

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



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

## TRABAJO DE DIPLOMA

REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS PRODUCTOS DE CALCINACIÓN DE  
LAS ARCILLAS DEL DEPÓSITO YAGUAJAY

**Autora:** Karina Duverger Escobar

**Tutor:** Lic. Adrián Alujas Díaz, Dr. C.T., Prof. Aux. (UCLV)

Ing. Luis Alberto Pérez García, Prof. Aux. (ISMMM)

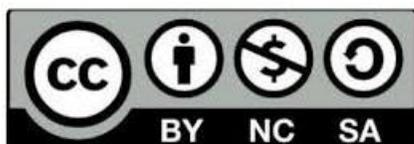
2018

Santa Clara  
Copyright©UCLV

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

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

**Atribución- No Comercial- Compartir Igual**



Para cualquier información contacte con:

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

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

*[...] toda ciencia empieza en la imaginación, y  
no hay sabio sin el arte de imaginar, [...]*

*José Martí.*

A mi mamá, a mi papá y a Celita, por su amor y su  
paciencia, por su apoyo incondicional,  
por estar siempre presentes.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia.

A Adrián, por su excelente guía, su dedicación, sus conocimientos y consejos, que han contribuido a mi formación.

A Neibys y Fabelo, por encaminarme y preocuparse por mis pasos en mi formación. Por su siempre familiaridad y confianza. Por su perenne disposición.

A Martirena, por su apoyo incondicional.

A Mollineda, por su amistad y ayuda sin límites durante el proceso de calcinación.

A Luis Alberto, un agradecimiento especial por su gran ayuda y apoyo.

A Betty, Jorgito, Esthercita, Rosi, Teresa, Amanda y Alain, por acompañarme siempre en las alegrías y preocupaciones que esta tarea implica.

A Linne, Surey y Arcial, por su desinteresada ayuda.

A mis profesores, por contribuir a mi formación.

A todos, de todo corazón,

**Muchas Gracias!!!**

## Resumen

En el presente trabajo evalúa la influencia de la temperatura de calcinación y la composición mineralógica en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas del depósito Yaguajay. Las materias primas fueron caracterizadas mediante ATG, DRX y análisis petrográfico. La reactividad puzolánica de los productos de calcinación se evaluó mediante resistencia mecánica en morteros (NC95:2011, NC506:2013, NC-TS527:2013, NC-TS528:2013) y su influencia en la cinética de hidratación mediante calorimetría isotérmica en pastas con un 30 % de sustitución de cemento Pórtland por arcilla calcinada. Los distintos tipos tecnológicos identificados presentan cuarzo, calcita, goethita y caolinita como principales fases. El contenido de minerales del grupo de la caolinita oscila entre un 40 % (Tipos A y B) y un 50 % (Tipo C). Los contenidos de calcita son inferiores al 5 %; excepto en la capa B, con un 20 %. Para todos los tipos tecnológicos la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación es fuertemente influenciada por la temperatura, alcanzándose la mejor reactividad a 800 °C. Otros factores que pueden afectar negativamente la reactividad puzolánica son altos contenidos de calcita (Tipo B) y alto grado de contacto entre la calcita y la caolinita (Tipo C). Para una explotación sustentable del yacimiento, se recomienda que la muestra compósito destinada a la producción industrial tenga una composición aproximada de 37,5 % Tipo A, 25 % Tipo B y 37,5 % Tipo C.

## **Abstract**

In this research, the influence of calcination temperature and mineralogical composition on the pozzolanic reactivity of calcination products obtained from Yaguajay clay deposit is assessed. The samples were characterized by ATG, DRX and petrography. The pozzolanic reactivity of calcination products was evaluated by compressive strength (NC95:2011, NC506:2013, NC-TS527:2013, NC-TS528:2013) and its influence in the hydrate kinetics by isothermal calorimetry in pastes with 30 % of cement substitution for calcined clay. All identified technological types present quartz, calcite, goethite and kaolinite like main mineral phases. The kaolin contents oscillate among 40 % (Types A and B) and 50 % (Type C). The calcite contents are lower than 5 %; except in the layer B, with 20 %. The pozzolanic reactivity of the calcination products of all the technological types is strongly influenced by the activation temperature, being reached the best reactivity at 800 °C. Other factors that could affect negatively the pozzolanic reactivity are high calcite contents (Type B) and high contact degree between the calcite and the kaolinite (Type C). For a sustainable exploitation of the deposit, it is recommended that the composite dedicated to the industrial production has an approximate composition of 37,5 % Type A, 25 % Type B and 37,5 % Type C.

## Índice

Glosario .....	X
Introducción .....	1
<b>CAPÍTULO 1: ARCILLAS CALCINADAS COMO FUENTE DE MATERIALES PUZOLÁNICOS .....</b>	<b>6</b>
1.1.El cemento Pórtland. Importancia e impacto ambiental.....	6
1.2.Materiales Cementicios Suplementarios. Puzolanas.....	9
1.2.1.Hidratación del cemento.....	12
1.2.2.Efecto de la adición de puzolanas al cemento .....	14
1.3.Arcillas como fuente de puzolanas.....	18
1.3.1.Génesis de los minerales arcillosos .....	19
1.3.2.Composición química, física y mineralógica de las arcillas.....	21
1.3.3.Las arcillas calcinadas como MCS .....	23
1.4.Activación térmica .....	24
1.4.1.Comportamiento térmico de los minerales arcillosos y minerales no arcillosos asociados .....	26
1.4.2.Factores que afectan la reactividad de los productos de calcinación .....	27
1.5.Evaluación de la reactividad puzolánica.....	29
1.5.1.Propiedades mecánicas .....	30
1.5.2.Calorimetría isotérmica.....	31
1.6.Situación actual de la producción de cemento en Cuba. Perspectivas .....	32
1.7 Conclusiones parciales del capítulo .....	35
<b>CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
2.1. Características del depósito arcilloso de Yaguajay .....	36
2.2. Muestreo de las materias primas .....	39
2.3. Procesamiento de las muestras .....	41
2.4. Caracterización de las muestras .....	41
2.5. Ensayos de reactividad puzolánica .....	43
2.5.1. Resistencia mecánica.....	43
2.5.2. Calorimetría isotérmica.....	43

<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS DEL YACIMIENTO YAGUAJAY</b> .....	45
<b>3.1. Caracterización mineralógica de las materias primas</b> .....	45
<b>3.2. Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación.</b> .....	51
<b>3.3. Evaluación del efecto de las arcillas sobre la cinética de hidratación del cemento Pórtland</b> .....	54
<b>3.4. Criterio de selección de mezcla</b> .....	58
<b>CONCLUSIONES</b> .....	61
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	62
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	63
<b>ANEXOS</b> .....	69

## Glosario

### NOTACIÓN SIMPLIFICADA PARA REFERIR COMPUESTOS DEL CEMENTO

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alúmina
S	$\text{SiO}_2$	Sílice
C	$\text{CaO}$	Óxido de calcio o cal libre
\$	$\text{SO}_3$	Trióxido de azufre
H	$\text{H}_2\text{O}$	Agua

### ABREVIATURAS PARA FASES ANHIDRAS E HIDRATADAS

$\text{C}_3\text{S}$	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Silicato tricálcico
$\text{C}_2\text{S}$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Silicato dicálcico
$\text{C}_4\text{AF}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferrita
$\text{C}_3\text{A}$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico
$\text{C}\$\text{H}_2$	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de calcio dihidratado (Yeso)
CC	$\text{CaCO}_3$	Carbonato de calcio
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio o Portlandita
CSH	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Silicato de calcio hidratado
CASH	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Silicatoaluminato de calcio hidratado

### Fase AFt

$3\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\$. \text{H}_32$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Sulfoaluminato tricálcico hidratado o etringita
---	---	---

### Fases AFm

$3\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\$. \text{H}_{12}$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Monosulfoaluminato tricálcico hidratado
	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$	Hemicarboaluminato hidratado
$3\text{C}_3\text{A}\cdot \text{C}\cdot \text{H}_{11}$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Monocarboaluminato hidratado
$\text{C}_2\text{ASH}_8$	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Strätlingita (gehlenita hidratada)

## **Introducción**

El cemento Pórtland (CP) se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor volumen de producción a nivel mundial. En comparación con otros materiales de la construcción, los costos energéticos y de emisiones de gases de efecto invernadero por unidad de masa del CP son muy bajos. Sin embargo, por sus altos volúmenes de producción, su obtención está asociada a un alto consumo energético y a grandes volúmenes de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a escala global, fundamentalmente durante la producción del clínquer, factores que influyen de forma negativa en sus costos y sostenibilidad ambiental (Martirena, 2009), (Alujas, 2010). Por lo tanto, sus demostradas ventajas como material de construcción y su necesaria demanda para el desarrollo socioeconómico contrastan con un negativo impacto medioambiental, en un momento en que el cuidado del entorno y la eficiencia en la utilización de los recursos energéticos deben estar entre las principales prioridades de la humanidad (Alujas, 2010).

Entre las alternativas más empleadas como solución a este problema está la utilización de adiciones de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) al cemento Pórtland, con lo cual se mantienen o incrementan las propiedades físico – mecánicas y la durabilidad de los productos finales (Sabir B.B., 2001), (Alujas, 2010). Al mismo tiempo, se alcanza una disminución de los costos de producción y de la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera por la sustitución parcial de clínquer en el aglomerante (Habert, 2009), (Martirena, 2009), (Apolinaire, 2015). Entre la amplia variedad de MCS que pueden ser empleados para reemplazar parte del clínquer en el aglomerante, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente (Alujas, 2010), especialmente de los minerales arcillosos del

grupo de la caolinita, por la alta reactividad puzolánica de sus productos de calcinación y sus relativamente bajas temperaturas de activación (He et al., 1995), (Fernandez et al., 2011).

Los yacimientos de arcillas caoliníticas de alta pureza son relativamente escasos y son utilizados principalmente por la industria del papel y la cerámica, que representan cerca del 70 % de la demanda actual (USGS, 2016). Existen también depósitos con contenidos moderados o relativamente altos de minerales del grupo de la caolinita, pero no pueden ser empleados en estas industrias debido a que los niveles de tolerancia hacia la presencia de fases ricas en hierro y metales alcalinos y alcalinotérreos son muy bajos y el tratamiento de las arcillas caoliníticas para eliminar estas impurezas es técnicamente complejo y costoso (Murray, 2000), (Murray, 2002). Sin embargo, aunque este tipo de depósitos arcillosos está reconocido como una de las fuentes de MCS más abundantes a escala global (Harvey and Legaly, 2006), ha sido poco estudiado como alternativa para la producción a escala industrial de MCS (Habert et al., 2009).

La localización de Cuba en un área climática que favorece la formación de arcillas caoliníticas como resultado de los procesos de intemperismo y meteorización, y la presencia documentada de depósitos de arcillas caoliníticas de génesis hidrotermal y redepositados, permite inferir que las arcillas caoliníticas deben de ser relativamente abundantes en el país (Almenares, 2017). En investigaciones realizadas en años recientes se han demostrado las potencialidades de arcillas con contenidos de caolinita de solo un 40% para la obtención de MCS de alta reactividad (Fernández, 2009), (Alujas, 2010), (Castillo, 2010). Sin embargo, la sustitución del clínquer por este material puzolánico es efectiva hasta valores no superiores a un 30 %, lo cual en muchos casos no es una opción económicamente viable teniendo en cuenta los costos de la calcinación (Scrivener, 2014). A partir del empleo de una mezcla de

arcilla caolinítica calcinada y caliza en proporción 2:1 (Antoni et al., 2012), (Antoni, 2013) puede lograrse elevar el grado de sustitución de clínquer en el aglomerante hasta un 50 %. El cemento obtenido tiene un comportamiento físico mecánico similar al cemento P – 35 y superior durabilidad, viabilizando el objetivo de producir un aglomerante con menor contenido de clínquer que el CP, pero de similares prestaciones y a un costo de producción ligeramente inferior (Vizcaíno, 2014), (Vizcaíno et al., 2015).

En la prueba de producción industrial de un cemento ternario de base clínquer – arcilla calcinada – caliza, que tuvo como escenario la Fábrica de Cemento Siguaney en el 2013, se alcanzaron resultados satisfactorios con el cemento obtenido (Vizcaíno et al., 2015). Sin embargo, el depósito arcilloso utilizado en esta prueba (Pontezuela; Camagüey) no es factible su utilización a escala industrial debido a que es relativamente pequeño, ubicado muy lejos de la fábrica de cemento, y está parcialmente concesionado a la industria de refractarios. Tomando estos resultados como base, a partir del 2015 se comenzó la ejecución de un proyecto conjunto entre el MINEM, el MICONS y el MES para localizar los yacimientos de arcillas caoliníticas relativamente cercanos a la Fábrica de Cemento Siguaney que cumplieran con los parámetros requeridos para una explotación a escala industrial en condiciones técnica y económicamente viables.

Sobre la base de los resultados obtenidos, se identificó, evaluó y seleccionó el depósito arcilloso de Yaguajay, con presencia documentada de minerales arcillosos del grupo de la caolinita en contenidos no inferiores al 40 %, con reservas que garantizan su explotación a escala industrial por no menos de 20 años y ubicado relativamente a 60 km por carretera de la Fábrica de Cemento Siguaney. Sin embargo, la estructura del yacimiento de Yaguajay no es homogénea debido a los procesos que le dieron origen y se divide en capas intercaladas,

agrupadas en tres tipos tecnológicos, que presentan contenidos variables de caolinita, óxidos de hierro y calcita, mineral este último que puede afectar negativamente la reactividad puzolánica del producto final. Por estas razones necesita conocer cómo responde cada tipo tecnológico a las condiciones de calcinación, para así poder trabajar con condiciones óptimas de calcinación y obtener la máxima reactividad puzolánica de los productos de calcinación.

En consecuencia, se plantea el siguiente **problema científico**: ¿Cómo influye la temperatura de calcinación en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas del depósito Yaguajay en función de su composición mineralógica?

Para dar solución al problema planteado se proponen los siguientes objetivos:

**Objetivo general:**

Determinar la influencia de la temperatura de activación térmica en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas del depósito Yaguajay, en función de su composición mineralógica.

**Objetivos específicos:**

- Caracterizar mineralógicamente los diferentes tipos tecnológicos del depósito arcilloso Yaguajay.
- Determinar la influencia de la temperatura de activación térmica en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas del depósito arcilloso Yaguajay.

La **actualidad de la investigación** se centra en su estrecho vínculo con la política estratégica trazada por el Ministerio de la Construcción de Cuba para el estudio y evaluación de materias primas nacionales como fuente de MCS para la reducción del contenido de clínquer en los cementos, como una forma de satisfacer la alta demanda y favorecer el ahorro de recursos

económicos y energéticos. El desarrollo de tecnologías y materiales para la construcción y la vivienda está incluido dentro de las áreas temáticas de la investigación científica definidas como estratégicas por el Ministerio de Educación Superior en Cuba. Desarrollar procesos y tecnologías autóctonas que garanticen una utilización adecuada de las materias primas, materiales y recursos naturales del país, potenciar el uso de materiales que contribuyan a mitigar los efectos del cambio climático y a promover un desarrollo económico menos intensivo en carbono, además de fortalecer el desarrollo de la industria de materiales para la construcción constituyen ejes y sectores estratégicos definidos en el Plan Nacional de Desarrollo Económico y Social hasta el 2030.

Como principales **aportes prácticos** de esta investigación se destaca que el estudio realizado permite elevar el grado de conocimiento sobre el depósito arcilloso Yaguajay, actualmente en vías de concesión a la Fábrica de Cemento Siguaney para su explotación como fuente de materias primas para la obtención de cementos de altas prestaciones, con un bajo impacto ambiental. Además, con los resultados de este trabajo se provee a la Fábrica de Cementos Siguaney de elementos relativos al comportamiento de cada uno de los tipos tecnológicos que componen el depósito arcilloso objeto de estudio, de forma que se puedan trazar estrategias de explotación y calcinación para obtener la máxima reactividad puzolánica de los productos de calcinación.

**CAPÍTULO 1: ARCILLAS CALCINADAS COMO FUENTE DE MATERIALES  
PUZOLÁNICOS**

## **CAPÍTULO 1: ARCILLAS CALCINADAS COMO FUENTE DE MATERIALES PUZOLÁNICOS**

### **1.1. El cemento Pórtland. Importancia e impacto ambiental**

La producción de cemento Pórtland (CP), crece continuamente, y se tiene con frecuencia como un indicador en el desarrollo de un país debido a que su producción está estrechamente relacionada con la actividad constructiva; y con la actividad económica en general (Hendriks et al., 1998), (Tironi, 2013). La aplicación más importante del cemento está vinculada a la fabricación del hormigón, el segundo material más usado por el hombre, después del agua. Se estima que por cada habitante del planeta se producen como promedio 3 toneladas de hormigón cada año (Aylard and Hawson, 2002), lo cual representa el 57 % de todas las producciones de origen antropogénico, excluyendo los combustibles fósiles y los flujos de desechos (Purnell, 2013).

Al igual que otros productos hechos por el hombre, la fabricación de CP, lleva asociada una huella ecológica inherente a sus procesos de obtención. La mayor contribución se debe a la generación de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), asociado a la descarbonatación de las materias primas utilizadas en el proceso de fabricación del cemento y el uso de combustibles fósiles como fuentes de energía directa e indirecta (Vizcaíno, 2014).

Se estima que la producción de CP es responsable de cerca del 7 % de las emisiones de  $CO_2$  a nivel global y es la tercera mayor industria consumidora de energía (WBCSD/IEA/CSI, 2018), lo cual influye negativamente en sus costos y sostenibilidad ambiental (Martirena, 2003). Sin embargo, debido a que las materias primas para su producción son geológicamente extensas y abundantes (Tironi et al., 2012), (USGS, 2015), (USGS, 2016), y a su relativo

bajo costo de producción y versatilidad, no se visualiza en el futuro cercano el remplazo del CP por ningún otro material en volúmenes significativos (Vizcaíno, 2014).

La producción de CP se ha incrementado considerablemente en los países en vías de desarrollo (Martirena, 2003), (Guerra, 2013), lo cual tiene su fundamento en el crecimiento de estas “economías emergentes”, las que necesitan construir la infraestructura de base para la industrialización y urbanización en sus países (Vizcaíno, 2014).

Ante las preocupaciones existentes con respecto al cambio climático, diversos países y corporaciones reconocen la necesidad de implementar políticas que contribuyan a mitigar el impacto ambiental y crear un modelo sostenible para la producción de cemento (Vizcaíno, 2014); pues se espera que el hormigón, y por ende el CP, permanezcan como los materiales de construcción más usados en el mundo. La tendencia en los aglomerantes será hacia la disminución del contenido de clínquer y el aumento en el uso de combustibles alternativos en su fabricación, para poder cumplir con normas y estándares medioambientales cada vez más rigurosos. Esto permitirá, además, la elaboración de hormigones con mayor durabilidad y no simplemente más resistentes (Alujas, 2010).

La reducción del factor clínquer en el cemento a través del empleo de MCS es una de las alternativas más prometedoras, para su desarrollo a corto y a mediano plazo, entre las definidas por la industria del cemento para lograr la sostenibilidad ecológica y medioambiental en su producción, según se observa en la Tabla 1.1.

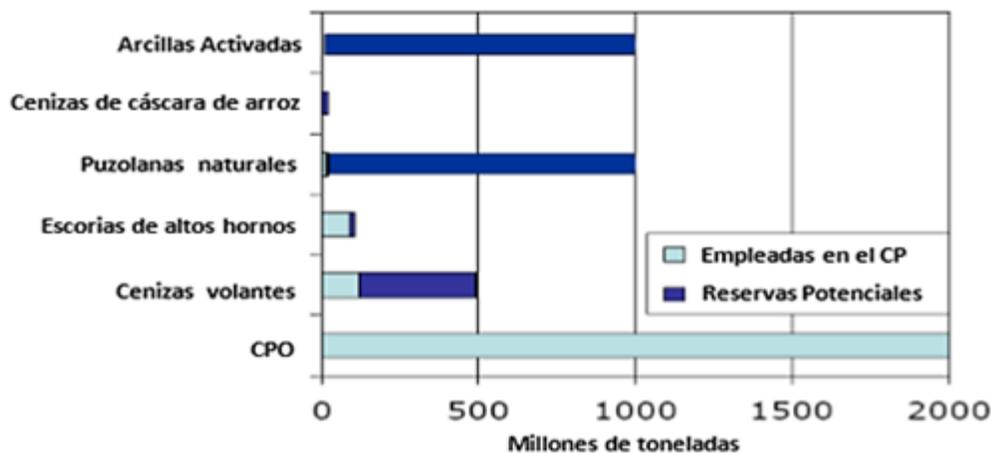
En la actualidad, la mayor parte del volumen de MCS empleados a escala global en la sustitución del clínquer, lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes, las escorias de altos hornos, y el humo de sílice (Ambroise et al., 1994). Mientras

tanto, otras abundantes reservas de materiales puzolánicos permanecen prácticamente inexploradas, como se muestra en la Figura 1.1.

**Tabla 1.1** Acciones para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la producción de cemento (WBCSD/IEA, 2009), (WBCSD, 2015).

Acciones de mitigación	Ahorro de energía	Reducción de emisiones de CO <sub>2</sub>	Producción de cemento	Inversiones necesarias
Eficiencia energética y térmica	+++	++	+++	+++
Uso de combustibles alternativos	+	+++	+	++
Captura y almacenaje de CO <sub>2</sub>	-	+++	+	+++
Sustitución de clínquer	++	+++	++	+

Impacto: + bajo; ++ medio; +++ alto; - negativo



**Figura 1.1** Empleo de materiales puzolánicos en la sustitución parcial del CP (Scrivener, 2007).

En la antesala de un mercado donde los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados para ser empleados con mayor intensidad en la fabricación de CP, las reservas y los potenciales de producción de los productos tradicionalmente empleados no podrán suplir su creciente demanda. En este contexto, existe un marcado interés en el uso de las arcillas activadas térmicamente por constituir una potencial reserva natural de materiales

puzolánicos, con amplia disponibilidad en casi todas las regiones, independientemente del grado de desarrollo económico (Souza and Dal Molin, 2005).

## **1.2. Materiales Cementicios Suplementarios. Puzolanas**

A partir de la segunda mitad del siglo XX, la sustitución parcial del clínquer en el cemento Pórtland por materiales naturales o artificiales adquirió una renovada atención enfocada principalmente a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes del proceso de obtención del clínquer, principal componente del CP (Snellings et al., 2012). La definición de MCS abarca un gran número de materiales, que poseen grandes diferencias respecto a su origen, composición química y mineralógica y características morfológicas (Almenares, 2017). De manera general, comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico o puzolánico. Los aglomerantes hidráulicos son aquellos que pueden endurecerse en contacto con agua, formando productos cementicios en una reacción de hidratación (Snellings, 2011); mientras que la *American Standard Testing Materials* (ASTM), define a las puzolanas como materiales silíceos o aluminosos que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con hidróxido de calcio,  $Ca(OH)_2$ , a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes (Vizcayno et al., 2010), (Alujas, 2010), (Almenares, 2017). Según esta norma, las puzolanas se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo a su origen: las puzolanas naturales como materiales de origen volcánico, o sedimentarios de origen animal o vegetal, y las puzolanas artificiales que son materiales tratados o subproductos de fabricación industrial (Guerra, 2013), (Apolinaire, 2015). Según las especificaciones de la ASTM C618-03 para cenizas volantes y puzolanas naturales o artificiales y su empleo en hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de

los óxidos de silicio (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe) expresados como porcentaje en masa, sea superior al 70 %. Este requerimiento es seguido por otras especificaciones de las propiedades físicas que deben presentar los morteros con sustitución puzolánica (Snellings et al., 2012), (Apolinaire, 2015); pues los criterios de composición química son insuficientes para la determinación del potencial carácter puzolánico de un material dado; es preciso también tener en cuenta sus características estructurales y morfológicas (Alujas, 2010).

Las cenizas y tobas volcánicas, pumitas o piedra pómez y tierras diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales (ACI, 2000), (Snellings, 2011), (Ramezaniapour, 2014). Entre las puzolanas artificiales más comunes se incluyen los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes (PFA), subproducto sólido que se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbón (Barnett and Torres, 2010); las escorias granuladas de alto horno (GBFS), para las cuales su disponibilidad y localización dependen de los volúmenes de producción de hierro y de la existencia de industrias metalúrgicas generadoras a nivel local o regional (Almenares, 2017); y el humo de sílice (SF), que es un subproducto de la producción de silicio o ferrosilicio (Khan and Siddique, 2011). 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 (Martirena et al., 1998), (Papadakis and Tsimas, 2002), (Toledo Filho et al., 2007).

En Cuba, particularmente, no se produce energía a partir de carbón a gran escala y los volúmenes de subproductos industriales como las GBFS, PFA y SF, son prácticamente despreciables en comparación con los volúmenes de producción de clínquer, por lo que, estos

materiales no deben ser considerados en nuestro país como una fuente alternativa de MCS (Almenares, 2017).

La distribución geográfica y calidad de las puzolanas naturales (tobas volcánicas, vítreas y zeolitizadas, y las pumitas o piedra pómez) comúnmente empleadas en la producción de cemento también varían considerablemente, y su demanda en otros campos e industrias distintas a las del cemento también afecta su disponibilidad. En Cuba existe una amplia disponibilidad de estos materiales, fundamentalmente tobas con un alto grado de repolitización, pero debe señalarse que el desempeño físico – mecánico de los cementos con estas adiciones a edades tempranas es generalmente bajo, aunque se pueden alcanzar mayores prestaciones si la finura se incrementa (South and Hinczak, 2001), (Rosell, 2007), (Almenares, 2017).

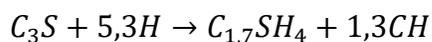
El metacaolín producido a partir de la calcinación de arcillas con alto contenido de caolinita y bajo niveles de impurezas, ha constituido otra de las alternativas valoradas como MCS a escala industrial, con prestaciones similares o superiores a las del humo de sílice, las cenizas volantes y la mayoría de las puzolanas naturales (Ambroise et al., 1992), (Siddique and Klaus, 2009), (Juenger and Siddique, 2015). Sin embargo, su uso a gran escala se ve limitado por la baja disponibilidad de yacimientos de alta pureza y la competencia con industrias ya establecidas durante muchos años como la cerámica y el papel (Murray, 2000), (Murray, 2002), (Harvey and Legaly, 2006). Estos aspectos también se aplican al caso de nuestro país. Investigaciones recientes han demostrado que los productos de calcinación de las arcillas, con contenidos de caolinita no inferiores al 40 %, como sustituyentes parciales del clínquer es una alternativa viable para obtener un material reactivo similar al metacaolín comercial (Almenares, 2017). Sin embargo, los volúmenes de sustitución del clínquer por la arcilla

calcinada utilizada no deben superar el 30 %, debido a que establece una competencia entre la generación de Portlandita por parte del clínquer y su consumo en la reacción puzolánica de la arcilla calcinada (ECRA and CSI, 2017), (WBCSD/IEA/CSI, 2018).

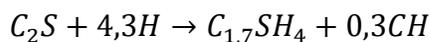
Las reservas globales de las arcillas caoliníticas son consideradas prácticamente ilimitadas comparadas con los volúmenes de producción global de cemento (WBCSD/IEA/CSI, 2018) y son especialmente abundantes en las zonas tropicales y subtropicales donde se concentra la demanda de materiales cementicios (Almenares, 2017). Se considera que los cementos con sustituciones de arcilla calcinada y caliza representen un 27 % de la producción mundial de cemento para el 2050 (WBCSD/IEA/CSI, 2018).

### 1.2.1. Hidratación del cemento

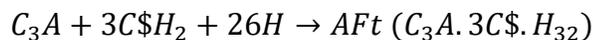
Al poner en contacto el cemento Pórtland con agua ocurren reacciones químicas responsables del endurecimiento, denominadas reacciones de hidratación, y los compuestos obtenidos son los llamados productos de hidratación (Alujas, 2010). La hidratación del  $C_3S$  impuro, también llamado alita, conduce a la formación de  $Ca(OH)_2$ , también denominado Portlandita (CH), y de silicatos de calcio hidratados con una estructura amorfa y de estequiometría variable, que son denotados de manera genérica como CSH (Taylor, 1990).



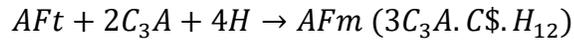
El  $C_2S$  o belita reacciona de manera similar al  $C_3S$  para formar también CSH y CH.



En presencia de agua y yeso, las fases aluminato del CP ( $C_3A$ ) reaccionan para formar etringita, la más importante fase AFt.



Cuando el sulfato es agotado, la reacción entre el  $C_3A$  y las fases AFt en presencia de agua generan fases del tipo AFm (monosulfoluminatos de calcio).



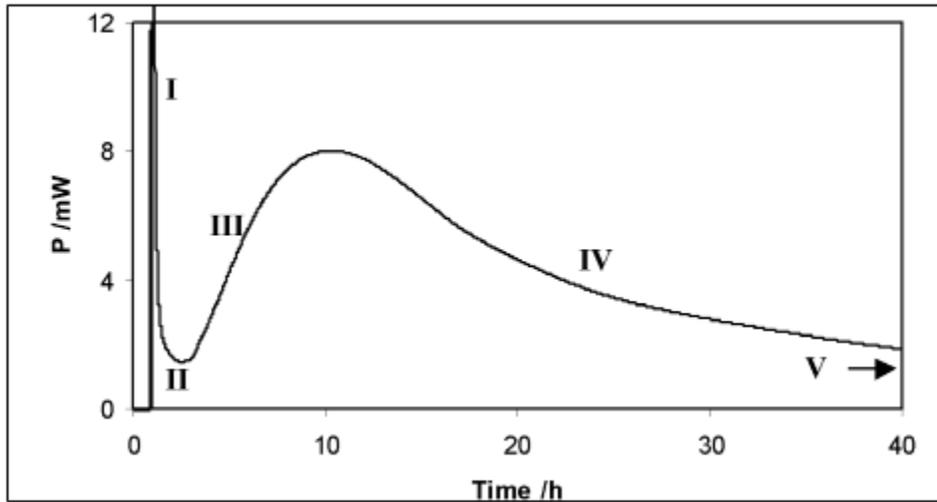
Numerosos tipos de fases AFm pueden ocurrir cuando los iones que estas contienen son liberados a la solución de poros de la pasta hidratada, y son clasificados en dependencia del anión que contienen ( $C_4AH_x$ ,  $C_4AC_{0,5}H_x$ ,  $C_4ACH_x$ ,  $C_4A\$H_x$  y  $C_4ASH_x$ ) (Taylor, 1990). La fase ferrita ( $C_4AF$ ) reacciona de manera similar al  $C_3A$ , pero más lentamente, con la formación de hidratos donde el  $Fe^{3+}$  se encuentra sustituyendo parcialmente al  $Al^{3+}$  en la estructura. Las ecuaciones de reacción planteadas han sido idealizadas, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución en dependencia de la solución de poros, impiden asignarles una estequiometría fija (Alujas, 2010).

Es importante resaltar también el carácter exotérmico de estas reacciones (Alujas, 2010) y, por tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del CP y el calor de hidratación, lo cual permite estudiar la cinética de hidratación utilizando la calorimetría isotérmica como herramienta experimental. De esta forma se puede obtener una curva calorimétrica representativa de este proceso, el cual se puede dividir en varias etapas (figura 1.2), (Mostafa and Brown, 2005) para su mejor análisis:

- I. Rápido proceso inicial.
- II. Período de inducción.
- III. Período de aceleración. Ocurren las reacciones de hidratación de alita, formándose como producto principal CSH.

IV. Período de desaceleración. Cuando se está en presencia de MCS se forman las fases AFt (etringita) y AFm (monosulfoaluminatos)

V. Reacciones a largo plazo.



**Figura 1.2** Curva calorimétrica representativa del proceso de hidratación del CP (Alujas, 2016).

Cuando el cemento se mezcla con MCS, la presencia de estos puede afectar todas las etapas de la reacción de hidratación del clínquer (Snellings et al., 2012); debido tanto a sus propiedades como a las proporciones de la mezcla.

### 1.2.2. Efecto de la adición de puzolanas al cemento

La heterogeneidad de la familia de los materiales puzolánicos y los complicados procesos que ocurren durante la hidratación del cemento no permiten definir un mecanismo exacto para describir la reacción puzolánica entre los componentes activos de la puzolana y el hidróxido de calcio o Portlandita, en presencia de agua (Hewlett et al., 2004), (Apolinaire, 2015).

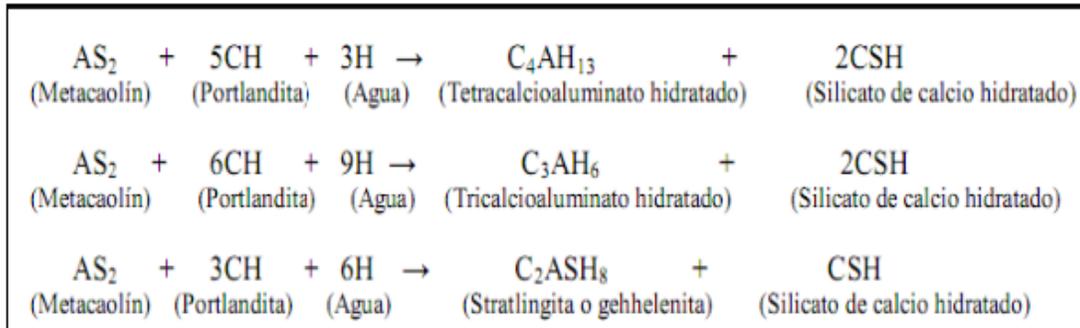
De manera general, la reacción puzolánica es una reacción ácido-base en su concepción más general. El ataque químico de los iones  $OH^-$  que provienen de la disolución del  $Ca(OH)_2$  y

de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CP (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 los iones potasio y sodio ( $K^+$  y  $Na^+$ , respectivamente) 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 CP, son los responsables de la mejora en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1990), (Alujas, 2010).

Para el caso particular de las arcillas calcinadas, tres reacciones químicas pueden ser planteadas de forma hipotética para describir la interacción entre el  $Ca(OH)_2$  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), (Alujas, 2010).

Los productos predominantes de esta reacción son los silicatos de calcio hidratados (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 interstratificadas, la presencia de  $C_2ASH_8$  (stratlingita) y  $C_3AH_6$  ha sido también detectada (Taylor, 1990), (Fernández, 2009), (Alujas, 2010). En los cementos modernos, el contenido de sulfatos o carbonatos puede ser relativamente alto formando preferencialmente etringita,

monosulfoaluminatos y carboaluminatos, inhibiendo de esta manera la precipitación de las fases mencionadas (Matschei and Glasser, 2010), (Apolinaire, 2015).



**Figura 1.3** Ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín (Apolinaire, 2015).

Entonces el resultado del remplazo parcial de un determinado porcentaje de clínquer por un material puzolánico puede ser descrito como la combinación lineal de varios efectos físicos y químicos (Zhang et al., 2000) (Paya et al., 2001), (Guerra, 2013).

Dentro de los efectos físicos, el efecto de dilución implica, para una misma relación  $V_{H_2O} / V_{Aglomerante}$ , un mayor espacio para la formación y crecimiento de las fases hidratadas y un aumento de la relación  $V_{H_2O} / V_{CP}$ , lo cual favorece además la reacción de hidratación (Alujas, 2010). Otro de los efectos físicos es el aumento de la compacidad por efecto *filler* y la nucleación heterogénea por el aporte de las puzolanas de una superficie adicional que favorece la nucleación y crecimiento a edades tempranas de los productos de hidratación del CP. Estos efectos no dependen de la reactividad química de la adición mineral, sino de la cantidad de superficie disponible y del porcentaje de sustitución (Frias et al., 2000), (Cyr et al., 2006), (Dopico et al., 2008), (Guerra, 2013). 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), (Alujas, 2010).

El efecto químico fundamental está dado por la reactividad puzolánica de la adición mineral (Alujas, 2010), (Guerra, 2013), (Apolinaire, 2015); pues las puzolanas pueden reaccionar con parte de la CH presente en la pasta de cemento hidratada, densificando la microestructura de la pasta y refinando la estructura de poros, con la disminución de la permeabilidad y el aumento de la resistencia mecánica. 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 (Frias et al., 2000), (Kadri El-H. et al., 2008), (Guerra, 2013). 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 CP por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad. Sin embargo, 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 CP, si se quiere mantener una laborabilidad constante de la mezcla (Alujas, 2010), (Apolinaire, 2015). 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, 2009), (Alujas, 2010).

### **1.3. Arcillas como fuente de puzolanas**

El empleo de las puzolanas naturales en forma de arcillas calcinadas mezcladas con cal se remonta hasta las civilizaciones romanas y griegas, cuyo testimonio material es prueba de sus reconocidas propiedades de resistencia y durabilidad (Mielenz, 1983) (Malinowski, 1979) (Vizcaíno, 2014).

De manera general, las arcillas constituyen una numerosa familia de minerales que pertenecen al grupo de los silicatos, junto a diversas impurezas en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables. Desde el punto de vista químico son aluminosilicatos hidratados de hierro, magnesio, metales alcalinos y otros cationes, cuyas propiedades físico – químicas derivan de su composición y de su particular estructura interna en forma de capas (Sagar Naya and Singh, 2007). En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y ancho formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas.

La distribución granulométrica y su tamaño de grano muy fino, considerada en la mayor parte de la bibliografía de 2  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ , juega un importante papel en algunas de sus propiedades, como la capacidad para formar suspensiones coloidales y manifestar un comportamiento plástico cuando son mezcladas con agua, hasta su endurecimiento luego de ser secadas (Ruan and Ward, 2002). Es su particular estructura en forma de láminas, los principales minerales y los compuestos acompañantes, así como su gran área específica, lo que define su comportamiento y reactividad (Alujas, 2010).

### **1.3.1. Génesis de los minerales arcillosos**

Los minerales arcillosos formados en distintos ambientes bajo determinadas condiciones de temperatura y presión pueden exhibir diferentes propiedades (Almenares, 2017). Por lo tanto, sus características y comportamiento son dependientes de su origen.

Los depósitos de arcillas se pueden clasificar de forma general en primarios y secundarios. Los primarios son formados in situ, producto de la descomposición de la roca madre como resultado de la meteorización o la alteración hidrotermal. Los secundarios son los formados a partir del transporte y la deposición de sedimentos, para formar los depósitos comúnmente denominados sedimentarios. La formación de los minerales arcillosos está directamente asociada a los minerales preexistentes constituyentes de las rocas (Galán, 2006).

Los mecanismos de formación de los minerales arcillosos están relacionados con la hidrólisis de los minerales primarios, el transporte de los elementos químicos y la precipitación de las fases secundarias, que pueden ser arcillosas o no. Los ambientes geológicos para la formación de los minerales arcillosos son generalmente divididos en cuatro grupos: meteorización, sedimentación, diagénesis y metamorfismo de bajo grado, y alteración hidrotermal (Meunier, 2005), (Galán, 2006), los cuales se relacionan a continuación:

- **Ambientes de meteorización**

La formación de arcillas por meteorización se asocia a cortezas de intemperismo desarrolladas sobre las más diversas rocas. La meteorización ocurre con frecuencia en la superficie de las rocas. Esto involucra desagregación física y descomposición química. La composición química de la roca intemperizada y la relación agua / roca son los factores principales que determinan el tipo de mineral arcilloso formado, mientras que la temperatura y el tiempo influyen la velocidad de los procesos químicos (Velde, 1992), (Foley, 1999).

De esta manera, la distribución de los minerales arcillosos está estrechamente vinculada a las condiciones climáticas que han actuado en el área de interés, porque estas determinan la intensidad de la meteorización (Millot, 1979). En condiciones climáticas tropicales, subtropicales y ecuatoriales húmedas, como las que predominan en Cuba, se favorece la presencia de minerales del grupo de la caolinita, y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio son los principales componentes minerales no arcillosos de estos perfiles de meteorización (Dixon and Schulze, 2002), (Bergaya and Lagaly, 2006). En las áreas de mayor intensidad de precipitaciones se favorece la formación de caolinita, mientras que en los períodos de ligeras lluvias e intensa evaporación favorece la cristalización de las esmectitas (Righi and Meunier, 1995) (Velde and Meunier, 2008).

- Ambientes de sedimentación

Los minerales arcillosos presentes en sedimentos o rocas sedimentarias pueden ser detríticos o autógenos. Las arcillas detríticas son heredadas de otros ambientes de formación y los autógenos son formados in situ, lo cual puede suceder debido a la ocurrencia, combinada o en solitario, de tres procesos: precipitación directa de la solución (neogénesis), reacción o maduración de materiales amorfos, y la transformación de algún mineral precedente, que puede ser también un mineral arcilloso (Meunier, 2005). La cantidad y variedad de minerales arcillosos encontrados en los sedimentos y rocas sedimentarias son el resultado directo de las diferentes fuentes de origen, de los cambios que ocurren durante el transporte y la deposición, y aquellos que tienen lugar después de la sedimentación (Hillier, 1995). Los ambientes de sedimentación esencialmente marinos se caracterizan por una importante variación de las facies de los depósitos, provocados por episodios de regresión y transgresión dejando

sedimentos carbonatados, y depósitos detríticos de arcillas. Estos depósitos suelen tener un típico color rojo y se caracterizan por la presencia de sulfatos de calcio (Trindade et al., 2009).

- Ambientes de alteración hidrotermal

La alteración hidrotermal involucra interacción fluido – roca a temperatura por encima de 50 °C, donde el material alterado se forma a más altas temperaturas que la de los fluidos hidrotermales que provoca inestabilidad de los minerales en presencia de agua a las temperaturas consideradas. Los fluidos son acuosos y contienen componentes gaseosos y materiales disueltos que dependen de la composición del magma y en dependencia de su composición será la temperatura a la que se forma el tipo de mineral (Galán, 2006). Diversos minerales arcillosos pueden formarse al mismo tiempo, pero a diferentes temperaturas. Lo más común es encontrarlos 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 (Habert et al., 2008) (Guerra, 2013).

### **1.3.2. Composición química, física y mineralógica de las arcillas**

El criterio esencial para distinguir entre los diferentes minerales de arcilla es la estructura de la red cristalina (Snellings, 2010), formada por una serie de planos paralelos de grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos dispuestos alternadamente (Bergaya and Lagaly, 2006). Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros  $Si_2O_5^{2-}$  y octaedros  $Al_2(OH)_4^{2+}$  o  $Mg_3(OH)_4^{2+}$  (Brigatti et al., 2006). La estructura final resulta del apilamiento de ambas capas para formar las láminas. Para ello, se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Los minerales arcillosos que presentan un empaquetamiento de una capa

tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 (TO), y aquellos que presentan una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1 (TOT) (Brigatti et al., 2006).

El  $Si^{4+}$  y el  $Al^{3+}$  de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico y una relación carga / radio capaz de adaptarse en la estructura. Por ejemplo, en los sitios octaédricos el  $Al^{3+}$  puede ser parcialmente sustituido por  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Li^{+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $V^{3+}$ , entre otros. Si el ion predominante en la capa octaédrica es divalente, como es el caso del  $Mg^{2+}$ , se ocuparán todas las cavidades y se tiene una configuración trioctaédrica, pero si el catión predominante en la capa octaédrica es trivalente, solo se ocuparán como promedio 2/3 de las cavidades octaédricas, dando lugar a la estructura dioctaédrica. En la capa tetraédrica el  $Si^{4+}$  también puede ser sustituido parcialmente por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , entre otros (Brigatti et al., 2006). Este fenómeno, denominado sustitución isomórfica, da lugar a la aparición de una deficiencia de carga en las láminas que conforman la estructura del mineral y a la presencia de cationes en el espacio interlaminar para compensar este desbalance de carga.

Las propiedades físico-químicas dependen principalmente de su pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de cargas en las láminas, así como la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar (Bravo, 2004).

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).

Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico – químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (Bravo, 2004). Según la clasificación americana, el tamaño de las partículas de la arcilla es de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro esférico equivalente (Mackenzie R.C., 1966). Este criterio de tamaño no siempre es adecuado para determinar o no la presencia de los minerales arcillosos, pues al ser tan abarcador y sin muchas restricciones, 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 (Alujas, 2010).

Las características estructurales anteriormente descritas se toman como base para la clasificación de los minerales arcillosos, como se presenta en el Anexo 1. Las estructuras tipo de los minerales arcillosos más comunes se ilustran en el Anexo 2.

No obstante, es importante señalar que las características anteriormente descritas corresponden al mineral o a arcillas caoliníticas relativamente puras (Almenares, 2017). En la práctica, debido a la naturaleza compleja de los minerales arcillosos, estos suelen encontrarse en abundancia en forma de mezclas. Cuando esto ocurre, las propiedades físicas y químicas son diversas, debido a la confluencia de diferentes estructuras arcillosas y la presencia de minerales no arcillosos que pueden afectar los arreglos estructurales y provocar mayor posibilidad de sustituciones isomórficas.

### **1.3.3. Las arcillas calcinadas como MCS**

El uso de las arcillas calcinadas puede modificar las propiedades reológicas, mecánicas y de durabilidad del hormigón, teniendo en cuenta la variabilidad mineralógica. Conocer las características y aportes de cada una de las fases ante la activación térmica, da una medida

de la reacción puzolánica y de las posibilidades de utilización una vez identificada su composición mineral (Dopico et al., 2008).

El estudio de estas como fuente de MCS en la industria del cemento se ha incrementado en los últimos años, basado en sus favorables propiedades tecnológicas, reducción de los costos del cemento y del impacto negativo sobre el medio ambiente. Influyen, además, aspectos como la alta reactividad puzolánica de sus productos de calcinación y sus relativamente bajas temperaturas de activación (Almenares, 2017).

En Cuba, las arcillas calcinadas se presentan como una alternativa con excelentes potencialidades para la mitigación del impacto ambiental de la industria de cemento y para suplir la creciente demanda nacional. Sin embargo, la falta de conocimiento acerca de la disponibilidad y características de los depósitos de arcillas caoliníticas, capaces de ser utilizados como fuente de materia prima en la producción de puzolanas a escala industrial, constituye una de las principales limitantes para el desarrollo, producción y utilización de este tipo de materiales.

#### **1.4. Activación térmica**

Los minerales arcillosos no pueden ser empleados 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 (Alujas, 2010), (Guerra, 2013), (Apolinaire, 2015).

La activación de un mineral arcilloso se refiere al proceso de lograr, a partir de la remoción de los  $OH^-$  estructurales, la ruptura de los enlaces químicos y la desestabilización resultante de la estructura cristalina, en un material con una reactividad química tal que le permita ser empleado como puzolana (Alujas, 2010). 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 de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad (Bergaya and Lagaly, 2006), (Alujas, 2010), (Vizcaíno, 2014).

Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas (Alujas, 2010). Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y almacenada en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación) (Heller-Kallai, 2006). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los  $OH^-$  estructurales (deshidroxilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química. La pérdida de los  $OH^-$  desestabiliza eléctricamente la estructura, especialmente en la zona de la capa octaédrica. 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 las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación (Heller-Kallai, 2006). El intervalo de temperatura para el cual ocurre la deshidroxilación de la arcilla y el grado de desorden estructural resultante depende del tipo de arcilla, de su grado de cristalinidad, su distribución granulométrica y el alcance y tipo de las sustituciones isomórficas en su estructura (Brown, 1961) (Todor, 1976) (Alujas, 2010). 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 (Makovicky 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 deshidroxilación 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 (Alujas, 2010).

En el Anexo 3 se presentan los intervalos de temperaturas donde ocurren los procesos de deshidratación, deshidroxilación y recristalización de los minerales arcillosos más comunes. Además, en la Tabla 1.2 se presenta el rango de temperaturas de activación térmica reportadas en la literatura (Makovicky et al., 1994), (He et al., 1995), (Makovicky et al., 1995), (Makovicky et al., 1996), (Garg and Skibsted, 2014), (Garg and Skibsted, 2015) para diferentes tipos de minerales arcillosos. Como puede observarse, la ventana de activación térmica es mayor para los minerales del grupo de la caolinita, y la deshidroxilación ocurre a menores temperaturas.

**Tabla 1.2** Temperaturas de activación de los minerales arcillosos más comunes (Almenares, 2017).

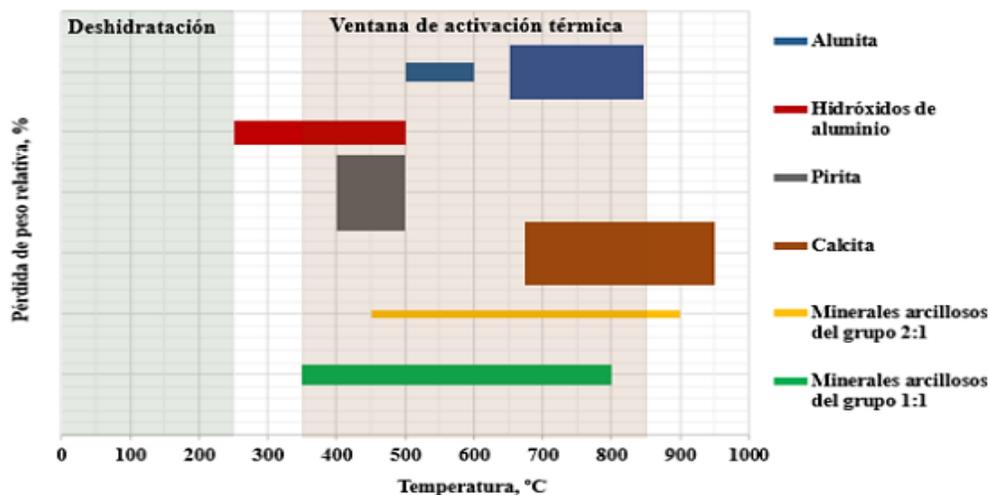
Minerales	Temperatura, °C				
	700	750	800	850	900
Caolinita					
Montmorillonita					
Illita					

#### **1.4.1. Comportamiento térmico de los minerales arcillosos y minerales no arcillosos asociados**

Mientras que, para arcillas relativamente puras, como los caolines industriales o las bentonitas, es relativamente fácil identificar y aislar las pérdidas de masa asociadas a la descomposición de un mineral en particular, para muestras de composición mineralógica relativamente compleja, donde coexisten varios tipos de minerales arcillosos y no arcillosos

que pueden presentar reacciones de descomposición en un amplio intervalo de temperaturas, este proceso es mucho más difícil (Almenares, 2017).

En la determinación de las pérdidas de masa es necesario considerar la posible interferencia causada por el solapamiento de las reacciones de descomposición de algunos minerales no arcillosos asociados a estos. Entre los minerales acompañantes más frecuentes en los depósitos arcillosos se pueden encontrar carbonatos, sulfuros, sulfatos e hidróxidos (Almenares, 2017). Estos minerales no arcillosos, aunque se descomponen en un intervalo relativamente estrecho de temperaturas, pueden influir de manera significativa en las pérdidas de masa, como se muestra de manera esquemática en la Figura 1.4.



**Figura 1.4** Comportamiento térmico de minerales arcillosos y minerales no arcillosos asociados (Almenares, 2017)

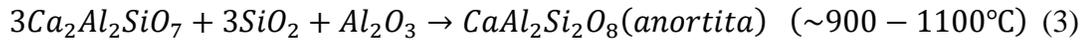
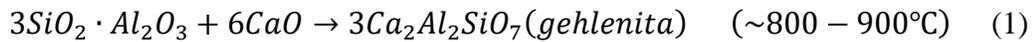
#### 1.4.2. Factores que afectan la reactividad de los productos de calcinación

La reactividad puzolánica de un material dependerá en primer lugar de su capacidad para liberar especies ricas en Si y Al en la solución alcalina de una pasta de cemento, lo cual posibilitaría decidir de manera preliminar si este es, en principio, adecuado o no como fuente de MCS. Por tanto, el factor de mayor influencia sobre la reactividad de los productos de

calcinación de las arcillas es el contenido de minerales arcillosos del grupo de la caolinita, específicamente, la cantidad de Al soluble en medio alcalino en sus productos de calcinación, de la cual es directamente proporcional. Sin embargo, también puede estar influenciada por la temperatura de activación térmica, la presencia de minerales acompañantes, arcillosos o no, térmicamente inestables durante el proceso de calcinación, el orden estructural de los minerales arcillosos, la granulometría y la superficie específica (Almenares, 2017).

Entre los posibles minerales acompañantes se encuentra la calcita ( $CaCO_3$ ), cuya presencia puede ser la causante de una disminución de la superficie específica con el incremento de la temperatura. Las causas de este comportamiento anómalo pueden estar relacionadas con los fenómenos de interacción de la calcita y la caolinita durante la calcinación, relativamente bien estudiados por sus implicaciones para la industria cerámica, y para los cuales se reportan dos efectos fundamentales:

- Efecto químico: relacionado con una secuencia de transformaciones que forman silicatos de calcio y aluminio (1 – 3) con una estructura más compacta y de menor superficie interna, provocado por los mecanismos de nucleación y recristalización. En el intervalo de temperatura entre 350 °C y 700 °C, la caolinita se descompone para formar metacaolín. Mientras que alrededor de los 700 °C comienza la descarbonatación de la calcita para formar óxido de calcio (CaO), proceso que puede extenderse hasta alrededor de los 900 °C. La interacción entre ambos productos de descomposición provoca la formación de gehlenita y wollastonita como fases intermedias entre los 800 °C y los 900 °C; las cuales, en presencia de alúmina y sílice, son inestables y reaccionan para formar anortita a temperaturas entre los 900 °C y los 1100 °C. En ambos casos se ha reportado que estos fenómenos pueden ocurrir a más bajas temperaturas (Almenares, 2017).



- Efecto físico: La calcita puede actuar como fundente durante la calcinación. En las arcillas con contenidos relativamente altos de carbonato de calcio, puede provocar que la fusión comience a temperaturas cercanas a los 800 °C, por lo que el crecimiento del tamaño de partículas de arcilla calcinada podría estar relacionada también con los fenómenos de sinterización (Almenares, 2017).

### 1.5. Evaluación de la reactividad puzolánica

Estudios que anteceden esta investigación confirman que, si se conocen y aprovechan las características estructurales, químicas y mineralógicas de una fracción arcillosa multicomponente, incluso con moderados contenidos de caolinita, esta puede ser convertida, mediante activación térmica, en un material puzolánico capaz de ser empleado en la sustitución parcial del CP, considerándose como materias primas con potencial carácter reactivo (Alujas, 2010). Sin embargo, para determinar la reactividad puzolánica de estos productos calcinados no basta con inferirlo a partir de sus características químico – mineralógicas, sino que es necesario evaluar su capacidad de reacción.

El origen multicausal de la reactividad puzolánica y la heterogeneidad de los materiales puzolánicos hace difícil concebir un único método que, con carácter general, permita evaluar el carácter puzolánico en condiciones equiparables para materiales de distinto origen y composición química (Almenares, 2017). Por tanto, 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 (Alujas, 2010), (Guerra, 2013), (Almenares, 2017).

El empleo combinado de varios métodos de evaluación de la reactividad puzolánica, ofrece mayor información para comprender los fenómenos de reactividad. Sin embargo, las dificultades relacionadas con la necesaria utilización de equipamiento poco disponible, puede influir en el incremento de los costos y el tiempo de evaluación, lo que puede afectar la toma de decisiones sobre el empleo de un material en la práctica industrial, incluso, la naturaleza y composición puede afectar los valores reales de reactividad.

#### **1.5.1. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas y de durabilidad son generalmente usadas como referencia para la evaluación de la calidad general de un material de construcción, debido a que, en su aplicación final, el material será empleado en función de su capacidad portante y a que la resistencia generalmente correlaciona bien con otros parámetros tales como la porosidad y la permeabilidad. Es por tanto importante asegurar que en la sustitución parcial de CP por materiales puzolánicos derivados de la calcinación de arcillas se obtengan resistencias mecánicas y de durabilidad adecuadas para cumplir con los requerimientos de sus prestaciones de servicio (Apolinaire, 2015).

La determinación del índice de reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados es, sin dudas, el método indirecto más extendido para la evaluación de la reactividad puzolánica y se encuentra referenciado en los documentos normativos de casi todos los países (NC95:2011, 2011), (NC506:2013, 2013), (NC-TS527:2013, 2013), (NC-TS528:2013, 2013). Su principal ventaja consiste en la estrecha relación de sus resultados con el comportamiento de las puzolanas en la práctica. Sin

embargo, los resultados de este tipo de ensayo dependen de la composición de fases del cemento, del grado de reacción, y del nivel de sustitución, pues el efecto *filler* se enmascara en los resultados a edades tempranas. Además, existe una dependencia de la relación agua/aglomerante para la misma consistencia, y la relación y tipo de MCS utilizado como sustituto en la mezcla modifica el contenido en agua en el mortero (Gava and Prudencio Jr, 2007), (Pourkhorshidi et al., 2010). Por tanto, por sí solos ofrecen poca información 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 este propósito, modernas técnicas de caracterización han ido ganando creciente importancia en el estudio de la reacción puzolánica (Paya et al., 2001), (Alujas, 2010), (Guerra, 2013). Además, se requiere largo tiempo para su evaluación (Almenares, 2017).

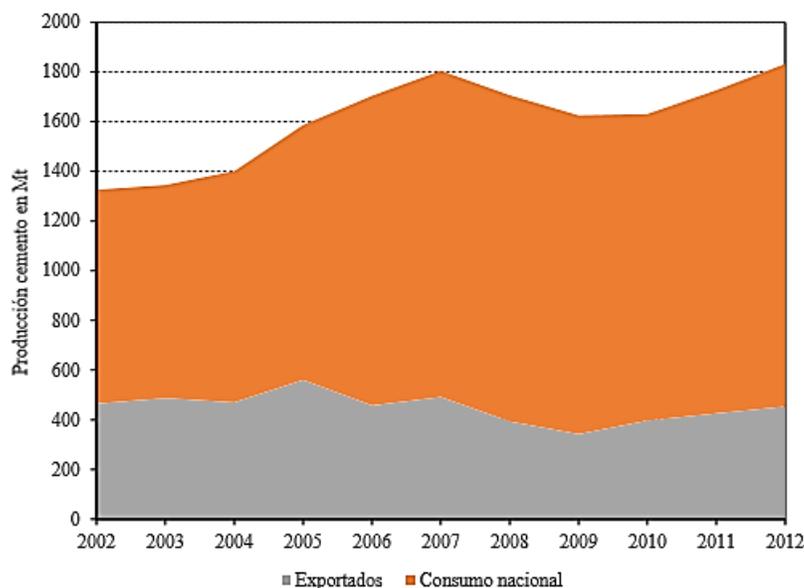
### **1.5.2. Calorimetría isotérmica**

En los estudios de la hidratación del CP, la Calorimetría Isotérmica es empleada con gran frecuencia. Esta es una técnica de análisis térmico que se basa en medir directamente la liberación de calor en función del tiempo, aprovechando el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CP y de las reacciones puzolánicas, manteniendo condiciones aproximadamente isotérmicas (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 (Apolinaire, 2015), (Almenares, 2017). La velocidad o flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación (Sha and Pereira, 2001), (Alonso and Palomo, 2001).

## **1.6. Situación actual de la producción de cemento en Cuba. Perspectivas**

Cuba cuenta con seis plantas de cemento, con una capacidad disponible de aproximadamente 2 869 Mt de clínquer/año, según datos de la Dirección Técnica del Grupo Empresarial de Cemento en Cuba (GCEM). Del total de fábricas en operación, 2/3 poseen tecnología de producción mediante proceso húmedo. Debido a la alta ineficiencia de estas fábricas, el 71 % del clínquer de cemento gris se produce en las fábricas con proceso seco (en Mariel y Cienfuegos), mientras que el resto son explotadas en mayor medida como molineras (Vizcaíno, 2014), (Almenares, 2017). Contrario a la tendencia internacional, la producción de CP sin adiciones activas en Cuba ha representado el 75 % de las producciones totales de manera sostenida durante los últimos años, mientras que los cementos mezclados significan aproximadamente el 23 % (Vizcaíno, 2014).

La tendencia de la producción de cemento de las últimas décadas ha mostrado un crecimiento gradual con respecto a los valores mínimos alcanzados en la década de 1990, como se muestra en la Figura 1.5. En la referida figura se observa, además, que el incremento de la producción ha estado marcado por un mayor consumo nacional. Recientes cambios en la política económica del país, han propiciado el crecimiento y desarrollo acelerado de inversiones constructivas, sobretodo en el sector privado, lo que amplía la brecha existente entre la capacidad de producción y la cobertura de la demanda. Según datos del Grupo Empresarial de Cemento en Cuba en el año 2013 se produjeron 2 691 Mt de cemento, lo que representa un aprovechamiento del 79 % de la capacidad de clínquer instalada, en este valor inciden fundamentalmente otros factores de índole energética, que no pueden ser resueltos a corto plazo (Vizcaíno, 2014).



**Figura 1.5** Evolución de la producción de cemento en Cuba en el período 2002-2012 (Cembureau), (Vizcaíno, 2014).

Las acciones para disminuir la carga ambiental generada por la industria del cemento en Cuba han estado concentradas por muchos años en la conversión del proceso húmedo al seco. Este tipo de cambio tecnológico conlleva grandes inversiones que el país no está en condiciones de hacer, por lo que la estrategia ambiental ha sido concentrar la producción en las fábricas de Cienfuegos y Mariel, que son menos contaminantes. La reducción del factor de clínquer y el aumento de la producción de cementos mezclados representa una buena alternativa no solo para mitigar el impacto ambiental, sino para incrementar los volúmenes de producción de cemento y ayudar a suplir la demanda nacional; ello requiere de pequeñas inversiones amortizadas a corto plazo (Vizcaíno, 2014).

En años recientes se han efectuado investigaciones sobre las potencialidades de utilización de las arcillas caoliníticas existentes en el país como fuente de puzolanas. Los resultados han demostrado las potencialidades de activación térmica de arcillas con contenidos de caolinita de solo un 40 % para la obtención de un material puzolánico de alta reactividad (Fernández,

2009), (Castillo, 2010), (Alujas, 2010). Sin embargo, la simple sustitución del clínquer por este material puzolánico es solo práctico hasta un 30 %, lo cual en muchos casos no es una opción económicamente viable teniendo en cuenta los costos de la calcinación (Scrivener, 2014). La demostración de la sinergia de la sustitución conjunta de arcilla calcinada con piedra caliza (Antoni et al., 2012), (Antoni, 2013) ha dado lugar a la producción de un aglomerante con solo 50 % de clínquer mezclado con 30 % de arcilla calcinada con bajo contenido de caolinita y 15 % de caliza molida sin calcinar. Este tipo de aglomerantes ha mostrado un comportamiento similar al cemento P – 35, viabilizando el objetivo de producir un aglomerante con menor contenido de clínquer que el CP, pero de similares prestaciones y a un costo de producción ligeramente inferior (Vizcaíno, 2014), (Vizcaíno et al., 2015).

La prueba de producción industrial del cemento ternario de base clínquer – arcilla calcinada – caliza, que tuvo como escenario la Fábrica de Cemento Siguaney en el 2013, convirtió a Cuba en la primera en producir este tipo de la aglomerante a escala industrial. Se obtuvieron resultados aceptables en término de prestaciones, tanto del propio cemento como de sus aplicaciones en hormigones. Este sistema cementicio ternario, con alto nivel de sustitución de clínquer, alcanza resistencias mecánicas a edades tempranas mayores que los cementos mezclados producidos tradicionalmente con otros tipos de puzolanas y alcanzan resistencias mecánicas superiores a los 35 MPa a los 28 días. El cemento obtenido cumple con las regulaciones nacionales de calidad y su empleo tiene similar rendimiento que el CP para la producción de bloques y hormigón de 25 MPa (Vizcaíno et al., 2015).

Una de las principales limitantes encontradas para la producción generalizada de este tipo de aglomerante en el país, es la falta de estudios acerca de la disponibilidad de fuentes de material arcilloso con posibilidades de ser utilizado como fuente de MCS (Almenares, 2017).

El estudio de aquellos depósitos de arcillas caoliníticas con altos volúmenes de impurezas, pero cuyo contenido de minerales arcillosos justifica su empleo como MCS a partir de su activación térmica, resulta una apremiante necesidad para satisfacer la demanda de cemento a partir del diseño de estrategias que permitan alcanzar altos volúmenes de sustitución del clínker, disminuir los costos de producción, mitigar las emisiones  $CO_2$ , y en la medida de lo posible aprovechar las tecnologías existentes sin grandes inversiones de capital.

### **1.7 Conclusiones parciales del capítulo**

- Los minerales arcillosos constituyen una atractiva alternativa como fuente de materiales puzolánicos, principalmente las arcillas caoliníticas, debido a sus particulares características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica, y a su amplia disponibilidad.
- Cuba no cuenta con grandes reservas de arcillas caoliníticas prácticamente puras; sin embargo, existen depósitos arcillosos contaminados con otras fases minerales distribuidas por el territorio cubano, los cuales tienen elevadas potencialidades para ser empleados como MCS.
- El intervalo de temperaturas dentro del cual los minerales arcillosos pueden ser transformados en un material puzolánico mediante activación térmica está determinado, estructuralmente, por el final de la desoxhidrilación y el inicio de los fenómenos de recristalización, y, morfológicamente, por el compromiso que se establece entre el aumento del desorden estructural y la disminución de la superficie específica.
- La presencia de minerales no arcillosos térmicamente activos, como carbonatos, sulfuros o sulfatos, puede afectar negativamente la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas caoliníticas.

## **CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS**

## **CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS**

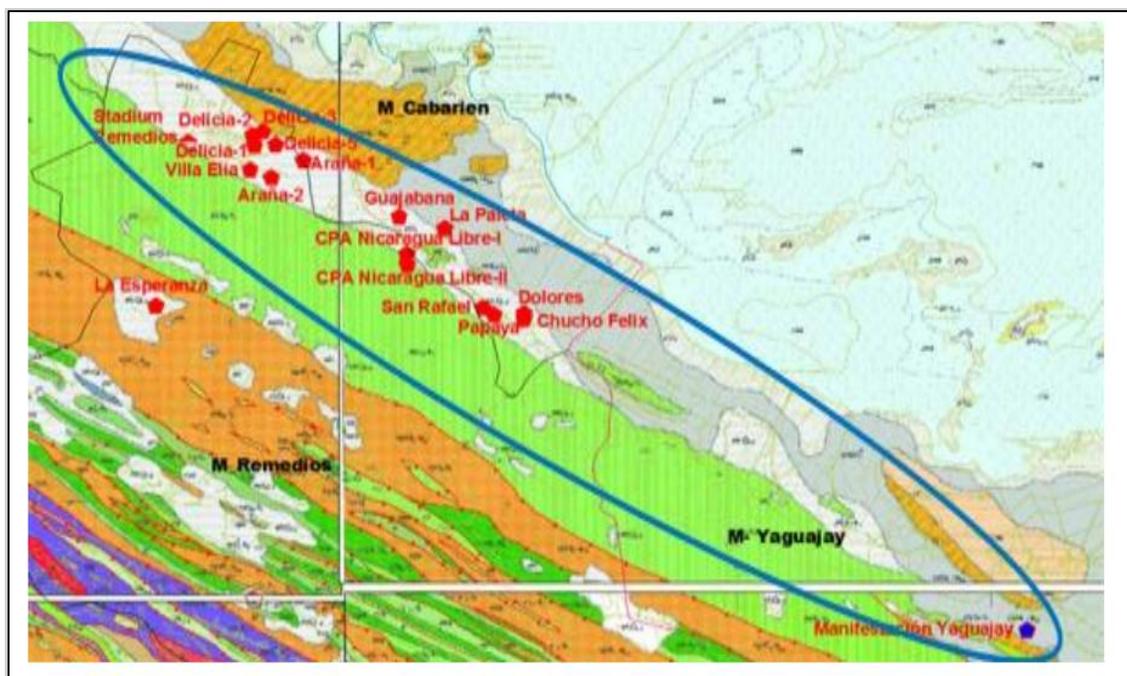
El comportamiento de arcillas activadas térmicamente como material puzolánico está influenciado por las características mineralógicas, químicas, estructurales y morfológicas de la materia prima, y además por el proceso de calcinación. Debido a la complejidad de las estructuras cristalinas presentes y a su variabilidad en términos de composición química y física, es necesario particularizar el estudio para cada yacimiento a utilizar como fuente de puzolanas para aprovechar al máximo su potencial, teniendo en cuenta consideraciones generalizadoras propias de los estudios sobre arcillas puras.

En este capítulo se exponen los métodos y procedimientos utilizados en el procesamiento y en la calcinación de las arcillas del yacimiento de Yaguajay. Finalmente, se exhiben las técnicas empleadas para evaluar la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.

### **2.1. Características del depósito arcilloso de Yaguajay**

La secuencia de arcillas de Bamburanao, de edad Cuaternario, posee un total de 18 depósitos y manifestaciones con características similares, cuya formación tuvo lugar por la colisión entre las rocas del Margen Continental y la Plataforma de Bahamas y las rocas de la Microplaca del Caribe en su porción central, lo cual dio lugar a la formación de grandes mantos de cabalgamientos compuestos por una gran variedad de formaciones rocosas que a su vez fueron cubiertos por sedimentos de las Cuencas Superpuestas y sedimentos de la Plataforma Neogénico - Cuaternaria predominando las arcillas. Los sedimentos se establecieron en lagunas interiores producto de las repetidas transgresiones y regresiones del mar, ocasionando la deposición de grandes volúmenes de sedimentos terrígenos, calcáreos y arcillosos. Los sedimentos marinos redepositados provenientes de una fuente rica en minerales aluminosilicatados que formaron la secuencia de arcillas Bamburanao, se

distribuyen por todo el norte de la región central, abarcando las localidades de Remedios, Dolores, Yaguajay y Chambas, en forma de una franja de aproximadamente 120 km longitud con dirección NW - SE y un ancho que oscila entre los 1,5 - 4,5 km (Arcial, 2014), (Almenares, 2017).



**Figura 2.1** Ubicación del área de estudio, tomado de (Siveiro Fernández, 2016)

El yacimiento Yaguajay se encuentra ubicado a 300 m al sur de la ciudad del mismo nombre en la provincia de Sancti Spíritus. El área tiene forma de un polígono irregular. Este depósito arcilloso, con presencia documentada de minerales arcillosos del grupo de la caolinita en contenidos no inferiores al 40 %, con reservas que garantizan su explotación a escala industrial por no menos de 20 años y ubicado relativamente a 60 km por carretera de la Fábrica de Cemento Siguaney, ha sido seleccionado por un equipo de trabajo conjunto MINEM – GECEM como la fuente de materias primas para la producción a escala industrial de arcillas calcinadas como MCS en la Fábrica de Cemento Siguaney.

El cuerpo de arcillas se depositó en un ambiente lacustre con ninguna o intermitente comunicación con el mar, dado que el yeso pudo ser redepositado en una laguna interior (Autores, 1992). Las arcillas caoliníticas constituyen el componente principal de este depósito de tipo sedimentario. Basado en su coloración y composición química (contenido de CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se pueden diferenciar tres tipos tecnológicos (Autores, 2018):

- Tipo A: son arcillas muy plásticas y de color amarillento; con perdigones de hierro (Fe) y manganeso (Mn) de tamaño hasta 5 mm, fragmentos de calizas de color blanco en ocasiones abundantes, nidos de caolín blanco azulado de 3 a 5 cm dispersos.



**Figura 2.2** Tipo tecnológico A (Autores, 2018).

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



**Figura 2.3** Tipo tecnológico B (Autores, 2018).

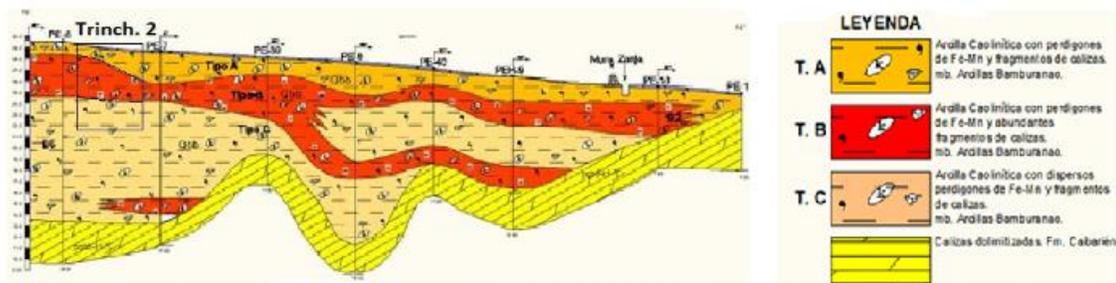
- Tipo C: son arcillas de color amarillento, de estructura muy fina, de estratificación incipiente y en ocasiones bien estratificadas. Con dispersos perdigones óxido de Fe, Mn y fragmentos de  $CaCO_3$ , nidos y lentes de caolín de hasta 15 cm y por toda su masa cristalitas de yeso de 0,5 a 1,5 cm confirmando su origen marino. Son muy plásticas y se disuelven fácilmente en agua.



**Figura 2.4** Tipo tecnológico C (Autores, 2018).

## 2.2. Muestreo de las materias primas

En octubre del 2016 se realizó la exploración geológica del yacimiento de Yaguajay con un total de 36 pozos de exploración y un promedio de hasta 20 m perforado por pozo. A partir de los datos obtenidos, se generó por especialistas de la Empresa Geominera del Centro una modelación de yacimiento que permite conocer aproximadamente la distribución de cada uno de los tipos tecnológicos obteniéndose varios perfiles como el de la Figura 2.5.



**Figura 2.5** Distribución de las arcillas en la trinchera 2 (Autores, 2018).

En febrero del 2018, durante el transcurso de esta investigación, se realizó el muestreo del yacimiento para la toma de muestras con vistas a la realización de la segunda prueba de producción a escala industrial de arcillas calcinadas como puzolanas. Para la extracción de la muestra se trabajó en dos trincheras: T1 ubicada en el perfil 44´ y entre los pozos de exploración PE 35 y PE 18, y la trinchera T2 ubicada en el perfil 22´ y entre los pozos PE 8 y PE 40, como se reporta en el Anexo 4.

Para poder acceder a los diferentes tipos tecnológicos primero fue necesario realizar un destape de la capa de suelo y gramíneas que existe en el yacimiento (ver Anexo 5). El tipo de muestreo empleado fue por surcos (ver Anexo 5), desde la superficie y despreciando la capa de suelo, hasta la base, ya que a partir de este tipo de muestreo se abarca toda la potencia del corte. Se tomaron un total de siete muestras compósito en las dos trincheras (cinco en T1 y dos en T2), de aproximadamente 20 kg cada una. Se rotularon como se ilustra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Distribución de los tipos tecnológicos por trincheras.

Trinchera	Tipo tecnológico	Muestra	Perfil	Entre los Pozos	Profundidad (m)	Longitudes (m)
T1	Tipo A	CA-01	44	PE 35- PE 18	0,4 – 1,4	Puntualmente a 25 m
T1	Tipo A	CA-02	44	PE 35- PE 18	0,4 – 1,4	Puntualmente a 40 m
T1	Tipo A	CA- COMP	44	PE 35- PE 18	0,3 – 1,4	Desde 15 m hasta 40 m
T1	Tipo B	CB – 01	44	PE 35- PE 18	4,0 – 7,0	Desde 70 m hasta 80 m
T1	Tipo B	CB – 02	44	PE 35- PE 18	4,0 – 7,0	Desde 35 m hasta 65 m
T2	Tipo C	CC – 01	22	PE 8 - PE 40	3,0 - 4,5	Puntualmente en el pozo 8
T2	Tipo C	CC – 02	22	PE 8 - PE 40	4,5 – 6,0	Puntualmente en el pozo 8

Para el elaborar el compósito A (CA), se tomaron dos muestras puntuales a 25 y 40 metros (teniendo en cuenta que la trinchera 1 se extendía 90 metros en dirección norte) y una muestra

compósito que abarcaba desde los 15 hasta los 40 metros, partiendo del pozo 35 y dirección norte. La muestra del tipo tecnológico A (Capa A) fue obtenida a partir de la homogenización mediante la repetición del proceso de cuarteo de las muestras correspondientes a este tipo tecnológico por al menos tres veces. Siguiendo esta línea de trabajo y según se muestra en la Tabla 2.1, se elaboraron los Compósitos B (CB), siendo la suma de dos compósitos, y C (CC), a partir del muestreo puntual a dos profundidades diferentes.

### **2.3. Procesamiento de las muestras**

Para el tratamiento térmico de las arcillas fue utilizada una mufla de laboratorio marca Nabertherm. Previo a la calcinación del material arcilloso en el laboratorio, este fue secado en una estufa a 200 °C durante 24 horas para la eliminación de la humedad natural. Se calcinaron entre dos y tres kilogramos de cada material a la temperatura de 750 °C, 800 °C y 850 °C durante una hora, con el objetivo de determinar el mejor rango de temperatura de activación térmica para cada tipo tecnológico. De esta forma, se obtienen las series denominadas en lo adelante como CA750, CA800, CA850, CB750, CB800, CB850, CC750, CC800 y CC850. Las dos primeras letras indican el tipo tecnológico, seguidos de la temperatura de calcinación. Al ser extraídas de la mufla, las muestras calcinadas se esparcieron sobre una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente. Posterior a la calcinación, la materia prima fue molida y pulverizada para alcanzar consistencia de polvo, con un criterio de finura del 90 % pasado por el tamiz de 90 µm.

### **2.4. Caracterización de las muestras**

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de Materiales de Construcción, del Instituto Politécnico Federal de Lausana, Suiza. La caracterización mineralógica se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro

Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación  $Cu_{K\alpha}$  y una rejilla de divergencia de  $0,5^\circ$ . Las muestras fueron escaneadas entre los  $4^\circ$  y los  $65^\circ$  ( $2\theta$ ), 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  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde los  $30^\circ\text{C}$  hasta los  $1000^\circ\text{C}$ . Las pérdidas de masa fueron calculadas utilizando el método de integración del área de pico.

Para la caracterización petrográfica y minerográfica se escogieron las rocas menos afectadas por los procesos de intemperismo, luego de obtenidos los fragmentos rocosos se procedió a enumerar y marcar la muestra utilizando un marcador permanente.

Las secciones delgadas y pulidas fueron confeccionadas en el laboratorio de preparación de muestras del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Las láminas delgadas fueron obtenidas cortando las muestras en pastillas de 1 cm ( $1 \times 1 \times 0,5$ ) con una sierra con disco con borde de diamante, luego las muestras se desbastaron hasta 0,06 mm; después la lámina fue cubierta con un cubreobjetos impregnado de bálsamo de Canadá. Las secciones pulidas se obtuvieron cortando las muestras en pastillas de 1 cm ( $1 \times 1 \times 0,5$ ) con una sierra con disco con borde de diamante, luego se pulen con diferentes granulometrías de polvo esmerilado en la secuencia 600, 800, 1000 y 1200 mesh.

La interpretación de las secciones delgadas se realizó en el Laboratorio de Petrología del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMMM), utilizando para ello el Manual de Mineralogía Óptica de Paul F. Kerr (Kerr, 1960). Para esta investigación se usó un microscopio de luz polarizada blanca, marca Novel de fabricación china, con un aumento de

4x. La interpretación de las secciones pulidas se realizó en el Laboratorio de Microscopía de Menas del ISMMM, según las tablas de identificación de minerales metálicos de Burke, 1971. Se utilizó un microscopio de luz reflejada JENALAB con luz amarilla de sodio.

## **2.5. Ensayos de reactividad puzolánica**

### **2.5.1. Resistencia mecánica**

La reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas calcinadas se evaluó mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros CP – Puzolana. Para la elaboración de los morteros se trabajó con un 30 % de sustitución de CP por arcillas calcinadas y se añadió plastificante Sika Plast, para alcanzar la fluidez requerida, el cual es un plastificante en fase experimental desarrollado por la firma Sika para mejorar la reología de mezclas cemento – arcilla calcinada. Además, se preparó una serie de referencia con un 100 % de CP. En todas las series se utilizó un cemento P – 35.

Los morteros fueron preparados pesando 315 g de cemento P – 35, 135 g de arcilla calcinada, 1350 g de arena normalizada, 225 mL de agua y 2,2 g de plastificante. Los morteros se mantuvieron en una cámara de curado durante las primeras 24 horas. Luego las muestras fueron desmoldadas y colocadas en una piscina de curado. La resistencia a la compresión se evaluó a las edades de 3, 7 y 28 días, empleando las normas cubanas (NC95:2011, 2011), (NC506:2013, 2013), (NC-TS527:2013, 2013), (NC-TS528:2013, 2013).

### **2.5.2. Calorimetría isotérmica**

Para evaluar la influencia de las arcillas calcinadas en la cinética de hidratación de un sistema mezclado, se realizaron ensayos de calorimetría isotérmica, para los cuales se prepararon pastas de 100 % CP (P – 35) como referencia y pastas de 70 % CP y 30 % arcilla calcinada de Yaguajay con una relación agua / sólido = 0,45. Fueron mezclados aproximadamente 40

g de pasta a 1600 rpm durante dos minutos, empleando una hélice de cuatro palas, y 10 g de cada mezcla fueron colocados en frascos de vidrio, los cuales se cerraron y fueron puestos en el calorímetro.

Se empleó un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric. Primeramente, el equipo se calibró para una escala de 600 mW, a una temperatura de 30 °C. Agua destilada fue utilizada como referencia para cada una de las muestras y lecturas cada 60 segundos fueron tomadas usando un ordenador conectado al equipo. 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. Se realizaron lecturas durante 72 horas.

**CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD  
PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS DEL YACIMIENTO YAGUAJAY**

## **CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS DEL YACIMIENTO YAGUAJAY**

### **3.1. Caracterización mineralógica de las materias primas**

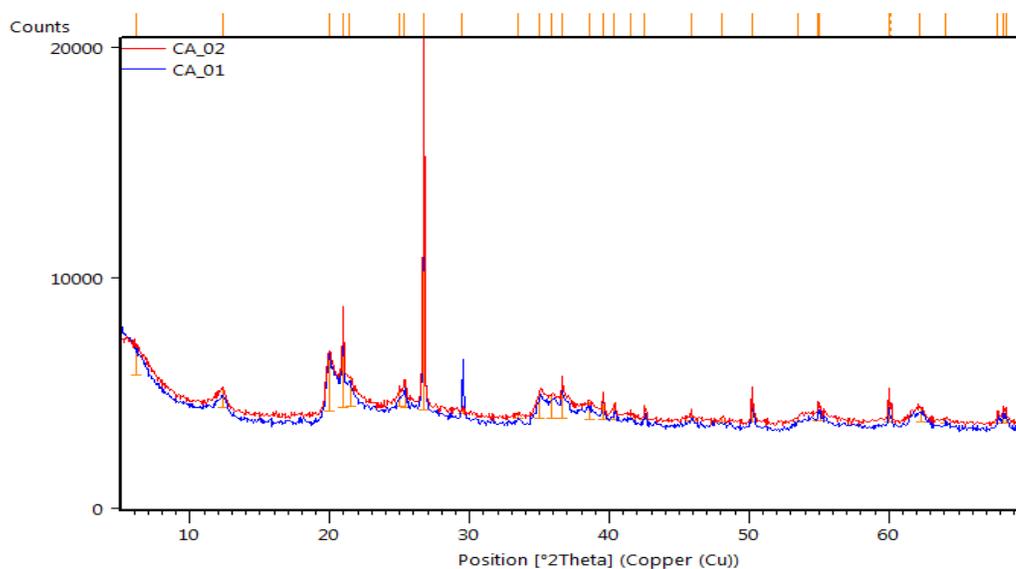
En las Figuras 3.1; 3.2 y 3.3 se presentan los difractogramas de las muestras representativas de cada uno de los tipos tecnológicos que componen el depósito, y en la Tabla 3.1 la composición mineralógica derivada de su análisis. Se incluyen también en las tablas los resultados de un análisis semicuantitativo preliminar, el cual toma como base los factores de escala y los valores de la Relación con la Intensidad de la Referencia (RIR), también denominados como  $I/I_c$ , presentes en la base de datos utilizada para el análisis de los difractogramas. Los resultados presentados, para los cuales se asume que las fases aceptadas representan el 100 % de las fases de la muestra, son fuertemente dependientes de los factores de escala, que son a su vez dependientes del patrón de la base de datos usados para la identificación de las fases presentes (*International Power Diffraction Files 2004; Crystallographic Open Database 2014*). Debe también aclararse que en la preparación de la muestra se siguieron procedimientos estándares para el método de los polvos, sin aplicar requerimientos especiales orientados a evitar fenómenos de orientación preferencial propios de las arcillas. Por tanto, los resultados presentados en la tabla deben tomarse solamente como una estimación de las fracciones de masa de las fases identificadas y no como los valores absolutos. Una información más detallada se ofrece en el Anexo 6.

Como puede observarse de la interpretación de los difractogramas, en todos los casos predomina la caolinita como mineral arcilloso y cuarzo, calcita y goethita como principales minerales no arcillosos, todo lo cual se corresponde con las descripciones geológicas y mineralógicas del depósito arcilloso realizadas en estudios anteriores. Además, se reporta la

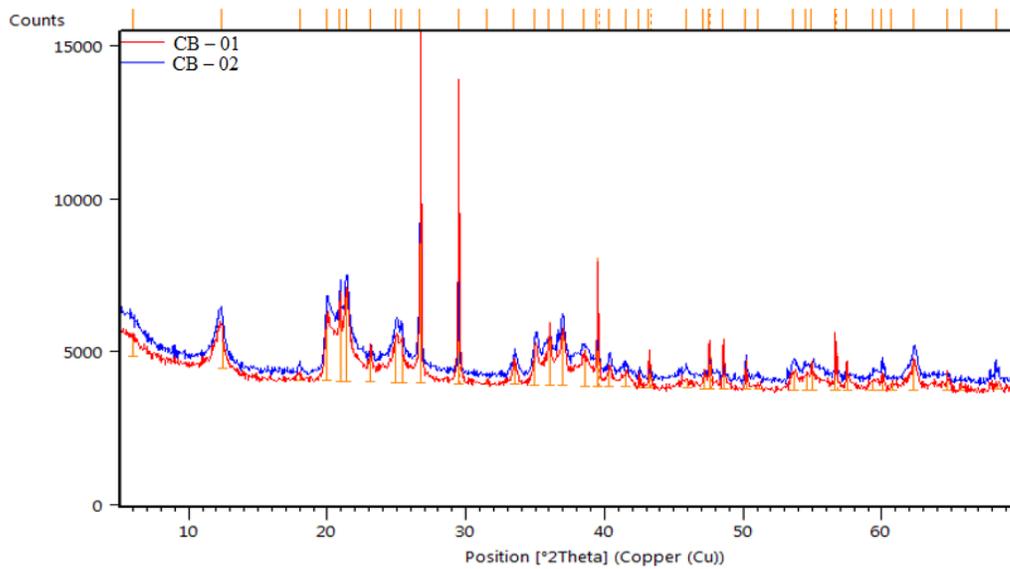
presencia relativamente frecuente de vermiculita, anatasa, birnesita y yeso. El cuarzo es un mineral acompañante común en los depósitos de arcillas, probablemente sea redepositado al igual que el cuerpo arcilloso, dado que su presencia en altas concentraciones no se justifica por el entorno geológico local. La calcita puede ser el resultado de la desintegración de las calizas que rodean al cuerpo arcilloso, aunque no se descarta el aporte producto de la precipitación de carbonato cálcico en condiciones marinas de sedimentación, al igual que ocurre con el yeso.

**Tabla 3.1** Composición mineralógica semicuantitativa de los distintos tipos tecnológicos.

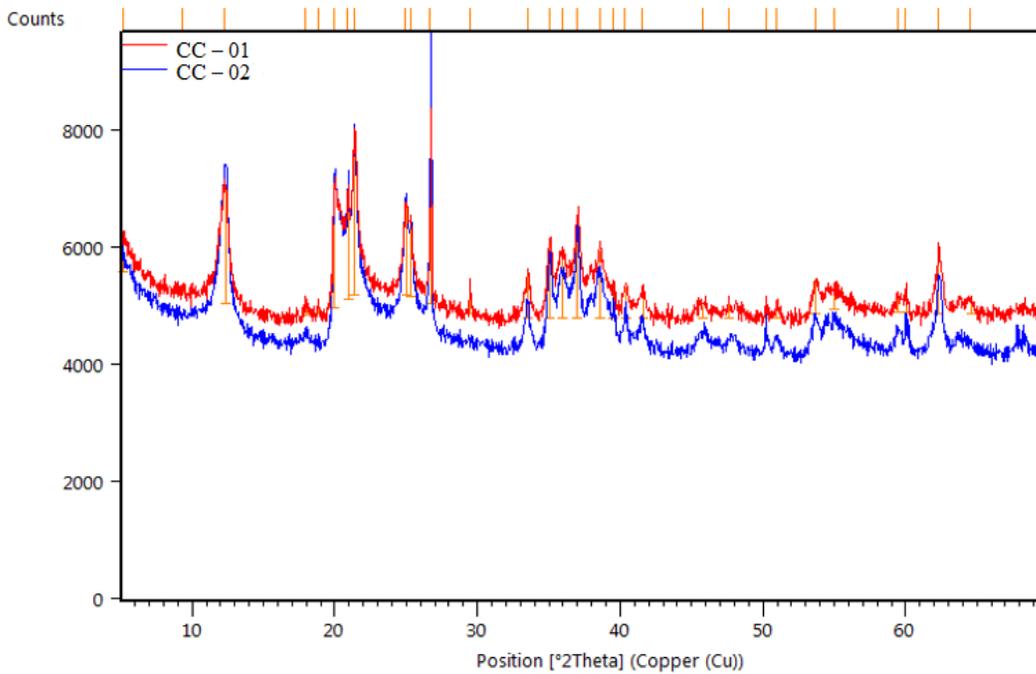
Semicuantitativo (%)	CA_01	CA_02	CB_01	CB_02	CC_01	CC_02
Caolinita	31	37	39	47	64	58
Calcita	9	2	26	11	4	-
Cuarzo	41	42	18	22	22	19
Goethita	11	12	11	14	-	14
Vermiculita	3	2	1	1	-	-
Anatasa	4	4	5	5	7	7
Anortita sódica	1	-	-	-	-	-
Birnesita	-	-	-	-	3	-
Yeso	-	-	-	-	-	2



**Figura 3.1** Difractograma de las muestras CA\_01 y CA\_02



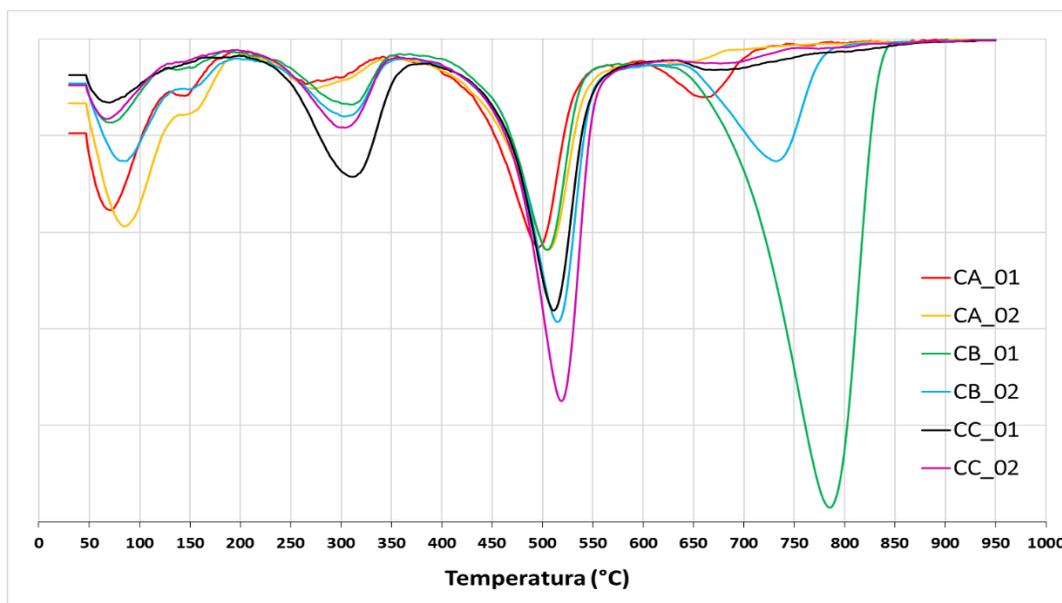
**Figura 3.2** Difractograma de las muestras CB\_01 y CB\_02



**Figura 3.3** Difractograma de las muestras CC\_01 y CC\_02

En los análisis petrográficos y minerográficos de las calizas se observa que, en las calizas que forman parte del basamento, las mineralizaciones metálicas (dendritas) son incipientes, lo cual se corresponde con una baja o nula alteración por los procesos de meteorización. Las

dendritas debieron formarse a expensas de la circulación por las grietas de calizas de aguas ricas en óxidos de hierro y manganeso que precipitan su carga mineral. En cuanto a las rocas expuestas, se puede decir que las calizas de las alturas El Yigre que están bajo los efectos de los agentes de intemperismo muestran mineralizaciones metálicas oxidadas bien desarrolladas. Finalmente, las calizas que están intercaladas en el cuerpo de arcilla son las que han sido más afectadas por los procesos de transformación, mostrándose en muchas ocasiones alteradas a rocas margosas. En este último caso, la microscopía muestra que la meteorización ha sido intensa y se han formado fases minerales oxidadas (birnesita, hematita e ilmenita). Estas evidencias sugieren que la descomposición de las calizas circundantes es responsable, en gran medida, del aporte de menas oxidadas de hierro y manganeso al cuerpo de arcillas.



**Figura 3.4** Curvas de ATG para las muestras de los distintos tipos tecnológicos en su estado natural. En la Figura 3.4, donde se muestran los resultados del ATG para las muestras de los distintos tipos tecnológicos en su estado natural, se pueden observar los principales cambios que

ocurren en el sistema con el aumento de la temperatura. Para todas las muestras se observa una significativa pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200 °C, debido fundamentalmente a la pérdida de agua asociada a cationes presentes en las regiones interlaminares, probablemente cationes divalentes, debido a que este efecto térmico ocurre claramente en dos etapas. Este comportamiento se corresponde con la presencia detectada de vermiculita en las muestras, mineral arcilloso donde el  $Mg^{2+}$  ocurre predominantemente como catión en la región interlaminar. La magnitud de este efecto disminuye progresivamente desde las muestras correspondientes al tipo tecnológico A hasta las muestras correspondientes al tipo tecnológico C. La pérdida de masa que se verifica entre los 200 °C y los 370 °C se atribuye a la descomposición de los hidróxidos de hierro presentes, fundamentalmente la goethita, lo cual constituye un criterio semicuantitativo de la cantidad de hierro presente en las muestras. En correspondencia con las características litológicas de cada capa, la magnitud de este efecto aumenta progresivamente desde las muestras correspondientes al tipo tecnológico A (capa menos oxidada, de coloración más clara) hasta las muestras correspondientes al tipo tecnológico C (capa más oxidada, de coloración más oscura).

En todas las muestras analizadas se manifiesta entre los 370 °C y los 600 °C la pérdida de los  $OH^-$  estructurales de los minerales arcillosos del grupo de la caolinita. Este efecto termogravimétrico puede tomarse como base para cuantificar el contenido de los minerales arcillosos del grupo de la caolinita, tal y como se reporta en la tabla 3.2, donde se observa que los tipos tecnológicos A y B presentan contenidos promedio de minerales arcillosos del grupo de la caolinita cercanos al 40 %, mientras que el tipo tecnológico C es el más enriquecido en este tipo de minerales arcillosos, con contenidos promedios cercanos al 50 %.

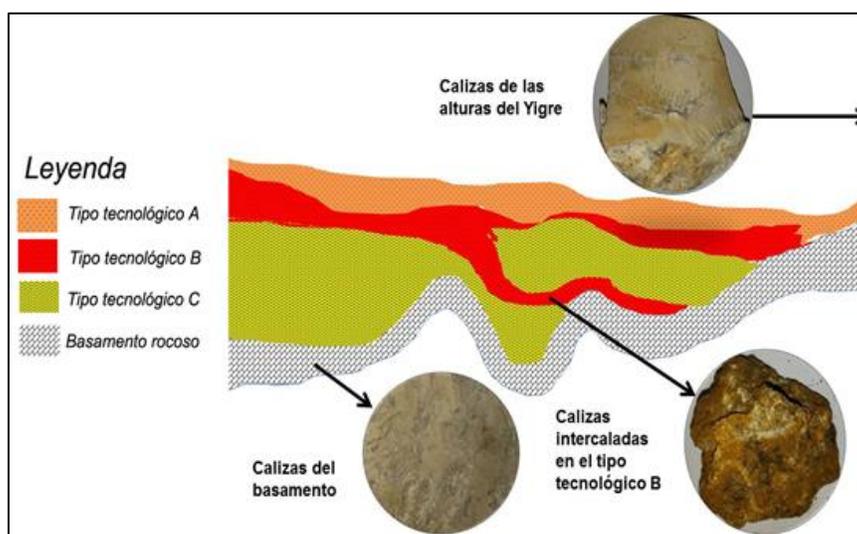
Entre los 600 °C y los 850 °C, se observa un efecto asociado fundamentalmente a la descomposición de la calcita, aunque no se descarta una ligera contribución de los minerales arcillosos tipo 2:1 a temperaturas superiores a los 700 °C. En los tipos tecnológicos A y C los contenidos de calcita oscilan entre un 2 y un 4 %. Sin embargo, el tipo tecnológico B presenta relativamente altos contenidos de calcita, con una gran variabilidad entre una muestra y otra. Esto está directamente asociado a la relativamente alta presencia de fragmentos de calizas intercalados en esta capa, una parte de ellas alteradas superficialmente a margas.

**Tabla 3.2** Composición mineralógica de los distintos tipos tecnológicos determinada por ATG.

	% Humedad	% $OH^-$ asociado a hidróxidos de hierro	% Caolinita	% Calcita
CA_01	4,26	1,59	40,23	3,62
CA_02	5,12	1,73	41,44	2,00
CA_COMP	4,08	1,39	40,18	5,54
Capa A	4,49	1,57	40,62	3,72
CB_01	2,19	1,98	35,67	32,61
CB_02	3,43	2,37	48,67	8,64
Capa B	2,81	2,17	42,17	20,62
CC_01	1,86	3,80	45,94	3,62
CC_02	2,00	2,37	56,92	2,73
Capa C	1,93	3,09	51,43	3,17

La presencia de calcita puede influir negativamente en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación (Almenares, 2017). Las causas de este comportamiento anómalo están relacionadas con la interacción de la calcita y la caolinita durante la calcinación y al probable efecto fundente de la calcita a altas temperaturas. La asociación de estos factores conlleva a la formación, a temperaturas superiores a los 800 °C, de fases vítreas asociadas a silicatos de calcio y aluminio, con una estructura compacta y baja superficie específica, lo cual disminuye la disponibilidad de fases reactivas ricas en Si y Al capaces de participar en la reacción puzolánica (Zunino and Scrivener, 2018). Aunque normalmente la calcita se

descompone a temperaturas superiores a 800 °C, cuando se encuentra en contenidos menores al 20 % o presenta baja cristalinidad, la temperatura de descomposición puede disminuir significativamente (Todor, 1976), fenómeno que es posible observar en los ATG de todos los tipos tecnológicos. Un corte esquemático del yacimiento objeto de estudio puede observarse en la figura 3.5, mostrando la distribución de las calizas.



**Figura 3.5** Corte geológico esquemático del Yacimiento Yaguajay.

### **3.2. Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación.**

El ensayo de resistencia a la compresión en morteros es usado como referencia para la evaluación de la calidad general de un material de construcción, debido a que, en su aplicación final, el material será empleado en función de su capacidad portante y a que la resistencia generalmente correlaciona bien con otros parámetros tales como la porosidad y la permeabilidad. Es por tanto importante asegurar que en la sustitución parcial de CP por materiales puzolánicos derivados de la calcinación de arcillas multicomponentes, se obtengan resistencias mecánicas adecuadas para cumplir con los requerimientos de sus prestaciones de servicio. (Apolinaire, 2015) Además, este ensayo se encuentra en el cuerpo

de normas cubanas (NC95:2011, 2011), (NC506:2013, 2013), (NC-TS527:2013, 2013), (NC-TS528:2013, 2013) para evaluar la reactividad puzolánica; por lo tanto, es de vital importancia su aplicación para la comparación con los métodos evaluados anteriormente.

A continuación, se muestra en la Tabla 3.3 la evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones parciales de un 30 % de arcilla calcinada a 750 °C, 800 °C y 850 °C. Como referencia se utilizan los valores de resistencia mecánica de la serie CP y se incluyen además los valores de resistencia a la compresión establecidos por la norma (NC95:2011, 2011), (NC506:2013, 2013), (NC-TS527:2013, 2013) para cementos tipo P – 35. En todos los casos los valores de desviación estándar fueron inferiores al 5 %.

**Tabla 3.3** Valores de resistencia a la compresión (MPa) de los distintos tipos tecnológicos.

	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>
<b>CP</b>	17.60	28.70	35.20
<b>CA750</b>	20.44	29.34	37.53
<b>CA800</b>	30.25	41.69	56.88
<b>CA850</b>	25.97	31.31	35.84
<b>CB750</b>	20.03	23.28*	27.65*
<b>CB800</b>	24.66	34.81	44.63
<b>CB850</b>	15.97*	28.38	30.72
<b>CC750</b>	24.59	28.59	35.16
<b>CC800</b>	26.91	36.25	45.62
<b>CC850</b>	15.59*	23.03*	25.03*

\* Inferiores a los valores normados establecidos para un CP P-35

A los 3 días, los morteros de prácticamente todas las series presentan valores de resistencia a la compresión superiores a los de la serie de referencia CP, cumpliendo con las especificaciones normadas. Sin embargo, los tipos tecnológicos B y C calcinados a 850 °C no cumplen con este criterio. Los resultados para esta edad no permiten ofrecer criterios sobre la reactividad puzolánica en los sistemas, debido a que a edades tempranas los efectos

producidos están también asociados a transformaciones puramente físicas como el efecto *filler* (nucleación y crecimiento a edades tempranas de los productos de hidratación) (Cyr et al., 2006). Sin embargo, el efecto *filler* en sí mismo es fuertemente influenciado por la superficie específica de los productos de calcinación, de lo que se deduce que este parámetro es significativamente menor para los productos de calcinación a 850 °C de los tipos tecnológicos B y C. Este comportamiento puede ser en parte explicado por la formación a altas temperaturas de productos de reacción de la caolinita y la calcita, típicamente fases vítreas ricas en Ca, Si y Al y de muy baja superficie específica. En el caso del tipo tecnológico B es el que más alto contenido promedio de calcita presenta. Los tipos tecnológicos A y C difieren significativamente en cuanto a sus contenidos de caolinita y presentan similares contenidos promedios de calcita. Sin embargo, en el caso de la capa C ambas fases minerales se encuentran íntimamente mezcladas, no así en el tipo tecnológico A donde la caolinita se presenta en forma de capas relativamente homogéneas. Por tanto, las reacciones en estado sólido de los productos de descomposición de la caolinita y de la calcita se ven favorecidas en los tipos tecnológicos B (alto contenido de calcita) y sobre todo en el tipo tecnológico C (alto grado de contacto entre la calcita y la caolinita).

De manera general, las tendencias observadas se mantienen a los 7 y 28 días, con los menores valores de resistencia a la compresión en comparación con la serie CP para las series CC850, CB850 y CB750. Para todos los tipos tecnológicos los valores de resistencia a la compresión fueron fuertemente influenciados por las temperaturas de calcinación, con los mayores valores alcanzados para arcillas calcinadas a 800 °C. En todos los casos las mayores resistencias se obtuvieron para los productos de calcinación de la capa A. El comportamiento anómalo del tipo tecnológico C en relación a su contenido de minerales arcillosos del grupo

de la caolinita se le atribuye al alto grado de contacto que existe en esta capa entre la calcita y los minerales arcillosos del grupo de la caolinita.

### **3.3. Evaluación del efecto de las arcillas sobre la cinética de hidratación del cemento Pórtland**

Para una mejor comprensión de la interacción entre el CP y las arcillas calcinadas se analizan a continuación los resultados de los ensayos calorimétricos realizados en pastas con un 30 % de sustitución de CP por los productos de calcinación de las series CA750, CA800, CA850, CB750, CB800, CB850, CC750, CC800 y CC850, utilizando una serie de referencia 100 % CP.

Los resultados de las curvas de evolución de calor normalizadas al contenido de CP en las pastas, representativas de la cinética de hidratación, se presentan en las figuras 3.6; 3.7 y 3.8 para cada uno de los tipos tecnológicos por separado. Al comparar el comportamiento de las mezclas CP – arcilla calcinada con la serie de referencia observamos que no hay un cambio apreciable en la duración del período de inducción, aunque si en la pendiente del período de aceleración, lo que se corresponde con una mayor velocidad en la formación de productos de hidratación, específicamente CSH, pues esta primera etapa es dominada por la hidratación de la alita del CP para producir silicatos de calcio hidratados. Tanto durante el período de inducción como durante la reacción principal de los silicatos de calcio (alita) se observa que el calor liberado normalizado al contenido de CP en la pasta es superior en los sistemas con incorporación de arcillas calcinadas que en la serie de referencia. Este comportamiento es producto del efecto *filler* de las arcillas calcinadas, que puede dividirse en dos componentes: el aumento en el grado de hidratación del clínquer a edades tempranas producto del efecto de dilución (mayor relación agua/cemento efectiva en los sistemas mezclados) y el aporte de la

superficie específica adicional asociada a las arcillas calcinadas que facilita los mecanismos de nucleación heterogénea para la formación de los productos de hidratación (Alujas, 2010), (Almenares, 2017).

El segundo e intenso máximo en la curva de calor de hidratación, que se extiende aproximadamente desde las 5 hasta las 15 horas, corresponde a la reacción de los aluminatos y a la formación secundaria de etringita, producto de la desorción de los sulfatos adsorbidos en la superficie de los productos de hidratación. Este efecto está marcadamente influenciado por la superficie específica de los reaccionantes y por la disponibilidad de alúmina reactiva. El inicio de esta reacción y el calor total acumulado asociado a esta fueron calculados a partir de las curvas calorimétricas y se presentan en la Tabla 3.4, donde se evidencia que el calor total acumulado asociado a la reacción de los aluminatos sigue el siguiente orden:  $CA < CB < CC$ . La mayor intensidad de este efecto para los productos de calcinación de la Capa C se fundamenta por su relativamente alto contenido de caolinita en comparación con los demás tipos tecnológicos, lo cual puede constituir un factor potencialmente negativo en el desarrollo de la resistencia mecánica sino se acompaña de un adecuado ajuste de los sulfatos. Debido a la alta cantidad de alúmina reactiva aportada por la arcilla calcinada, la formación de fases tipo AFt y AFm interfiere en la normal hidratación del CP, lo que podría explicar parcialmente la relativamente baja resistencia mecánica de esta serie en comparación con su contenido de caolinita.

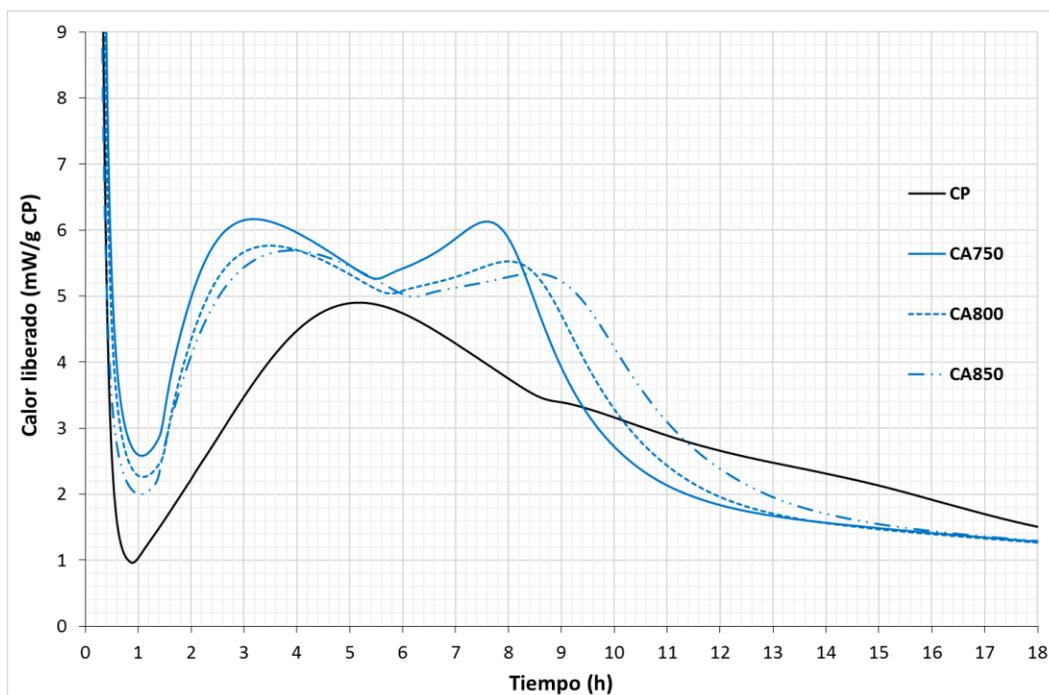
Para cada tipo tecnológico, a medida que aumenta la temperatura de calcinación de la muestra, se retrasa el inicio de la reacción de los aluminatos y ocurre una ligera disminución en la cantidad de calor liberado durante dicha reacción. Esto se relaciona con la disminución de la superficie específica que ocurre con el aumento de la temperatura de calcinación,

producto de los cambios morfológicos que ocurren en los productos de calcinación (Alujas, 2010), (Almenares, 2017).

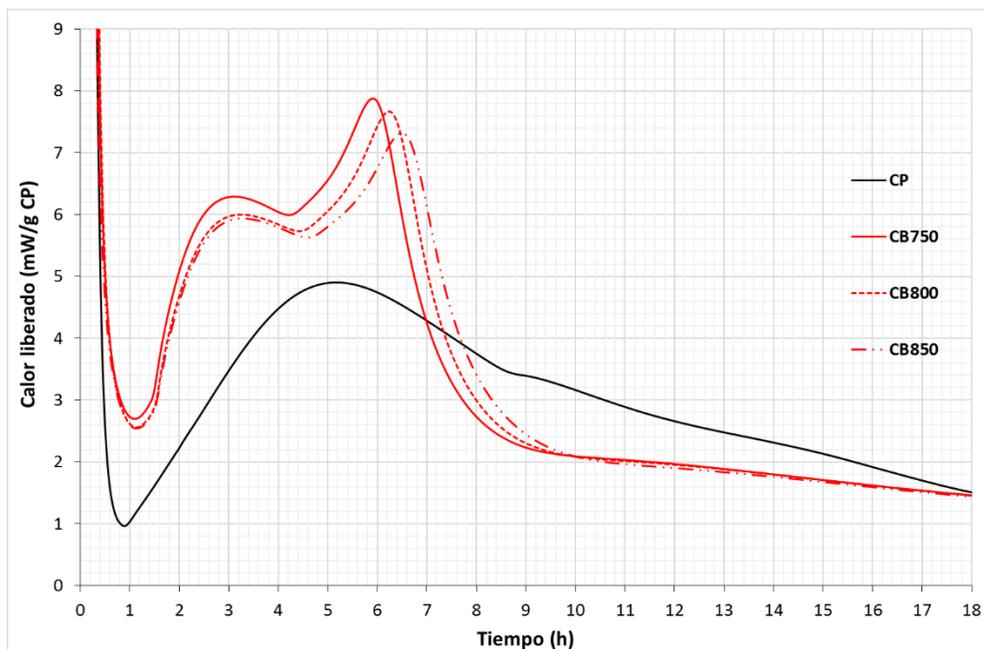
**Tabla 3.4** Calor total acumulado y tiempo de inicio aparente del segundo efecto térmico.

	CA750	CA800	CA850	CB750	CB800	CB850	CC750	CC800	CC850
Calor acumulado (J/g CP)	129,03	126,07	127,68	145,48	143,38	140,60	151,25	145,26	139,38
Tiempo inicial aparente (h)	5,50	5,77	6,20	4,22	4,40	4,60	4,15	4,47	4,82

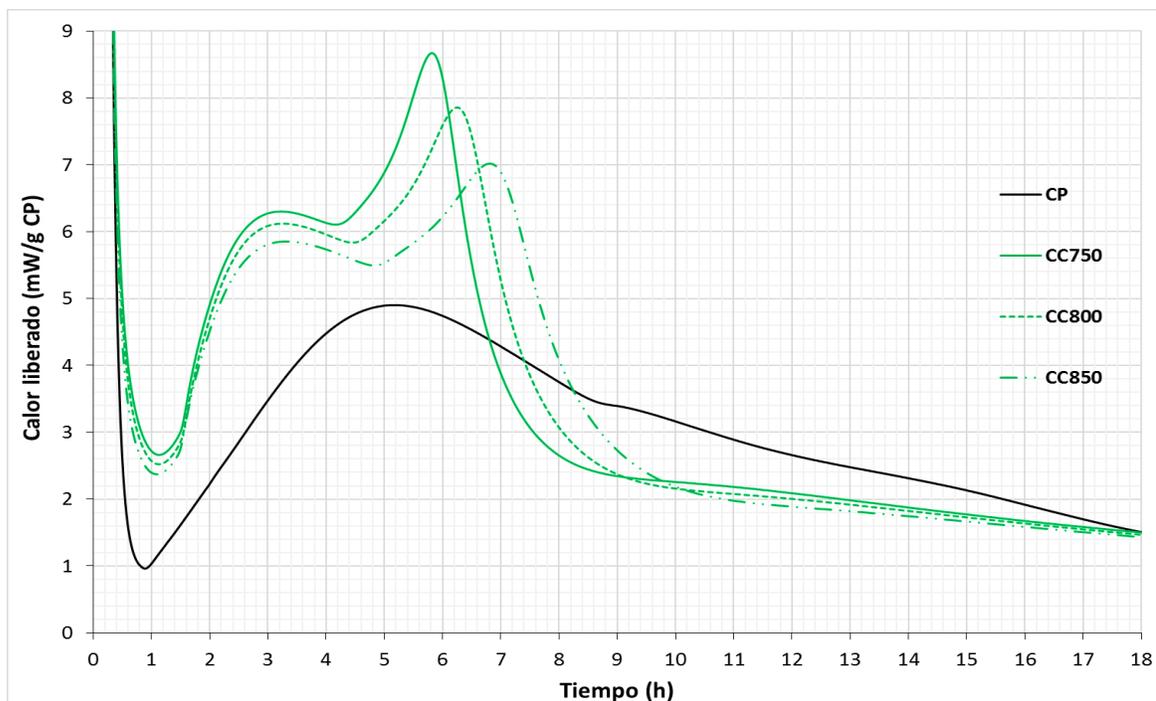
Para tiempos comprendidos entre las 18 y las 72 horas (Figura 3.9) se observa que el calor liberado normalizado al contenido de CP es superior en los sistemas con incorporación de arcillas calcinadas con respecto a la serie de referencia. Esta zona de la curva calorimétrica está asociada a la formación de fases tipo AFm, las cuales se favorecen en presencia de arcillas calcinadas por el aporte adicional de alúmina reactiva al sistema (Alujas, 2010).



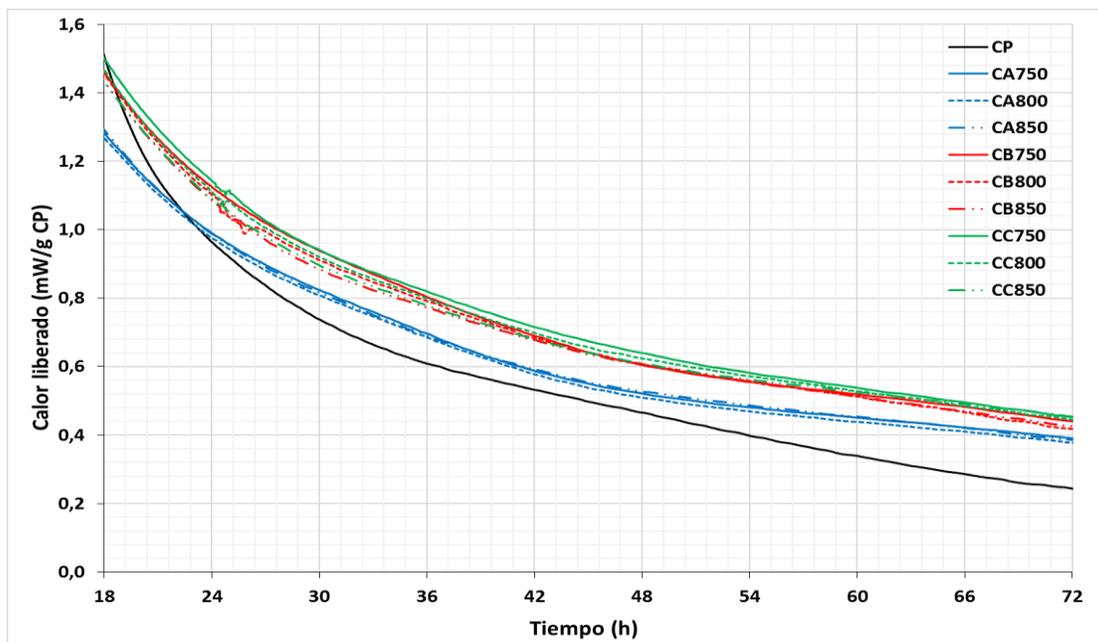
**Figura 3.6** Curvas de calor liberado para los productos de calcinación del tipo tecnológico A durante las primeras 18 horas.



**Figura 3.7** Curvas de calor liberado para los productos de calcinación del tipo tecnológico B durante las primeras 18 horas.



**Figura 3.8** Curvas de calor liberado para los productos de calcinación del tipo tecnológico C durante las primeras 18 horas.



**Figura 3.9** Curvas de calor liberado para los productos de calcinación del tipo tecnológico para tiempos comprendidos entre las 18 y las 72 horas.

### 3.4. Criterio de selección de mezcla

A partir de los resultados de investigaciones previas (He et al., 1995), (Fernández, 2009), (Alujas, 2010), (Castillo, 2010), (Antoni, 2013), (Vizcaíno, 2014), (Avet et al., 2016), se conoce que para obtener un material con alta reactividad puzolánica, el contenido de minerales del grupo de la caolinita, no debe ser inferior al 40 % en masa. Basándose en lo anteriormente planteado, es posible estimar en qué proporciones deben ser mezclados los tres tipos tecnológicos de arcilla de manera tal que se obtenga un material con potencialidades para la producción de MCS de alta reactividad.

De acuerdo a su contenido de caolinita, los tres tipos tecnológicos que componen el depósito arcilloso se pueden mezclar en cualquier proporción; pues en todos los casos se obtiene un contenido de caolinita superior al 40 %. Para maximizar el contenido de caolinita, se puede ampliar el criterio límite hasta un 45 %. En este caso, los contenidos máximos de los tipos

tecnológicos A y B en la mezcla no deben ser superiores al 55 y 60 % respectivamente, mientras que el tipo tecnológico C, más rico en minerales del grupo de la caolinita, puede estar presente en cualquier proporción.

La principal limitante en la explotación del yacimiento es minimizar el contenido de calcita en la mezcla, al tiempo que se maximiza el aprovechamiento de cada uno de los tipos tecnológicos y se genera un mínimo de rechazo durante la explotación del yacimiento, en correspondencia con los criterios de aprovechamiento de los recursos minerales y explotación no selectiva que rigen la actividad minera en nuestro país. El contenido máximo de calcita es un valor difícil de definir, ya que el potencial efecto perjudicial de la calcita sobre los productos de calcinación depende no solo del contenido de este mineral en la muestra, sino también de parámetros tecnológicos como la temperatura de calcinación. En un reciente estudio (Zunino and Scrivener, 2018), estableció que el contenido de calcita en la muestra no debe superar el 8 %. Tomando este criterio como referencia se propone limitar el contenido del tipo tecnológico B en la mezcla a un 25 %, con el 75 % restante aportado a partes iguales por los tipos tecnológicos A (37,5 %) y C (37,5 %). De esta forma, se obtiene una mezcla de los tres tipos tecnológicos con un contenido de minerales del grupo de la caolinita no inferior al 45 % y de calcita no superior al 8 %. Los razonamientos expuestos pueden expresarse en forma de los diagramas bidimensionales que se muestran en las figuras 3.10 y 3.11, donde la zona que se corresponde con los criterios antes mencionados aparece sombreada en verde y donde, para cada punto del diagrama, la suma de las fracciones másicas de los distintos tipos tecnológicos en la muestra es igual a la unidad.

		Capa B																		
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95
Capa A	0.95	40.69																		
	0.90	41.24	40.77																	
	0.85	41.78	41.31	40.85																
	0.80	42.32	41.85	41.39	40.93															
	0.75	42.86	42.39	41.93	41.47	41.01														
	0.70	43.40	42.93	42.47	42.01	41.55	41.08													
	0.65	43.94	43.48	43.01	42.55	42.09	41.62	41.16												
	0.60	44.48	44.02	43.55	43.09	42.63	42.16	41.70	41.24											
	0.55	45.02	44.56	44.09	43.63	43.17	42.70	42.24	41.78	41.32										
	0.50	45.56	45.10	44.63	44.17	43.71	43.25	42.78	42.32	41.86	41.39									
	0.45	46.10	45.64	45.18	44.71	44.25	43.79	43.32	42.86	42.40	41.93	41.47								
	0.40	46.64	46.18	45.72	45.25	44.79	44.33	43.86	43.40	42.94	42.47	42.01	41.55							
	0.35	47.18	46.72	46.26	45.79	45.33	44.87	44.40	43.94	43.48	43.01	42.55	42.09	41.63						
	0.30	47.72	47.26	46.80	46.33	45.87	45.41	44.94	44.48	44.02	43.56	43.09	42.63	42.17	41.70					
	0.25	48.26	47.80	47.34	46.87	46.41	45.95	45.49	45.02	44.56	44.10	43.63	43.17	42.71	42.24	41.78				
	0.20	48.80	48.34	47.88	47.42	46.95	46.49	46.03	45.56	45.10	44.64	44.17	43.71	43.25	42.78	42.32	41.86			
	0.15	49.35	48.88	48.42	47.96	47.49	47.03	46.57	46.10	45.64	45.18	44.71	44.25	43.79	43.33	42.86	42.40	41.94		
	0.10	49.89	49.42	48.96	48.50	48.03	47.57	47.11	46.64	46.18	45.72	45.26	44.79	44.33	43.87	43.40	42.94	42.48	42.01	
0.05	50.43	49.96	49.50	49.04	48.57	48.11	47.65	47.19	46.72	46.26	45.80	45.33	44.87	44.41	43.94	43.48	43.02	42.55	42.09	

**Figura 3.10** Contenido de minerales arcillosos del grupo de la caolinita (>45,0 %) según las proporciones de mezclado de los tipos tecnológicos

		Capa B																		
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95
Capa A	0.95	4.57																		
	0.90	4.54	5.41																	
	0.85	4.51	5.38	6.26																
	0.80	4.48	5.36	6.23	7.10															
	0.75	4.46	5.33	6.20	7.07	7.95														
	0.70	4.43	5.30	6.17	7.05	7.92	8.79													
	0.65	4.40	5.28	6.15	7.02	7.89	8.76	9.64												
	0.60	4.38	5.25	6.12	6.99	7.86	8.74	9.61	10.48											
	0.55	4.35	5.22	6.09	6.97	7.84	8.71	9.58	10.45	11.33										
	0.50	4.32	5.19	6.07	6.94	7.81	8.68	9.55	10.43	11.30	12.17									
	0.45	4.29	5.17	6.04	6.91	7.78	8.66	9.53	10.40	11.27	12.14	13.02								
	0.40	4.27	5.14	6.01	6.88	7.76	8.63	9.50	10.37	11.24	12.12	12.99	13.86							
	0.35	4.24	5.11	5.98	6.86	7.73	8.60	9.47	10.35	11.22	12.09	12.96	13.83	14.71						
	0.30	4.21	5.08	5.96	6.83	7.70	8.57	9.45	10.32	11.19	12.06	12.93	13.81	14.68	15.55					
	0.25	4.18	5.06	5.93	6.80	7.67	8.55	9.42	10.29	11.16	12.04	12.91	13.78	14.65	15.52	16.40				
	0.20	4.16	5.03	5.90	6.77	7.65	8.52	9.39	10.26	11.14	12.01	12.88	13.75	14.62	15.50	16.37	17.24			
	0.15	4.13	5.00	5.87	6.75	7.62	8.49	9.36	10.24	11.11	11.98	12.85	13.73	14.60	15.47	16.34	17.21	18.09		
	0.10	4.10	4.97	5.85	6.72	7.59	8.46	9.34	10.21	11.08	11.95	12.83	13.70	14.57	15.44	16.31	17.19	18.06	18.93	
0.05	4.07	4.95	5.82	6.69	7.56	8.44	9.31	10.18	11.05	11.93	12.80	13.67	14.54	15.42	16.29	17.16	18.03	18.90	19.78	

**Figura 3.11** Contenido de calcita (< 8,0 %) según las proporciones de mezclado de los tipos tecnológicos

## CONCLUSIONES

- El depósito arcilloso Yaguajay se conforma por los tipos tecnológicos A, B y C de diferente litología. En todos predomina la caolinita como mineral arcilloso y el cuarzo, la calcita y la goethita como principales minerales no arcillosos. El contenido de minerales del grupo de la caolinita oscila entre un 40 % (A y B) y un 50 % (C). Los contenidos de calcita son en general inferiores al 5 %, excepto en el tipo tecnológico B, con un 20 %. Los contenidos de fases ricas en hierro aumentan progresivamente, según la secuencia  $A < B < C$ .
- En todos los casos la reactividad puzolánica de los productos de calcinación es fuertemente influenciada por la temperatura de calcinación, alcanzándose la mejor reactividad a 800 °C y la más baja a los 850 °C. Otros factores que pueden afectar negativamente la reactividad puzolánica son los altos contenidos de calcita (tipo tecnológico B) y el alto grado de contacto entre la calcita y la caolinita (tipo tecnológico C). La mayor reactividad se alcanza para los productos de calcinación del tipo tecnológico A.
- Para una explotación sustentable del yacimiento, se recomienda que la muestra compósito destinada a la producción industrial tenga una composición aproximada de 37,5 % Tipo A, 25 % Tipo B y 37,5 % Tipo C.
- Los productos de calcinación de los distintos tipos tecnológicos afectan la cinética de hidratación del CP actuando predominantemente como *filler* a edades tempranas e incrementando significativamente la intensidad de las reacciones de hidratación de los aluminatos.

## **RECOMENDACIONES**

- Profundizar en la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de los distintos tipos tecnológicos, a partir del empleo de métodos alternativos de análisis como la solubilidad alcalina
- Evaluar para los distintos tipos tecnológicos la influencia del grado de contacto entre la calcita y la caolinita en la reactividad puzolánica de los productos de calcinación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACI 2000. Cement and concrete terminology. *In: AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, A.-R. (ed.).* Detroit, Michigan.
2. ALMENARES, R. S. 2017. *Potencialidades de arcillas caoliníticas cubanas para ser empleadas como fuente de materia prima en la obtención de materiales cementicios suplementarios* Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas
3. ALONSO, S. & PALOMO, A. 2001. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 31, 25-30.
4. ALUJAS, A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente* Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas
5. ALUJAS, A. 2016. Hidratación del cemento Portland Parte II.
6. AMBROISE, J., MARTIN-CALLE, S. & PÉRA, J. 1992. Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. *Proc. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag Nat. Pozzolans Concr.* ACI, Detroit, USA.
7. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S. & PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 161-168.
8. ANTONI, M. 2013. *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone.* École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
9. ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F. & SCRIVENER, K. 2012. Cement substitution by blends of metakaolin and limestone. *Cem. Concr. Res.*, 42, 1579-1589.
10. APOLINAIRE, E. C. 2015. *Influencia de las características químico-mineralógicas de arcillas caoliníticas cubanas en la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación* Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas
11. ARCIAL, F. 2014. *Propuesta de muestreo en la Franja arcillosa Remedios-Yaguajay para uso en la fabricación de Cemento Bajo Carbono ( LCC ).*
12. ARIKAN, M., ET AL. 2009. Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Construction and Building Materials*, 23, 62-70.
13. AUTORES, C. D. 1992. *Léxico Estratigráfico de Cuba* Ciudad de la Habana:.
14. AUTORES, C. D. 2018. Instructivo técnico. Prueba industrial de producción de cemento de bajo carbono LC<sup>3</sup>. *In: (CIDEM), C. D. I. Y. D. D. E. Y. M. (ed.).*
15. AVET, F., SNELLINGS, R., ALUJAS, A., BEN, M. & SCRIVENER, K. 2016. Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cem. Concr. Res.* , 85, 1-11.
16. AYLARD, R. & HAWSON, L. 2002. Our agenda for action. *World Business Council for Sustainable Development and Cement Sustainability Initiative (WBCSD-CSI)* [Online].
17. BARNETT, K. W. & TORRES, E. 2010. Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Portland Cement Industry.
18. BARONIO, G. & BINDA, L. 1997. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. . *Construction and Building Materials*, 11(1).
19. BERGAYA, F. & LAGALY, G. 2006. *General Introduction: clays, clays minerals and clay ciencia*, Elsevier Ltd.
20. BRAVO, N. P. 2004. *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos.* . Universidad de Belgrano.
21. BRIGATTI, M. F., GALAN, E. & THENG, B. K. G. 2006. *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, Elsevier Ltd.

22. BROWN, G. 1961. *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals*, London, Jarrold&Sons Ltd.
23. CASTILLO, R. 2010. *Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza*. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
24. CEMBUREAU Cement industry-main characteristics.
25. 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.
26. DIXON, J. B. & SCHULZE, D. G. 2002. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Madison, WI, Soil Science Society of America.
27. DOPICO, J., J., M., F., DAY R., MIDDENDORF B., GEHOKE M. & L., M. 2008. Desarrollo de hormigones con aglomerantes cal-puzolanas finas como materiales cementicios suplementarios. *Cement & Concrete Research*.
28. ECRA, E. C. R. A. & CSI, C. S. I. 2017. *Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead*, ECRA, Düsseldorf and Geneva.
29. FERNÁNDEZ, R. 2009. *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*. École Polytechnique Federale de Lausanne.
30. FERNANDEZ, R., MARTIRENA, F. & SCRIVENER, K. L. 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.*, 41, 113–122.
31. FOLEY, N. K. 1999. *Environmental characteristics of clays and clay mineral deposits*, Reston, Virginia.
32. FRIAS, M., DE ROJAS, M. I. S. & CABRERA, J. T. 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 30, 209-216.
33. GALÁN, E. 2006. Genesis of clay minerals. In: F. BERGAYA, B. K. G. T., G. LAGALY (ed.) *Handb. Clay Sci.*: Elsevier Ltd.
34. GARG, N. & SKIBSTED, J. 2014. Thermal Activation of a Pure Montmorillonite Clay and Its Reactivity in Cementitious Systems. *J. Phys. Chem. C.*, 5, 11464–11477.
35. GARG, N. & SKIBSTED, J. 2015. *Heated Montmorillonite: Structure, Reactivity, and Dissolution*, Netherlands, Dordrecht / Heidelberg / New York / London, Springer.
36. GAVA, G. P. & PRUDENCIO JR, L. R. 2007. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 1. *Mag. Concr. Res.*, 59, 729–734.
37. GUERRA, I. 2013. *Evaluación de la mineralogía y composición química en la reactividad puzolánica de arcillas caoliníticas cubanas* Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas
38. HABERT, G., CHOUPAY, N., ESCADEILLAS, G., GUILLAUME, D. & MONTEL, J. M. 2009. Clay content of argillites : Influence on cement based mortars. *Appl. Clay Sci.*, 43, 322-330.
39. HABERT, G., CHOUPAY, N., MONTEL, J. M., GUILLAUME, D. & ESCADEILLAS, G. 2008. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 38, 963-975.
40. HABERT, G., ET AL. 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 43(3-4), 322-330.
41. HARVEY, C. C. & LEGALY, G. 2006. Conventional applications. *Handb. Clay Sci., Developmen* [Online].

42. HE, C., OSBAECK, B. & MAKOVICKY, E. 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cem. Concr. Res.* , 25, 1691-17002.
43. HELLER-KALLAI, L. 2006. *Handbook of clay science*, Elsevier Ltd. .
44. HENDRIKS, C. A., WORRELL, E., MARTIN, N., MEIDA, L. O., JAGER, D. D. & RIEMER, P. 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. *Fourth Int. Conf. Greenh. Gas Control Technol.*
45. HEWLETT, P. C., BENSTED, J., BLEZARD, R. G., BROWN, B., CAPMAS, A., EDMEADES, R. M., EGLINTON, M., FIDJESTEL, P., GLASSER, F. P., JACKSON, P. J., LACHOWSKI, E. E., LAWRENCE, C. D., LEWIS, R., MACPHEE, D. E., MASSAZZA, F., MORANVILLEREGOURD, M., ODLER, I., SCRIVENER, K. L. & SIMS, I. 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete.*, Elsevier Science & Technology Books.
46. HILLIER, S. 1995. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. *In: CLAYS*, O. M. (ed.). Springer.
47. JUENGER, M. C. G. & SIDDIQUE, R. 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cem. Concr. Res.*
48. KADRI EL-H., K. S., E., SIDDIQUE R. & G., D. S. 2008. Influence of MK and Silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Cement & Concrete Research.*
49. KERR, P. F. 1960. *Mineralogía Optica*.
50. KHAN, M. I. & SIDDIQUE, R. 2011. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. *Resour. Conserv. Recycl.* , 57, 30-35.
51. MACKENZIE R.C., M. B. D. 1966. Clay mineralogy. *Earth-Science Reviews*.
52. MAKOVICKY, E., HE, C. & OSBAECK, B. 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Appl. Clay Sci.*, 9, 165–187.
53. MAKOVICKY, E., HE, C. & OSBAECK, B. 1995. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Applied Clay Science*, 5, 337-354.
54. AKOVICKY, E., HE, C. & OSBAECK, B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* , 10, 351–368.
55. MALINOWSKI, R. 1979. Concrete and mortar in ancient aqueducts. *Concrete international*, 66-76.
56. MARTIRENA, J. 2009. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa.
57. MARTIRENA, J. F. 2003. *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa.*
58. MARTIRENA, J. F., MIDDENDORF, B., GEHRKE, M. & BUDELMANN, H. 1998. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. *Cem. Concr. Res.* , 28, 1525–1536.
59. MATSCHEI, T. & GLASSER, F. P. 2010. Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate. *Cement and Concrete Research*, 763–777.
60. EUNIER, A. 2005. *Clays*, Verlag, Berlin Heidelberg, Springer.
61. MIELENZ, R. C. 1983. Mineral admixtures - History and background. *Concrete international*, 34-42.
62. MILLOT, G. 1979. *Clay. Sci. Am.*, 240 108–118.

63. MOSTAFA, N. Y. & BROWN, P. W. 2005. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta* [Online], 435.
64. MURRAY, H. 2002. *Industrial Clays Case Study*. IIED and WBCSD, MMSD-Indiana University.
65. MURRAY, H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Appl. Clay Sci.* , 17, 207-221.
66. NC95:2011 2011. CEMENTO PORTLAND — ESPECIFICACIONES
67. NC506:2013 2013. CEMENTO HIDRÁULICO — MÉTODO DE ENSAYO — DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA
68. NC-TS527:2013 2013. CEMENTO HIDRÁULICO — MÉTODOS DE ENSAYO — EVALUACIÓN DE LAS PUZOLANAS
69. NC-TS528:2013 2013. CEMENTO HIDRÁULICO — PUZOLANAS — ESPECIFICACIONES.
70. PANE, I. & HANSEN, W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35, 1155-1164.
71. PAPADAKIS, V. G. & TSIMAS, S. 2002. *Supplementary cementing materials in concrete Part I: efficiency and design*.
72. PAYA, J., MONZO, J., BORRACHERO, M. V., MELLADO, A. & ORDONEZ, L. M. 2001. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, 31, 227-231.
73. POURKHORSHIDI, A. R., NAJIMI, M., PARHIZKAR, T., JAFARPOUR, F. & HILLEMEIER, B. 2010. Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans. *Cem. Concr. Compos.* , 32, 794–800.
74. PURNELL, P. 2013. The carbon footprint of reinforced concrete. *Advances in Cement Research*, 25(1), 1-7.
75. PUSCH, R. 2006. *Mechanical properties of clay and clays minerals*, Elsevier Ltd.
76. RAMEZANIANPOUR, A. A. 2014. *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*, Verlag Berlin Heidelberg, Springer.
77. RIGHI, D. & MEUNIER, A. 1995. *Origin of clays by rock weathering and soil formation*, Springer.
78. ROSELL, M. 2007. Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. *II Conv. Cuba. Ciencias La Tierra, GEOCIENCIAS'2007, Sociedad Cubana de Geología*. La Habana, Cuba.
79. RUAN, C.-D. & WARD, C. R. 2002. Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods. *Applied Clay Science*, 21, 227-240.
80. 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.
81. SAGAR NAYA, P. & SINGH, B. K. 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials. Science.*, 30, 235-238.
82. SCRIVENER, K. 2007. Durability course. EPFL, Switzerland.
83. SCRIVENER, K. L. 2014. Options for the future of cement. *Indian Concr. J.*, 88, 11-21.
84. SHA, W. & PEREIRA, G. B. 2001. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement and Concrete Composites*, 23, 455-461.
85. SIDDIQUE, R. & KLAUS, J. 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Appl. Clay Sci.* , 43, 392–400.

86. SIVEIRO FERNÁNDEZ, S. 2016. *Evaluación de arcillas de bajo grado de caolinita del depósito El Yigre para la producción de cemento de bajo carbono*. Universidad Central "Martha Abreu" de las Villas.
87. SNELLINGS, R. 2010. *Clays: Mineralogy, formation and activation*. .
88. SNELLINGS, R. 2011. *Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites*. Katholieke Universiteit
89. SNELLINGS, R., MERTENS, G. & ELSEN, J. 2012. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 74, 211-278.
90. SOUTH, W. & HINCZAK, I. 2001. *New Zealand Pozzolans-An ancient to a modern dilemma*, Third Canmet/ACI Int. Sustain. Dev. Cem. Concr., American concrete institute, Farmington Hills, Michigan.
91. 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.
92. TAYLOR, H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*, London, U.K, Academic Press.
93. TIRONI, A. 2013. *Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad pozzolánica*. Universidad Nacional de la Plata
94. TIRONI, A., TREZZA, M. A., IRASSAR, E. F. & SCIAN, A. N. 2012. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Mater. Sci.*, 1, 343-350.
95. TODOR, D. N. 1976. *Thermal analysis of minerals*, Kent, Inglaterra, Abacus Press.
96. TOLEDO FILHO, R. D., GONÇALVES, J. P., AMERICANO, B. B. & FAIRBAIRN, E. M. R. 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cem. Concr. Res.*, 37, 1357–1365.
97. TRINDADE, M. J., DIAS, M. I., COROADO, J. & ROCHA, F. 2009. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.*, 42, 345–355.
98. USGS 2015. *Mineral commodity summaries 2015*, Reston, Virginia.
99. USGS 2016. *Mineral Commodity Summaries 2016*, Reston, Virginia.
100. VELDE, B. 1992. *The stability of clays*, Springer.
101. VELDE, B. & MEUNIER, A. 2008. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, Springer Science & Business Media.
102. VIZCAÍNO, L., SÁNCHEZ, S., PÉREZ, A., DAMAS, S., SCRIVENER, K. & MARTIRENA, F. 2015. Industrial trial to produce low clinker, low carbon cement. *Press. J. Mater. Construcción*, 65.
103. VIZCAÍNO, L. M. 2014. *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer – arcilla calcinada - caliza* Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas
104. VIZCAYNO, C., GUTIÉRREZ, R. M., CASTELLO, R., RODRIGUEZ, E. & GUERRERO, C. E. 2010. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science*, 49, 405-413.
105. WBCSD 2015. *Low Carbon Technology Partnerships initiative (LCTPi)*, Geneva.
106. WBCSD/IEA 2009. *Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050*, Paris, Francia, IEA Publications.
107. WBCSD/IEA/CSI 2018. *Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry*, Paris, Francia, IEA Publications.
108. ZHANG, Y. M., SUN, W. & YAN, H. D. 2000. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22, 445-452.

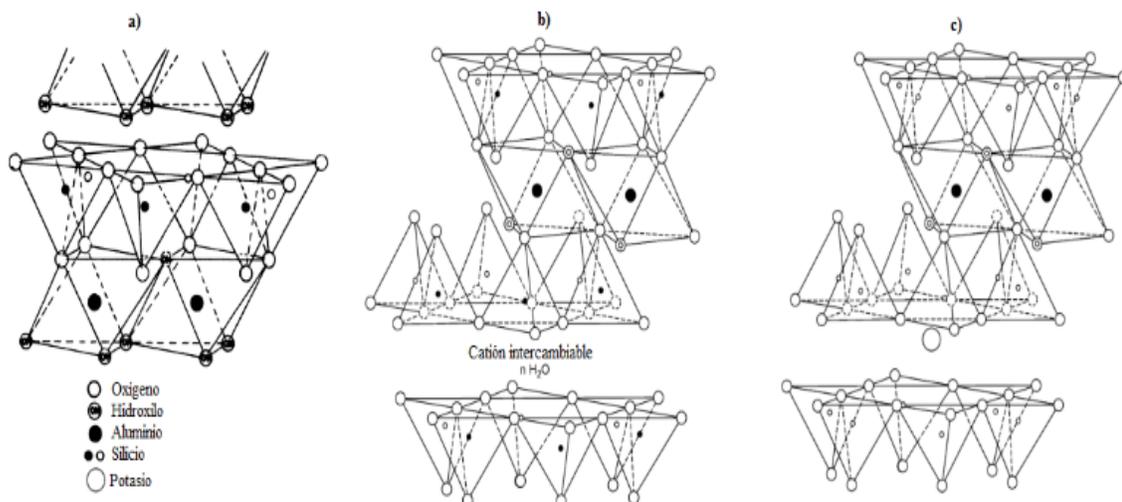
109. ZUNINO, F. & SCRIVENER, K. 2018. Assessing the effect of calcite impurities in clay on optimal dehydroxylation parameters for enhanced reactivity. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, *RILEM Bookseries* 16, 7.

## ANEXOS

### Anexo 1 Clasificación de los minerales arcillosos más comunes (Almenares, 2017).

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

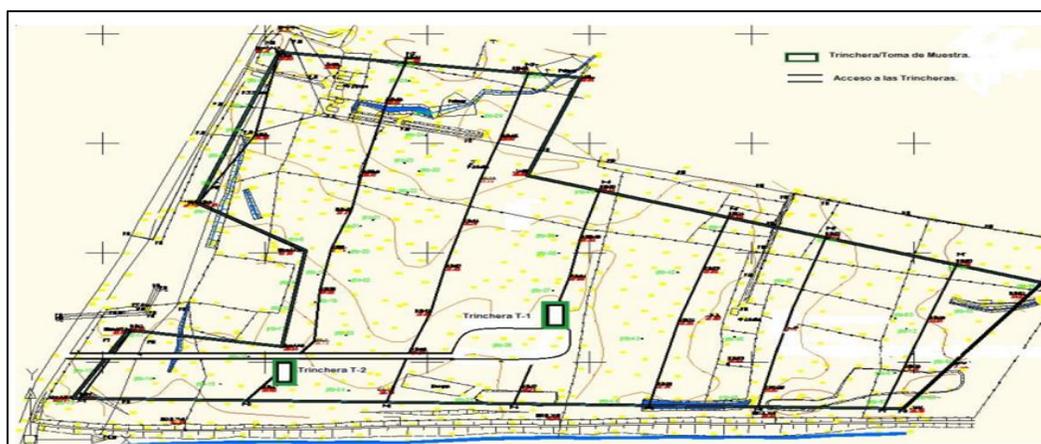
### Anexo 2. Estructura de la caolinita (a), montmorillonita (b) e illita (c). Modificadas a partir de Murray (Almenares, 2017).



**Anexo 3 Intervalo de temperatura de las principales transformaciones durante la activación térmica de las arcillas (Almenares, 2017).**

Minerales	Deshidratación			Deshidroxilación			Recristalización		
	200	250	350	400	450-700	750-800	850	900 -1000	1200
Caolinita									
Montmorillonita									
Illita									

**Anexo 4. Ubicación de las trincheras, pozos y perfiles del yacimiento Yaguajay (Autores, 2018).**



**Anexo 5. Acciones de destape y muestreo en el yacimiento Yaguajay.**

- a) Retroexcavadora en operaciones.      b) Destape de la trinchera 1 (T1).      c) Surcos en la pared de la trinchera (T1).



**Anexo 6. Resultados del análisis semicuantitativo preliminar de las muestras representativas de cada uno de los tipos tecnológicos que componen el depósito Yaguajay.**

CA_01			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-074-1784	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	31
01-072-1652	$CaCO_3$	Calcita	9
01-085-0457	$SiO_2$	Cuarzo bajo	41
01-071-1168	$TiO_2$	Anatasa	4
01-081-0463	$FeO(OH)$	Goethita	11
01-077-0022	$(Mg_{2,36}Fe_{0,48}Al_{0,16})Mg_{0,32}(Al_{1,28}Si_{2,72})O_{10}(OH)_2(H_2O)_{4,32}Mg_{0,32}$	Vermiculita 2\ITM\RG	3
01-078-0432	$Na_{0,45}Ca_{0,55}Al_{1,55}Si_{2,45}O_8$	Anortita sódica	1

CA_02			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-077-0022	$(Mg_{2,36}Fe_{0,48}Al_{0,16})Mg_{0,32}(Al_{1,28}Si_{2,72})O_{10}(OH)_2(H_2O)_{4,32}Mg_{0,32}$	Vermiculita 2\ITM\RG	2
01-081-0463	$FeO(OH)$	Goethita	12
00-046-1045	$SiO_2$	Cuarzo	42
01-072-1651	$CaCO_3$	Calcita	2
01-078-2486	$TiO_2$	Anatasa	4
01-083-0971	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	37

CB_01			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-083-0577	$CaCO_3$	Calcita	26
01-079-1906	$SiO_2$	Cuarzo	18
01-080-0885	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	39
01-089-4203	$TiO_2$	Anatasa	5
01-076-0847	$Mg_{3,41}Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}(OH)_2(H_2O)_{3,72}$	Vermiculita 2\ITM\RG	1
01-081-0463	$FeO(OH)$	Goethita	11

CB_02			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-072-1214	$CaCO_3$	Calcita	11
01-079-1906	$SiO_2$	Cuarzo	22
01-080-0886	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	47
01-089-4203	$TiO_2$	Anatasa	5
01-076-0847	$Mg_{3,41}Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}(OH)_2(H_2O)_{3,72}$	Vermiculita 2\ITM\RG	1
01-081-0463	$FeO(OH)$	Goethita	14

CC_01			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-085-0795	$SiO_2$	Cuarzo	22
01-089-4203	$TiO_2$	Anatasa	7
01-079-1570	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	64
01-080-1097	$Mg_{0,29}Mn_{1,42}Mn_{0,58}O_4(H_2O)_{1,7}$	Birnessita	3
01-086-2334	$CaCO_3$	Calcita	4

CC_02			
Código de referencia	Fórmula Química	Mineral	Semicuantitativo (%)
01-078-1996	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caolinita 1\ITA\RG	58
01-089-4203	$TiO_2$	Anatasa	7
00-005-0490	$SiO_2$	Cuarzo bajo	19
01-081-0463	$FeO(OH)$	Goethita	14
01-076-1746	$CaSO_4(H_2O)_2$	Yeso	2