de clínquer por adiciones de caliza- arcilla calcinada en la planta de cemento de Siguaney*. Santa Clara, Villa Clara, Cuba.
- Salazar, A. (2002). Puzolanas.
- Salazar, A. (2009). *Puzolanas*. Cuba.
- TIRONI, A. (2013). Trabajo de Tesis Doctoral. *MATERIALES CEMENTICIOS DE BAJA ENERGÍA. ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ARCILLAS, RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD PUZOLÁNICA*. CUBA.

Torres, D. V. (2009). *Evaluación de la actividad puzolánica de productos de calcinación de una arcilla cubana en sistemas Ca(OH)₂-puzolana*. Santa Clara.

Vizcaíno. (2014). *Arcillas Calcinadas*.

Anexos

Anexo 1. Data del ensayo de Resistencia

Cementos	Prob.	Flexión(KN)	Lectura(KN)	Compresión(KN)	Resistencia
CP P-35	1	22,56	58,2	36,375	38,083
			57,8	36,125	
	2	21,625	62	38,75	
			64,2	40,125	

	3	22,44	61,2	38,25	
			62,2	38,875	
LC3	1	6,5	17,4	10,875	9
			15	9,375	
	2	3,875	11	6,875	
			13,6	8,5	
	3	8	13,2	8,25	
			16,2	10,125	

Anexo 2. Requerimientos para el empleo de las arcillas como puzolanas según la norma ASTM C595 –2016 Standard Specification for Blended Hydraulic Cements

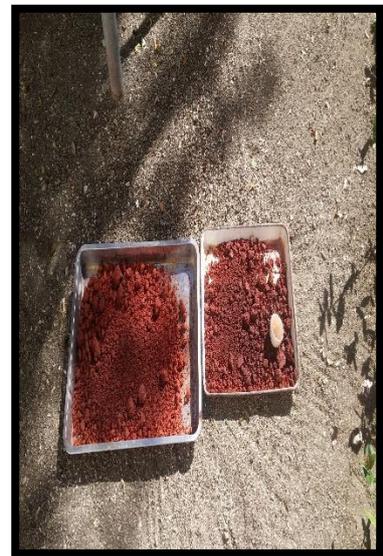
Pozzolan and Slag, as applicable	Applicable Test Method
Fineness; Amount retained when wet-sieved on 45- μ m(No. 325) sieve, max, %	20.0
Alkali reactivity of pozzolan for use in Types IP(<15); IT(P<15) and IP(<15)-A;IT(P<15)-A cements, six tests,	0.05

mortar bar expansion at 91 days, max, %	
Activity index with portland cement, at 28 days, min, %	75
Loss on ignition of pozzolan, max, % C311 Natural pozzolan	10.0
Fly ash	6.0
Silica fume	6.0

Anexo 3. Toma de muestras en el yacimiento Neptuno, en Artemisa



Anexo 4. Proceso de calcinación de las arcillas



Anexo 5. Fotos del ensayo de Calorimetría Isotérmica

