



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

“Dr. Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia- Química

EVALUACIÓN DE MATERIALES PUZOLÁNICOS COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO DE BAJO CARBONO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Alberto Rafael Verdecia González

Moa, 2015



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

“Dr. Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia- Química

EVALUACIÓN DE MATERIALES PUZOLÁNICOS COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO DE BAJO CARBONO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Alberto Rafael Verdecia González

Firma: _____

Tutores: Prof. Asist. Roger Samuel Almenares Reyes, MSc.

Firma: _____

Prof. Tit. Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Dr. C.

Firma: _____

Moa, 2015

DEDICATORIA

A mis padres Luz María González Ferrales y Alberto Rafael Verdecia Rodríguez por su educación, amor y comprensión; además por siempre creer en mí.

A mis hermanos, y familia en general.

A todos los que creyeron y confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme salud y hacer posible que mi sueño de graduarme se cumpliera.

Muy especial al tutor MSc. Roger Samuel Almenares Reyes por todo su apoyo sincero e incondicional en la realización de esta tesis.

A mi padres Luz María González Ferrales y Alberto Rafael Verdecia Rodríguez que siempre me inculcaron lo importante que es ser un profesional.

A mis hermanos Yenney y Yoandris por su ayuda para que se cumpliera este deseo.

A una gran persona Yudilainis por ser parte de este hermoso momento.

A mi otra familia de Moa por su ayuda en los problemas que se presentaron en el transcurso de la universidad.

A mi tía Mayelin y primo Yanier por su apoyo incondicional.

A Yosbel Guerra por contribuir a desarrollar y terminar la tesis.

A mis compañeros de aula Andi, Luis Miguel, Osber, Yaxel, Salom, Malakia, Pombili, Dalianna, Yariagna, Yisel, por este tiempo juntos de alegrías y sufrimientos.

A los compañeros Camilo Matos González y Modesto Brunet Paneque del laboratorio de materiales de la construcción de la ECI 3 por toda su ayuda.

A los profesores que me dieron clase y a los que consejos sanos supieron darme; a todos los que de una y otra forma hicieron realidad este sueño y que no los menciono aquí, GRACIAS de corazón.

PENSAMIENTO

Los hombres de ideas y principios fijos, y, con verdadera conciencia de lo que son, no vacilan jamás en sus propósitos.

Máximo Gómez

RESUMEN

En el presente trabajo se determinaron las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes compuestos de clínker – puzolana – caliza – yeso, lo que permitieron pronosticar que el material arcilloso calcinado, las tobas vítreas y zeolitizadas poseen características apropiadas para ser empleados como material cementicio suplementario en la producción de cemento de bajo carbono. A partir de las técnicas analíticas se caracterizó desde el punto de vista químico – estructural y mineralógico el material arcilloso y tobáceo en su estado natural. Los componentes químicos principales identificados el material arcilloso en la toba vítrea y en la tova zeolitizada fueron, dióxido de silicio, aluminio y hierro. Los mejores resultados se obtuvieron a partir de los aglomerantes elaborados con arcilla calcinada seguidos de las toba zeolitizada y la toba vítrea.

ABSTRACT

The presently work was determined the estates physique - mechanical of the agglomerates compound of clinker - pozzolans - limestone - gypsum, that allowed to predict that the roasted clay material, the vitreous tufas and zeolite possess appropriate characteristics to be used as material supplementary cementitious in the production of cement of low carbon. From the analytic techniques it was characterized from the point of view chemical - structural and mineralogical of the clay material and tobáceo in their natural state. The main chemical components identified of the clay material, in the vitreous tufa and in the tova zeolite to be the silicon dioxide, aluminum and iron. The best results were obtained from the agglomerates elaborated with roasted clay followed by the tufa zeolite and the vitreous tufa.

ÍNDICE

páginas

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	4
1.1 Materiales cementicios suplementarios (MCS)	4
1.1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland.....	4
1.1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual	5
1.1.3 Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos	7
1.2 Arcillas como material cementicio suplementario	8
1.3 Tobas zeolitizadas como puzolana natural	11
1.4 Tobas vítreas como material puzolánico.....	13
1.5. Materiales cementicios suplementarios en Cuba. Potencialidades de utilización	14
1.6 Reacción puzolánica	16
1.6.1 Evaluación de la reactividad puzolánica.....	17
1.7 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland.....	18
1.8 Cementos ternarios base Clínker	20
1.8.1 Hidratación del cemento Portland	20
1.8.2 Hidratación del cemento ternario base Clinker	22
1.8.3 Sistema ternario Clínker-Arcilla calcinada-Caliza	23
1.9 Conclusiones parciales.....	24
2. MATERIALES Y MÉTODOS	25
2.1 Selección de la materia prima	25
2.2 Descripción general de los depósitos de materiales puzolánicos	25
2.2.1 Depósito de arcilla Cayo Guam- La Delta	25
2.2.2 Depósito de tobas zeolitizadas de Caimanes.....	26
2.2.3 Depósito de tobas vítreas El Picao	27
2.3 Toma y preparación de la muestra	27
2.4 Técnicas empleadas en la caracterización de la materia prima natural	30
2.5 Preparación de los cementos base clínker-puzolana-caliza-yeso	30
2.6 Preparación de los morteros de cemento	32
2.7 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica	33
2.7.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión	34
2.8 Conclusiones Parciales	34
3. ANÁLISIS Y DICUSIÓN DE LOS RESULTADOS	36
3.1 Caracterización química de la materia prima natural	36
3.2 Composición mineralógica de las muestras en su estado natural.....	39

3.3 Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso	40
3.4 Valoración de las perspectivas de utilización de los aglomerantes formulados..	42
3.5 Conclusiones parciales.....	42
CONCLUSIONES	44
RECOMENDACIONES.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	46

INTRODUCCIÓN

Con el fin de atenuar el incremento de las emisiones de CO_2 por la producción de cemento, se han propuesto una serie de soluciones dentro de las que se encuentran las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y el empleo de adiciones minerales con carácter puzolánico, o puzolanas, en la sustitución parcial del clínker al CPO (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de materiales cementicios suplementarios, favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert et al., 2009).

La sustitución de una parte del clínker por otros constituyentes minerales en el cemento se convierte en la manera más efectiva para reducir la emisión específica de CO_2 por tonelada de cemento (Martirena, 2011).

Las principales adiciones conocidas son los materiales puzolánicos, dentro de los que se encuentran subproductos de las industrias siderúrgicas, desechos de la agricultura, las arcillas calcinadas, tobas vítreas y zeolitizadas en su forma natural. Si bien las cenizas volantes, las escorias de altos hornos y el humo de sílice se encuentran dentro de las puzolanas de más amplia utilización, todos estos materiales derivan de procesos y tecnologías industriales no siempre disponibles. Por tales motivos existe creciente interés en la utilización de fuentes naturales de materiales puzolánicos, que se considera la única alternativa para poner en práctica en nuestro país, por su amplia disponibilidad en todo el país, que se pueden considerar materiales locales.

La mayor experiencia ha estado en la introducción de la arcilla calcinada en forma de metacaolín como ingrediente del cemento de bajo carbono (LC3), que permite disminuir sustancialmente la emisión de CO_2 , pues su producción no depende de la calcinación de carbonatos, y a la vez reduce el contenido de clínker, que se produce al costo de calcinar carbonatos, y producir “ CO_2 químico” al descomponer la molécula de carbonato de calcio (CaCO_3). (Vizcaíno, 2014).

Por otra parte otros investigadores han demostrado las potencialidades para su empleo como materiales puzolánicos de las tobas vítreas y zeolitizadas (Almenares (2011) y Hernández (2010).

Sin embargo, estos materiales no se han estudiado como componentes del cemento de bajo carbono de base clínker – puzolana- caliza-yeso. La aparición de estos sistemas cementicios ha dado lugar al estudio de materiales que de varias génesis para lograr la diversificación de la producción y el uso racional de los recursos minerales.

Por lo que la existencia en la provincia de Holguín y en particular en la región de Moa – Sagua de Tánamo, de varios depósitos de materiales con posibilidades de empleo como material cementicio suplementario en la producción de cemento de bajo carbono ha dado lugar a la presente investigación, en la que se formula como:

Problema de la investigación:

¿Es posible obtener aglomerantes de base clínker – puzolana – caliza – yeso con materiales puzolánicos de la región de Moa – Sagua de Tánamo?

Objeto de estudio:

Materiales puzolánicos (arcillas calcinadas, tobas vítreas y tobas zeolitizadas) de la región de Moa.

Campo de acción:

Propiedades físico - mecánicas de los aglomerantes de base clínker – puzolana – caliza – yeso.

Objetivo General:

Evaluar los materiales puzolánicos de la región de Moa – Sagua de Tánamo como fuente de materia prima para la producción de cemento base clínker – puzolana – caliza - yeso.

Hipótesis:

Las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas del yacimiento Cayo Guam – La Delta, las tobas vítreas del yacimiento El Picao y tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes permiten su utilización como

materia prima para la obtención de puzolanas, capaces de ser empleadas en la formulación de cementos base clínker – puzolana – caliza - yeso.

Objetivos específicos:

1. Caracterizar desde el punto de vista químico y mineralógico los materiales arcillosos procedentes del sector Cayo Guam – La Delta y tobáceos de los yacimientos El Picao y Caimanes como fuente de materias primas para la obtención de cemento de bajo carbono.
2. Determinar las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso.

Tareas de la Investigación

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con el empleo arcillas calcinadas, tobas vítreas y zeolitizadas en la elaboración de aglomerantes tipo bajo carbono.
- Selección, toma y preparación de las muestras
- Caracterización de los materiales arcillosos y tobáceos
- Activación térmica de las arcillas a 800 °C.
- Formular y preparar aglomerantes de base clínker – caliza – puzolana – yeso (49 % de clínker, 30 % puzolana, 15 % de caliza, 6 % de yeso).
- Determinación de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes.
- Valoración de las perspectivas de utilización de los aglomerantes elaborados.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

1.1 Materiales cementicios suplementarios (MCS)

1.1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland

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

Durante los próximos 50 años, se prevé que el CPO permanezca como el material de construcción más usado en el mundo (Aitcin, 2000). En la elaboración del cemento Portland, la producción de clínker representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂, ya que más del 50 % del CO₂ liberado se debe a la descomposición de la caliza durante el proceso de fabricación del clínker. El reemplazo de una porción de clínker con materiales cementicios suplementarios está reconocida como la manera más efectiva de reducir las emisiones de CO₂ y disminuir los gastos energéticos asociados a la producción del cemento, al mismo tiempo que puede mejorarse o mantenerse la resistencia mecánica y la durabilidad del hormigón (Vizcaíno, 2014). Por lo tanto, se prevé un futuro escenario donde los materiales puzolánicos comenzarán a ser explotados con más intensidad (Alujas, 2010).

En el período 2000 – 2011 la industria de cemento duplicó su producción, alcanzando las 3600 millones de toneladas (Vizcaíno, 2014). El incremento de la demanda de los últimos años tiene su fundamento en el desarrollo y crecimiento de las llamadas “economías emergentes” que necesitan construir la infraestructura de base para la industrialización y urbanización en sus países. Solamente en 2010, países de Suramérica, África y Asia generaron el 85 % de la producción anual de cemento (Vizcaíno, 2014). Las predicciones para el 2050 de la *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD) (Vizcaíno, 2014) indican que en un escenario de alta demanda el incremento

de la producción alcanzará las 4400 millones de toneladas de cemento, otros pronósticos sitúan la demanda por encima de los 5000 millones (Vizcaíno, 2014). El mencionado incremento elevará de manera consecuente los niveles de emisiones de CO₂, si se mantienen las condiciones de producción actuales.

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

1.1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual

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

Los materiales que se emplean como sustitutos del clínker y que reaccionan con hidróxido de calcio, son llamados comúnmente MCS (Materiales Cementicios Suplementarios). El empleo de los MCS y el nivel de sustitución del clínker que estos pueden lograr dependen de la naturaleza y características químico - físicos de cada material, así como de su variable disponibilidad en cada región. El factor de reducción de clínker es limitado por la reducción de la resistencia, sobre todo a edades tempranas, y la baja cinética de reacción de muchos MCS en comparación con la dilución del cemento. Algunos MCS provocan un incremento en la demanda de agua, que tiene un efecto negativo en la reología (Vizcaíno, 2014). Todo ello restringe los niveles de sustitución de cemento aprobados en la normativa europea (Vizcaíno, 2014), por adiciones

puzolánicas, hasta el 35 %, en dependencia del tipo de material cementicio utilizado.

Por el impacto que causa con respecto a la reducción de las emisiones de CO₂, al mismo tiempo que posibilitan el aumento de los volúmenes de producción de cemento sin grandes costos de inversión asociados (Vizcaíno, 2014), el empleo de MCS como sustitutos del clínker en la producción de cementos mezclados constituye una de las alternativas ambientales por excelencia. El aumento de los niveles de sustitución de clínker ha estado liderado por las regiones con economías emergentes, como Latinoamérica, India y China, que se encuentran por encima de la media mundial de 22 % (Vizcaíno, 2014).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la sustitución del clínker lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Alujas, 2010). Mientras tanto, otras abundantes reservas de materiales puzolánicos permanecen prácticamente inexploradas, como es el caso de las cenizas de cáscara de arroz, las puzolanas naturales y las arcillas activadas térmicamente.

El desplazamiento en el consumo y en la producción del aglomerante hacia naciones menos industrializadas implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de estos países. Incluso en las regiones desarrolladas, el suministro de subproductos industriales con carácter puzolánico a la industria del cemento ha disminuido, con el resultante encarecimiento de estos productos (Alujas, 2010). Ante un futuro escenario donde los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados con más intensidad y las reservas y potencial producción de los productos tradicionalmente más empleados como puzolanas no podrán suplir su creciente demanda, es necesario potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a encontrar, caracterizar y desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, basadas principalmente en el aprovechamiento de los recursos disponibles en cada región o país, en concordancia con una política de desarrollo sustentable. En

este contexto, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente por constituir una potencial reserva de materiales puzolánicos, con amplia disponibilidad en casi todas las regiones, independientemente del grado de desarrollo económico (Alujas ,2010).

Existen abundantes reservas de materiales puzolánicos que permanecen prácticamente inexploradas, como se muestra en la figura 1.2.

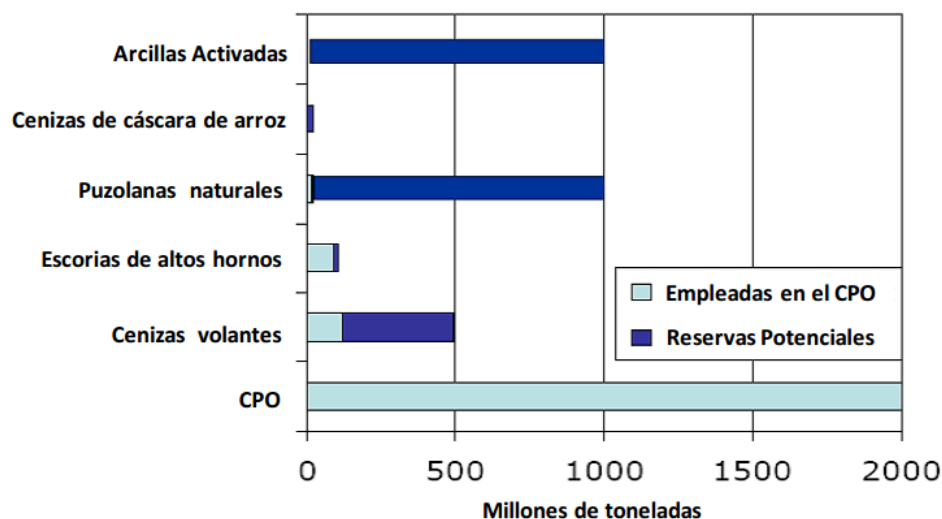


Figura 1.1 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del cemento Pórtland. Fuente: Alujas, 2010.

1.1.3 Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos

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

Dentro de las principales fuentes de MCS que se emplean actualmente se encuentran las puzolanas (Vizcaíno, 2014). Según su naturaleza, las puzolanas pueden clasificarse en dos grandes grupos: naturales y artificiales (Vizcaíno,

2014), y su efecto en morteros y hormigones, ya sea por su adición al cemento o al propio hormigón, ha sido ampliamente reportado en la literatura. Las propiedades de las mezclas fabricadas, dependerán del tipo de puzolana empleada, pero de manera general, incrementan la resistencia a edades avanzadas y la impermeabilidad del producto final, aunque también tienden a incrementar la demanda de agua (Vizcaíno, 2014).

Las puzolanas naturales más comunes son las tobas vítreas, tobas zeolíticas (que son las más abundantes en Cuba) y tierras de diatomeas (Vizcaíno, 2014). A pesar de presentar una gran variedad, las puzolanas naturales pasan por el problema de la disponibilidad, ya que no se encuentran distribuidas de manera uniforme sobre la corteza terrestre (Vizcaíno, 2014).

En el grupo de puzolanas artificiales se encuentran las pizarras, arcillas calcinadas, los residuos de productos cerámicos, así como las cenizas provenientes de procesos agrícolas como las de cáscara de arroz y las de bagazo de caña (Vizcaíno, 2014). También incluye los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes pulverizadas (PFA, por sus siglas en inglés), las escorias granuladas de alto horno (GBFS), y el humo de sílice (SF).

Otro MCS ampliamente usado por la industria del cemento es el carbonato de calcio en forma de piedra caliza sin calcinar. Aunque este no constituye una puzolana, se le adjudica cierta reactividad, que es muy baja en los cementos convencionales, por lo que se añade habitualmente en pequeñas proporciones como material inerte (Vizcaíno, 2014).

1.2 Arcillas como material cementicio suplementario

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. Para ello es necesario 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 F., 2006).

Actualmente existe un creciente interés en el empleo de las arcillas activadas en las investigaciones de nuevos materiales cementicios suplementarios. Por su amplia disponibilidad, relativa facilidad de tratamiento y demostradas propiedades puzolánicas una vez que son estructuralmente modificadas, estas representan una atractiva alternativa como fuente de puzolanas.

Bajo el término arcillas se engloba un vasto grupo de minerales cuyos elementos predominantes son el Si, el Al y el O, y cuyas propiedades fisicoquímicas derivan de su composición química, de su particular estructura interna en forma de capas (filosilicatos) y de su tamaño de grano muy fino (Alujas, 2010). Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (Pusch, 2006).

El término arcilla puede ser también empleado para expresar un criterio granulométrico que designa a los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 5 μm . Este criterio no es adecuado desde el punto de vista mineralógico, pues presupone que incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos como cuarzos y feldespatos podrían ser considerados arcillas cuando sus tamaños son lo suficientemente pequeños. Si bien la distribución granulométrica juega un importante papel en algunas propiedades de las arcillas, como su capacidad para formar suspensiones coloidales y manifestar un comportamiento plástico cuando son mezcladas con agua, es su particular estructura en forma de láminas lo que define su comportamiento y reactividad (Alujas, 2010).

Las arcillas están ampliamente distribuidas como constituyente esencial de los suelos y sedimentos, debido a que son mayoritariamente los productos finales de los distintos procesos de degradación de los aluminosilicatos formados a mayores presiones y temperaturas y que constituyen más del 70 % de la

corteza terrestre. Cuando están presentes en gran cantidad se presentan bajo la forma de rocas arcillosas. La roca arcillosa puede a su vez subdividirse en la fracción arcillosa, que contiene a las fases minerales que responden a las características estructurales de las arcillas, y la fracción no arcillosa, constituida generalmente por minerales con una composición química similar a la de las arcillas pero con una estructura cristalina diferente (Alujas, 2010). La presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral arcillosa es poco frecuente, y solo se da para orígenes muy específicos del yacimiento, como los de tipo hidrotérmico.

Lo más común es encontrarlas bajo la forma de depósitos de origen y tamaño variable y donde se mezclan más de un tipo de fases minerales arcillosas con otros minerales no arcillosos como cuarzo y feldespatos. A este tipo de yacimiento, en cuya fracción arcillosa no existe un claro predominio de una fase arcillosa en particular (contenido < 50 %), se les denomina yacimientos arcillosos multicomponentes, y al conjunto de fases arcillosas presentes en estos se les denomina fracciones arcillosas multicomponentes (Alujas, 2010).

En dependencia de las condiciones de intemperismo y de la composición química de la roca original, varios minerales arcillosos son favorecidos en su formación. Dentro de ellos, los más comunes son la caolinita, las esmectitas (montmorillonita), illita, clorita y palygorskita-sepiolita. Las illitas y las cloritas son formadas predominantes en climas fríos o templados, las esmectitas en climas mediterráneos y zonas tropicales con diferencias entre las estaciones, mientras que la formación de caolinita es más común bajo condiciones húmedas tropicales y ecuatoriales (Vizcaíno, 2014).

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

- Grupo caolinita: incluye los minerales caolinita, dickita, haloisita y nacrita. Algunas fuentes incluyen al grupo serpentinas por sus similitudes estructurales.
- Grupo smectita: incluye pirofilita, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita, hectorita.

- Grupo illita: incluye a las micas arcillosas y estos minerales generalmente provienen de la alteración hidrotermal de las rocas ígneas, es por eso que su composición química es tan diferente.
- Grupo clorita: incluye una amplia variedad de minerales similares con considerable variación química.

Cada partícula de arcilla está formada por varias capas compuestas fundamentalmente por láminas alternas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tetraédricas con láminas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Es común encontrar sustituciones isomórficas de la alúmina por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} . Si el catión es trivalente, la coordinación se torna di-octaédrica y es el caso de la gibsita; en cambio, si el catión es divalente, como en el caso del magnesio, las coordinaciones son tri-octaédricas (Vizcaíno, 2014).

De acuerdo con la manera en que en 2 o 3 capas de los filosilicatos que conforman su estructura interna se agrupan y mantienen enlazados, las arcillas son divididas en dos grupos principales según se muestra en la Tabla 1.1 (Vizcaíno, 2014).

Tabla 1.1 Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

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

1.3 Tobas zeolitizadas como puzolana natural

Rocas de origen volcano-sedimentario, asociadas a los Arcos Volcánicos, donde el vidrio volcánico se ha transformado en minerales zeolíticos, con una composición predominante mordenítica-clinoptilítica con variables contenidos de celadonita, montmorillonita y cuarzo, predominando en algunas regiones la mordenita y en otras la clinoptilolita. Son rocas vitroclásticas y cristalovitroclásticas, ligeras, porosas y masivas, colores claros gris-verde, presentándose en el perfil sin inclusiones con otras rocas o con alternancia de

areniscas, tufitas y conglomerados o sobrecorridas por lavas. La zeolitización es irregular promediando 70 % y en ocasiones más. Sus cuerpos son en capas de hasta centenares de metros de espesor, alcanzando gran desarrollo territorial.

Existen más de 50 objetos de tobas zeolitizadas, pero debido al amplio desarrollo en la investigación de estos depósitos, se tuvieron en cuenta sólo los que ya están listos para su asimilación industrial y una pequeña cantidad, que con seguridad constituirán yacimientos luego de incrementar su grado de estudio.

Los productos obtenidos de las zeolitas se emplean en la actualidad en Cuba, principalmente en:

- Producción de fertilizantes
- Uso directo en el mejoramiento de suelos
- Alimentación animal

Además en:

- Tratamiento de aguas
- Pigmentos
- Desecantes
- Purificación de oxígeno, etc.

Las zeolitas comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos e hidratados de aluminio, con cationes alcalinos y alcalino-térreos, y con una ordenación tridimensional (tectosilicatos) donde predomina una estructura abierta que les aporta gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios importantes en el edificio cristalino. Constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre (Bosch, P. y Schifter, I. 1997).

En esta armazón estructural de la zeolita el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} en el centro de los tetraedros estructurales, y los cationes de intercambio se sitúan en diversas posiciones equilibrando las cargas eléctricas; ocasionalmente otros cationes pueden ocupar posiciones estructurales o de intercambio.

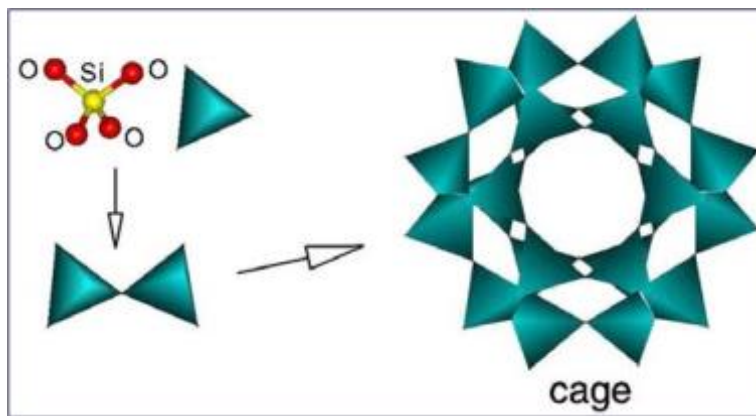


Figura 1.2. Unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. Fuente: (Bosch, P. y Schifter, I. 1997).

Las zeolitas poseen redes tridimensionales, en las que todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de SiO_4 (que forman redes unidas tridimensionalmente).

1.4 Tobas vítreas como material puzolánico

De origen volcano-sedimentario, son tobas de composición ácida y media, gris o cremosa, muy porosa, predominan las tobas de grano fino y medio, en ocasiones algo alteradas a montmorillonita, o a carbonato, e interestratificadas con calizas silicificadas.

Han sido probadas para su utilización como:

1. Aislante térmico en la industria cerámica y en otras industrias como el níquel
2. Material filtrante en la purificación de acetileno
3. Lozas antiácidas
4. Medio filtrante en la planta de cloro sosa
5. Relleno de plástico
6. Filtrante de cerveza, jugo de henequén, ron y vino
7. Decapado de metales
8. Medio filtrante en la industria azucarera
9. Floculante en la potabilización de aguas superficiales
10. Como material puzolánico para cemento romano

Atendiendo a sus parámetros físico – químicos pueden ser utilizadas en:

1. Abrasivo en los ralladores de las cajas de fósforos
2. Fabricación de lozas de falso techo
3. Fabricación de hormigón celular (Siporex)
4. Para ladrillos aligerados sin quemar

1.5. Materiales cementicios suplementarios en Cuba. Potencialidades de utilización

Las puzolanas en Cuba están representadas principalmente por las tobas con diferente composición mineralógica, alteradas por procesos hidrotermales y meteorización. Desde el punto de vista geólogo – industrial se dividen en: tobas meteorizadas, tobas vítreas (vidrio volcánico) y tobas zeolitizadas. Las tobas vítreas (vidrio volcánico), son de las puzolanas naturales presentes en Cuba, las menos estudiadas para este uso (Batista et al, 2010).

En nuestro país a lo largo de los años se han venido efectuando diferentes investigaciones sobre las potencialidades de utilización de las arcillas caolínicas. Desde la década del 70 del siglo XX, con la elevación del conocimiento geológico del territorio nacional y las investigaciones a nivel de laboratorio; semi-industriales e industriales en Cuba, se han validado las puzolanas naturales, para producir aglomerantes tales como el cemento romano y adiciones o mezclas al cemento Portland (Rabilero, et al.1988, 2005, Rosell, 2011; Martirena, 2003; Cabrera, 2010; Almenares, 2011 y Justo, 2012).

En trabajos anteriores desarrollados en Cuba, como parte de proyectos del Centro de Investigación y Desarrollo de estructuras y Materiales (CIDEM) de la Universidad Central “Martha Abreu de Las Villas” en la autoría de Castillo et al. (2010a, 2010b); Alujas (2010) y Martirena (2010, 2011, 2012), se han demostrado las potencialidades de activación térmica de arcillas cubanas de bajo grado para la obtención de un material puzolánico de alta reactividad y con ella producir materiales puzolánicos con un comportamiento similar al producto industrial conocido como metacaolín, que es producido con caolines de alta pureza.

En Cuba se encuentran más de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caolínicas con bajo grado de caolín con reservas inferidas en más de 30

millones de toneladas, ampliamente distribuidas por toda la isla, con perspectivas de ser empleadas para estos fines.

La mayor cantidad de depósitos de caolín se encuentra en el occidente del país, particularmente en la Isla de la Juventud y Pinar del Río; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila y Camagüey y, más al oriente, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de forma diseminada.

De los depósitos que poseen mayor perspectivas para la producción de materiales cementicios suplementarios, determinado fundamentalmente por su disponibilidad, fácil acceso, cercanía a las plantas productoras de cemento y, como característica principal, su composición química y mineralógica y poca competencia de uso con otras ramas priorizadas del país, se puede mencionar los sectores de Cayo Guam en Moa, en la provincia de Holguín; de los cuales, a partir de algunos trabajos de exploración y caracterización, se ha detectado cantidades considerables de caolinita y otros minerales arcillosos.

En Cuba, los recursos pronósticos de tobas zeolitizadas, alcanzan el orden de los 430 millones de toneladas métricas (Batista et al., 2010), diseminados por todo el país. Según los datos de la Oficina Nacional de Recursos Minerales ONRM, en el período 2007 – 2008, se reportan más de 22 yacimientos, de los cuales alrededor de 8 están siendo explotados para diferentes aplicaciones. El yacimiento Caimanes, situado en la región de Moa, es el tercer depósito en cantidad de reservas con 36 millones de toneladas, sin embargo aún no se aprovecha todas sus potencialidades para su aplicación. Estudios recientes han confirmado su posibilidad de empleo como aditivo puzolánico en su forma natural (Almenares, 2011), aunque no con una alta reactividad.

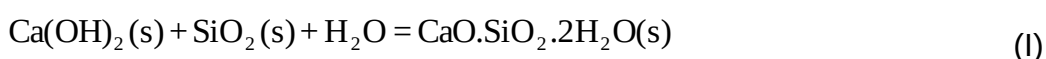
Los recursos pronósticos de tobas vítreas se valoran en unos 400 millones de toneladas métricas, solamente en las provincias de Holguín, Santiago de Cuba y Guantánamo, regiones estas donde las perspectivas son considerables. La importancia de la evaluación de las tobas vítreas como puzolanas naturales, está dada por su elevada reactividad o puzolanidad, a partir del alto por ciento de vidrio volcánico, presente en su composición petrográfica. La puzolanidad de estas rocas en Cuba, solo ha sido estudiada muy puntualmente, no obstante

existen resultados alentadores, pero solo a nivel de laboratorio y muestras aisladas (Batista et al. 2010).

Las ventajas que presentan las arcillas calcinadas, las tobas vítreas y zeolitizadas como fuente de puzolanas, unido a las deficiencias que se presentan en la producción de cemento a nivel nacional las hace poseer la mayor perspectiva de utilización para la producción de materiales cementicios suplementarios que permita orientar su desarrollo de acuerdo con las condiciones establecidas para su uso, no solo su empleo como adición puzolánica al CPO, sino también su empleo en la elaboración de nuevas fórmulas aglomerantes, avaluadas con buenos resultados a escala industrial para el caso del yacimiento Ponzuelua con mezclas de clínker- caliza –yeso.

1.6 Reacción puzolánica

La actividad puzolánica se refiere a la capacidad y a la velocidad de reacción entre los aluminosilicatos de la puzolana y el hidróxido de calcio producto de la hidratación del cemento para formar productos cementantes. La reacción principal que tiene lugar en estos sistemas, en los cuales las fases de sílice reactiva juegan el papel fundamental (tobas vítreas y zeolitizadas), es la que se describe en la reacción (I), donde se obtiene como producto el hidróxido de calcio hidratado, también comúnmente formulado en esta rama con las siglas C-S-H:



Cuando el aporte a la reactividad puzolánica está dada por las fases activas de silicio y aluminio, la reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos, o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, con la formación de aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos en el fraguado del cemento Pórtland (Qintana, 2005).

En la figura 1.3 se plantean las ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín, de forma idealizada, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución, impiden asignarles una estequiometría fija. Es importante resaltar también el carácter exotérmico

de estas reacciones y por tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del CPO y el calor generado (Alujas, 2010).

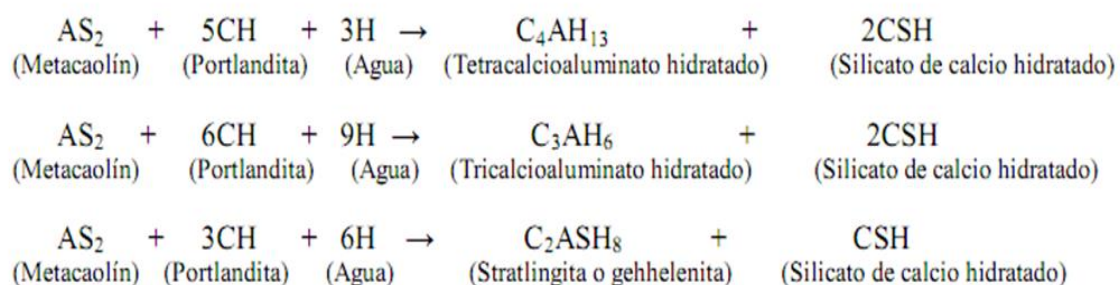


Figura 1.3 Ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín

En esencia, cuando se está en presencia de arcillas calcinadas o metacaolín la actividad puzolánica está directamente relacionada con las fases de alúmina activa. Por esta razón, en estos sistemas, para entender el carácter puzolánico se debe tener como principal consideración el modo en que las fases aluminosas son disueltas.

Los principales factores que intervienen en su actividad se pueden ilustrar a continuación (Erdogan, 2002):

- La actividad puzolánica es mayor cuando el contenido de óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) o el contenido de material activo es alto.
- Una puzolana para ser químicamente activa, debe tener una estructura amorfa.
- Las partículas puzolánicas deben ser suficientemente finas para reaccionar con el hidróxido de calcio.

Por lo tanto, para evaluar una puzolana, se debe tener en cuenta su área superficial, composición química y mineralógica.

1.6.1 Evaluación de la reactividad puzolánica

Existen diversos métodos para evaluar la reactividad puzolánica, casi todos basados en la medición durante un intervalo de tiempo más o menos largo de distintas propiedades físicas o químicas directamente relacionadas con la reacción puzolánica. En dependencia de las propiedades a evaluar o de los tiempos de ensayo requeridos, pueden ser empleados sistemas CPO-

Puzolana, o Ca(OH)_2 -Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones.

A través de los ensayos de resistencia mecánica se obtienen valiosos datos directamente relacionados con el desempeño del material en la práctica y representan el aporte de todos los factores relacionados con la reacción puzolánica. Sin embargo, por sí solos no ofrecen la información necesaria sobre los procesos responsables de la reactividad puzolánica y no pueden ser utilizados como única vía para entender el comportamiento de nuevos materiales puzolánicos.

1.7 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland

El primer criterio que apoyó la producción de cementos puzolánicos fue el corregir el cemento Pórtland tipos I y II, al fijar la cal libre, generada durante la formación de los silicatos bicálcicos y tricálcicos, la cual es inestable a pH menores de 12, para formar compuestos estables que no son vulnerables a la acción lixivante de las aguas ácidas. Pero adicionalmente estos materiales tienen otros efectos sobre el cemento y el concreto.

- Reemplazan una buena porción del cemento Pórtland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clínker y más económica de moler.
- Reduce el calor generado durante la hidratación, la cual es una reacción exotérmica.
- Evita el agrietamiento del concreto por la acción expansiva de la cal al hidratarse y compresiva al secarse.
- Rebajan en cierto porcentaje los aluminatos que son inestables en medios sulfatados y absorben álcalis, los cuales normalmente entran a reaccionar de manera perjudicial con los agregados del concreto.
- Aligera las mezclas, debido a la disminución de su densidad.

A partir del análisis de los efectos que las puzolanas provocan sobre el cemento se puede utilizar en:

- Morteros de albañilería (colocación de ladrillos, bloques, entre otros).
- Estabilización de suelo en bloques prensados.

- Producción de prefabricados ligeros de hormigón (bloques, adoquines, entre otros).
- Fundición de hormigón masivo de baja resistencia.

El resultado del remplazo parcial de un por ciento de clínker 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).

Uno de los efectos físicos que ocurren producto de la adición de una puzolana al CP, 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 por ciento de sustitución. Otro efecto muy importante, es el de dilución, debido al cual se produce un mayor espacio para la formación y crecimiento de las fases hidratadas, lo que favorece la reacción de hidratación (CYR et al, 2006), (Dopico, 2008), (Alujas, 2010) .

El efecto químico fundamental está dado por la reactividad puzolánica de la adición mineral. Las puzolanas pueden reaccionar con parte del Ca(OH)_2 , también denominado Pórtlandita (CH), presente en la pasta 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. (Frías et al, 2000), (Kadri El-H, 2008).

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).

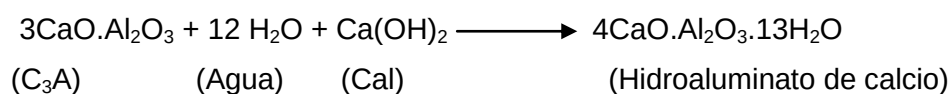
Puede afirmarse que con la sustitución del CP por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad, sin embargo las principales desventajas reportadas para el empleo de puzolanas son las bajas resistencias mecánicas alcanzadas a edades tempranas y la necesidad del 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 (Castillo et al, 2010).

Los resultados de varias investigaciones mostraron que la arcilla caolinita posee más alta actividad puzolánica comparada a la arcilla illito-caolinítica que contiene cantidades de hematita. Se demostró que la hematita contendida en esta no contribuye a la reacción puzolánica en presencia de hidróxido de calcio mientras que en presencia de cemento la reactividad puzolánica se intensifica (Poll, 2013).

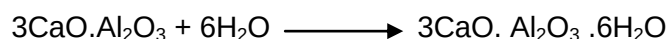
1.8 Cementos ternarios base Clínter

1.8.1 Hidratación del cemento Portland

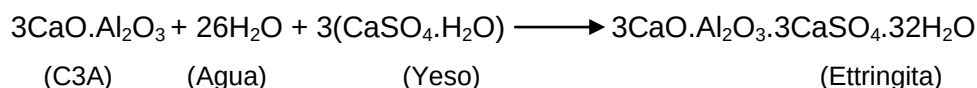
Luego de mezclarse el cemento con el agua utilizada para el amasado, ocurren una serie de fenómenos asociados a los procesos de hidratación, los más importantes, sin dudas, son el fraguado y el endurecimiento, ocurriendo diversas reacciones de modo más o menos independiente, aunque unas se desarrollen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



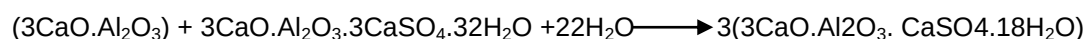
La forma metaestable del hidroaluminato cristaliza como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua (Betancourt, 2010):



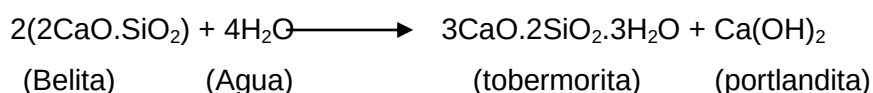
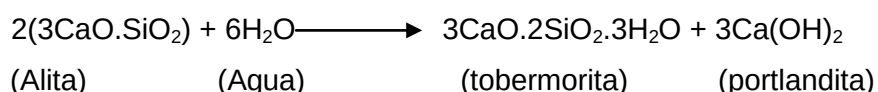
Para retardar el fraguado del cemento, durante la molturación del clínter se agrega una pequeña proporción de yeso natural (de 3 – 5 % de la masa del cemento). El yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita)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



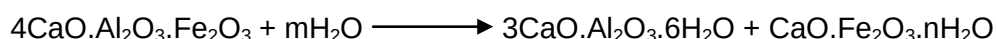
La ettringita es la que condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasarse el cemento con el agua reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces el monosulfato cálcico (Betancourt, 2010):



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



En ambos casos se puede apreciar la formación de dos compuestos básicos, la tobermorita y la portlandita. El primero de ellos constituye la fase más importante de los productos de hidratación del CPO, y es precisamente el mineral que aporta las buenas propiedades mecánicas y químicas que posee el cemento. El segundo de los compuestos que se forma es la portlandita, que es simplemente hidróxido de calcio. El ferrito-aluminato tetracálcico, al reaccionar con el agua de amasado forma dos compuestos: el hidroaluminato y el hidroferrito, lo cual puede apreciarse en la siguiente reacción (Betancourt, 1997):



Las ecuaciones de reacción planteadas han sido idealizadas, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución, impiden asignarles una estequiometría fija. Es importante resaltar también el carácter exotérmico de estas reacciones y por

tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del CPO y el calor generado.

1.8.2 Hidratación del cemento ternario base Clínter

Sobre la base del aporte y las limitaciones de la incorporación de MCS en la formulación de cementos mezclados binarios, se han llevado a cabo investigaciones que combinan ventajas y desventajas de algunas adiciones, dando lugar a nuevas generaciones de cementos ternarios, incluso cuaternarios. Diversos autores han reportado investigaciones de cementos mezclados que emplean adiciones combinadas de cenizas volantes, escorias, microsílice, puzolanas naturales y caliza en sustitución de determinados porcentajes de cemento Portland (Vizcaíno, 2014). Uno de los estudios más interesantes es el realizado por De Weerdt (Vizcaíno, 2014) , que potencia la reactividad de los carbonatos de la caliza con las fases aluminicas del cemento, incrementadas a su vez mediante la adición de cenizas volantes. El resultado de dicha interacción es la formación de fases AFm hemicarbo y monocarbo-aluminatos desde las edades tempranas, lo cual es confirmado a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Termogravimetría (TG). Aunque, la formación de fases AFm adicionales en la matriz cementicia tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas y de la estructura de poros, De Weerdt limita los estudios a solo el 35 % de sustitución de cemento Portland por la adición.

El metacaolín también ha sido usado como componente en mezclas ternarias de cemento Portland en combinación con escorias o cenizas volantes (Vizcaíno, 2014). En fecha reciente, se ha publicado un estudio sobre el comportamiento de un nuevo aglomerante con sustituciones del 15, 30, 45 y 60 % en masa del cemento Portland por la combinación metacaolín – caliza. Los resultados demuestran que hasta el 45 % de sustitución se obtienen resistencias mecánicas superiores al cemento Portland desde edades tempranas como los 7 días e incluso para sustituciones del 60 % se logra el 93 % del rendimiento con respecto al cemento Portland (Vizcaíno, 2014) . Dichas formulaciones emplean el mismo principio de De Weerdt (Vizcaíno, 2014), la reacción sinérgica entre la alúmina presente en el metacaolín y el carbonato de calcio contenido en la caliza propician la formación de fases hemicarbo y

monocarbo-aluminatos desde el primer día, que también es comprobado mediante DRX y TG. Los resultados de TG muestran que estos cementos ternarios reaccionan de una manera más rápida que los sistemas binarios con solo metacaolín como sustituto del cemento. Otro estudio publicado, también recientemente, por un equipo de investigación (Vizcaíno, 2014), reporta que la sinergia entre el metacaolín y la caliza consumen gran cantidad del HC de la hidratación del cemento Portland desde el primer día, lo que brinda mayor resistencia a las mezclas ternarias de metacaolín con caliza en comparación con las series de cemento Portland y cenizas volantes, pero de nuevo, los porcentajes de remplazo analizados no superan el 20 % en masa del cemento.

1.8.3 Sistema ternario Clínker-Arcilla calcinada-Caliza

La amplia distribución geográfica de las arcillas caoliníticas, en especial la de bajo grado, y los depósitos de piedra caliza pueden ser alternativas atractivas para la sustitución de clínker en la producción de cemento. La piedra caliza es utilizada como fuente de carbonato de calcio, y es añadida en adiciones de hasta un 5 % en casos normales, y ha sido demostrado que pueden reaccionar durante la hidratación del cemento y mejorar sus propiedades. Los productos formados son el mono y el hemi-carbo-aluminato de calcio en lugar del mono-sulfoaluminato, lo que deja más sulfato libre para formar ettringita. Se ha demostrado recientemente usando cálculos termodinámicos que el incremento del volumen de sólidos formados en la hidratación de sistemas ternarios cemento-caliza-puzolana al sustituir caliza por puzolana puede tener relación con el contenido de aluminio de la puzolana. En este sentido, el uso de las arcillas calcinadas en general, puede ser de gran interés, debido a su relativamente alto contenido de aluminio (Scrivener, 2012)

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

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

Hemicarboaluminato $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{CaCO}_3 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$

Monocarboaluminato $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Sobre este principio, es posible sustituir una masa de clínker por una masa similar de una mezcla de relación 2:1 de arcilla calcinada y carbonato de calcio, para formar productos de hidratación capaces de rellenar el sistema de poros de la matriz y contribuir a la resistencia. Un pronóstico basado en la modelación termodinámica (Rossen, 2012) muestra que es posible sustituir hasta un 60 % de clínker sin que se produzca una significativa disminución del volumen de productos de reacción que se produce en la hidratación del cemento, por lo que no se compromete la resistencia del material. Las fases aluminicas reaccionan más rápido, de forma que la resistencia a edades tempranas no se afecta. Este nuevo sistema cementicio puede aumentar los límites de sustitución de clínker sin comprometer el comportamiento de los cementos. Comportamiento similar logran los sistemas ternarios cuando se emplean arcillas de bajo contenido de caolinita. Las propiedades de los cementos producidos son muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Martirena, premio 2013).

1.9 Conclusiones parciales

- Los minerales arcillosos y tobáceos de la región de Moa constituyen una excelente alternativa como fuente de materiales puzolánicos para la producción de aglomerantes del tipo bajo carbono.
- Puede afirmarse que con la sustitución del CPO por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad, con el consiguiente incremento de la impermeabilidad y la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, favorece la resistencia al ataque químico y disminuye la aparición de grietas por retracción
- El empleo de sistemas ternarios permite extender los niveles de sustitución del clínker en el aglomerante con respecto a los sistemas mezclados tradicionales CPO-puzolana.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se detallan gradualmente los pasos y vías que se emplearon para la realización de los ensayos así como para la toma de muestras. Además de describir los materiales y la instrumentación utilizada en la experimentación.

2.1 Selección de la materia prima

Estudios previos a la presente investigación demostraron la posibilidad de utilización como puzolana de materiales como tobas vítreas, zeolitizadas y arcillas de bajo grado de caolinita (Almenares, 2011 y Romero, 2014), ubicados en la región de Moa – Sagua de Tánamo, los cuales presentan reservas para un horizonte de producción de material puzolánico de más de 20 años, de acuerdo a la producción proyectada de cemento del tipo bajo carbono.

Sin embargo, su estudio como fuente de materia prima para la elaboración de aglomerantes de base clínker – puzolana – caliza – yeso, ha estado limitado, a escasos argumentos basado en la similitud de composición de otros depósitos ya estudiados en el país. Dicha limitación es lo que busca resolver la presente investigación.

2.2 Descripción general de los depósitos de materiales puzolánicos

2.2.1 Depósito de arcilla Cayo Guam- La Delta

El afloramiento está ubicado al sureste de la localidad de Moa, específicamente en la región de Cayo Guam a un lado del camino de la comunidad la Melba, a unos 4 km de la carretera Moa – Baracoa.

El afloramiento tiene grandes taludes, posee alrededor de 10 000 m² de extensión y una potencia promedio de 20 m donde se puede apreciar un material bastante homogéneo con una coloración de rosado a rojo intenso como se muestra en la figura 2.1. Es un afloramiento producto de la alteración de los feldespatos producto del intemperismo de los gabroides. Se considera un yacimiento “residual” que es el tipo genético también de las lateritas niquelíferas que está a su alrededor, lo que lo diferencia es la roca madre.



Figura 2.1. Afloramiento de arcilla de la región de Cayo Guam – La Delta

2.2.2 Depósito de tobas zeolitizadas de Caimanes

El yacimiento Caimanes se encuentra a 17 km, al suroeste de la ciudad de Moa, cerca del poblado Farallones. Las tobas zeolitizadas de este yacimiento están compuestas principalmente por zeolita del tipo Clinoptilolita - Heulandita cálcicas y ligeramente potásicas con contenidos que varían de 80 a 85 % aproximadamente, presenta cuarzo en forma de calcedonia y contenidos de montmorillonita con valores de hasta 13 y 14 %, mientras el óxido de hierro no llega a constituir fase mineralógica por su bajo contenido. Presenta vidrio volcánico amorfo no cristalizado (Frazao, 2007).



Figura 2.2. Punto de toma de muestra en el yacimiento Caimanes

2.2.3 Depósito de tobas vítreas El Picao

El yacimiento Sagua de Tánamo (El Picao) se localiza a 15 km al Este de la cabecera municipal de Sagua de Tánamo, en la localidad “El Picao”. Este material tobáceo, se caracteriza por ser vitroclástico y vitrocrystaloclastico, de color blanco grisáceo, y granulometría fina a media, generalmente, abrasivo al tacto, poroso y ácido por su alto contenido de óxido de silicio. Contiene alrededor de 80 % de vidrio volcánico como promedio, y un 30 % aproximadamente de motmorillonita (Banderas et al., 1997).



Figura 2.3. Punto de toma de muestra en el yacimiento de Sagua de Tánamo

2.3 Toma y preparación de la muestra

Para la realización de la investigación las muestras fueron tomadas en las regiones de Cayo Guam- La Delta (Moa), Caimanes (Farallones), Sagua de Tánamo (El Picao).

La muestra de arcilla se tomó mediante el método por surcos, que consistió en la realización surcos desde la base hasta la superficie, ya que a partir de este tipo de muestreo se abarca toda la potencia del afloramiento. Se aplicaron cinco surcos, las muestras de éstos fueron mezcladas para constituir una muestra compuesta homogénea de 100 kg.

La muestra de arcilla fue necesario realizarle un proceso de tamizado para la separación de los fragmentos de roca y lograr una buena homogeneidad en el

tamaño de partículas. Para ello se utilizó un tamiz de 3,15 mm donde el material cernido fue empleado en los procesos posteriores. La arcilla beneficiada fue sometida a un proceso de secado durante un tiempo de 1 h en una estufa que se muestra en la figura 2.6, con rango temperatura de 0 a 115 °C con el objetivo de eliminar el agua externa que contenía la muestra. La arcilla seca fue sometida a un proceso de tratamiento térmico para ser activada, la temperatura de calcinación fue de 800 °C. La operación se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española que se muestra en la figura 2.7; el mismo cuenta con un rango de calentamiento de 0 a 1000 °C.

La selección de la temperatura de activación de la arcilla se determinó a partir de las investigaciones de Nazco (2014) y Romero (2014), que demostraron que el mayor potencial de activación para la arcilla de Cayo Guam – La Delta se obtuvo a 800 °C.

La arcilla calcinada fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Portland P-35, material aglomerante de referencia empleado en la investigación. Para ello se empleó el molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud que se encuentra en el laboratorio de beneficio del ISMMM que se muestra en la figura 2.8. Para cada corrida se introdujo al molino 400 g de arcilla según las temperaturas prefijadas y se estableció 10 minutos para cada corrida.

La muestra de tobas vítreas de Sagua de Tánamo y de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes de la región de Farallones se tomaron mediante el método por puntos, que consistió en la toma de trozos típicos de la materia prima, con la ayuda de un martillo geológico.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño mediante dos etapas de trituración, cada una por separado. Donde en la primera etapa se utilizó la trituración por impacto de forma manual con una mandarina hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente. Después de la trituración manual en que se obtienen tamaños máximos de 100 mm, se llevan a cabo dos etapas de trituración en trituradoras de mandíbulas (figura 2.4 y 2.5); las cuales tienen un diámetro de alimentación de 100 y 25 mm y de descarga de 25 y 4,76 mm, respectivamente. En la descarga de la segunda

etapa del proceso de trituración se usó la operación de cribado de control con un tamiz de 3,15 mm. El material retenido en el tamiz es recirculado en la segunda etapa de trituración, y el cernido, con tamaño inferior a 3,15 mm, fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas (figura 2.8) de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud para la obtención de las clases - 0,09 mm; esta última fracción se utilizó para la elaboración de los morteros a los cuales se les realizó ensayos para la determinación de la resistencia mecánica.

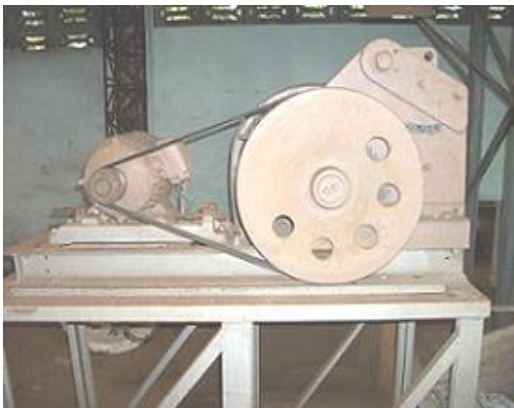


Figura 2.4. Trituradora de mandíbulas TQ (320x165)



Figura 2.5. Trituradora de mandíbulas TQ (150x75)



Figura 2.6. Estufa DHG 9146A



Figura 2.7. Horno eléctrico J P Selecta 2000 367



Figura 2.8. Molino de bolas

2.4 Técnicas empleadas en la caracterización de la materia prima natural

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil. La caracterización de la materia prima por Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Simens-D5000. Las muestras fueron leídas entre los 5 y los 80° (2 θ), a un paso angular de 0,05° y un tiempo por paso de 1,5 segundos y radiación de Cu.

Las determinaciones de la composición química cualitativa superficial mediante Microscopia electrónica de barrido, fueron realizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS), modelo Quanta 200 FEI, con detector de electrones retrodispersados (EDS), voltaje de trabajo 200 V a 30 kV, corriente >100 nA, resolución de 1,6 nm a 30 kV en alto vacío. La composición química cuantitativa fue determinada por Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46 °; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° para el resto de los elementos analizados.

2.5 Preparación de los cementos base clínter-puzolana-caliza-yeso

Se formularon tres tipos de cementos de bajo carbono con la siguiente designación:

LC3- Cemento de bajo carbono con arcilla calcinada.

LZ- Cemento de bajo carbono con tobas zeolitizadas natural.

LV- Cemento de bajo carbono con tobas vítreas natural.

Las muestras de caliza fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partículas. En una primera etapa, para las muestras tomadas del yacimiento Las Tapias se utilizó la trituración por impacto de forma manual con un mazo hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente. En una segunda etapa se procesaron todas las materias primas de forma separada en una trituradora de mandíbulas hasta alcanzar tamaños máximos de partículas de aproximadamente 10 mm.

Se utilizó clínker elaborado en la fábrica de cemento Siguaney. El yeso se encuentra con un diámetro de entre 5 y 30 mm y valores superiores al 31 % de SO₃, según las exigencias conciliadas por la Industria de Materiales de la Construcción a la cual está concesionado.

Las muestras de caliza, clínker y yeso fueron sometidos a un proceso de molienda de cada una por separado en el molino de bolas de la figura 2.8 hasta lograr valores de finura en el rango de 90-95 % de pasado por el tamiz de 90 µm, con diferentes intervalos de tiempo según la dureza del material. Luego se procedió a la formulación de los cementos según se muestra en la tabla 2.1.

Tabla. 2.1. Formulación de los aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso

Aglomerantes	Caliza, g	Clínker, g	Arcilla calcinada, tobas vítreas y zeolitizadas, g	Yeso, g	Masa Total, g
	15 %	49 %	30 %	6 %	
LC3	67,5	221	135	27,0	450
LZ	67,5	221	135	27,0	450
LV	67,5	221	135	27,0	450

Cada tipo de cemento se hizo por separado de acuerdo a la formulación que se le dio para distinguirlos. La cantidad de cada material que constituyen estos cementos se pesó en una balanza de 2000 g que se muestra en la figura 2.9, se envasaron en bolsas de nylon para su posterior mezclado y homogeneización.

Los materiales que constituyen estos cementos fueron mezclados, cada conjunto por separado, durante 5 minutos. Para el mezclado de los constituyentes de los cementos fue empleado el molino de figura 2.8. El material fue envasado y preservado en bolsas de nylon para su utilización en la fabricación de los morteros.



Figura 2.9. Balanza técnica

2.6 Preparación de los morteros de cemento

Se elaboraron 36 probetas (morteros) en total, 9 por cada tipo de cemento elaborado con edades de curado de 3, 7 y 28 días, sumando en total 27 morteros elaborados con cemento de base clinker-arcilla-caliza-yeso y 9 morteros de referencia con cemento P-35.

Para la elaboración de los morteros se usó la mezcladora que aparece en la figura 2.10, en la cual se vertió el agua previamente medida con una probeta graduada en correspondencia con la cantidad a utilizar en cada una de las mezclas diseñadas que aparecen en la tablas 2.2. Luego se realizó la adición del cemento en las cantidades previamente calculadas, se procedió a la mezcla de los mismos durante 30 s a velocidad lenta, hasta lograr la mezcla homogénea, luego se vertió la arena y sin detener la mezcladora, se mezcló por 30 s más. Después se dejó en reposo durante 90 s y se mezcló nuevamente a una velocidad rápida por 60 s. Lo que permitió una buena homogenización de los materiales.

El material mezclado se vertió en dos capas en el molde. La primera capa permite que a los 60 segundos se expulse el aire atrapado en el material y la humedad suba a la superficie. La segunda capa permite emparejar y enrasar los moldes. Estos se colocaron en el equipo que se muestra en la figura 2.11, para ser compactados. Luego fueron situados en un local donde se garantizaba buena conservación de los mismos, y pasadas 24 horas se extrajeron los morteros y se colocaron en el área de curado hasta las edades correspondientes a los ensayos de resistencia aplicados a los 3, 7 y 28 días. La

relación agua/aglomerante se fijó a 0,5, con el objetivo de alcanzar la fluidez requerida sin la necesidad de usar plastificante.

Tabla 2.2. Dosificación para la conformación de los morteros

Material	Dosificación			Relación Agua/aglomerante
	Cemento (g)	Arena (g)	Agua (mL)	
Patrón P-35	450	1350	225	0,5
Cemento de bajo carbono	450	1350	225	0,5



Figura 2.10 Mezcladora



Figura 2.11. Compactadora eléctrica



Figura 2.12. Moldes para los morteros

2.7 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

Para los ensayos se empleó una prensa hidráulica de 10 t como se muestra en la figura 2.13. Los valores de resistencia obtenidos en la prensa son expresados en MPa.



2.13 Prensa hidráulica de 10 t

2.7.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión

En el ensayo de resistencia a la compresión, las dos caras de los productos obtenidos en el ensayo de flexotracción se colocan sobre dos cilindros de 10 mm de diámetro para efectuar el ensayo según la figura 2.14. Cada accesorio se colocó sobre la prensa entre los platos de 10 x 10 cm con que cuenta dicho equipo, cuya rótula está centrada sobre el eje de una de las secciones sometidas a compresión.



Figura 2.14. Accesorios para la compresión

2.8 Conclusiones Parciales

- Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y físico-mecánicas de las muestras son adecuadas para la obtención de resultados confiables en la investigación.

- Las características geotecnológicas de los depósitos analizados, resaltan su potencial para su empleo como material puzolánico, que no ha sido utilizado con ningún fin práctico.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer la posibilidad de empleo como fuente de material cementicio suplementario para la elaboración de aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso.

3. ANÁLISIS Y DICUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química y mineralógica de los materiales arcillosos y tobáceos en su estado natural y las propiedades físico - mecánica de los aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso, que permiten pronosticar que los materiales analizados poseen características apropiadas para ser empleados como material cementicio suplementario en la producción de cemento bajo carbono.

3.1 Caracterización química de la materia prima natural

El espectro de la composición química cualitativa superficial de la arcilla natural determinada por microscopía electrónica de barrido con rayos X acoplado se muestra en la figura 3.1, que indica la presencia de aluminio, silicio, hierro, oxígeno, magnesio, potasio, sodio, titanio, azufre y carbono. Para el caso de la toba zeolitizada (figura 3.2) los elementos presentes son carbono, potasio, calcio, titanio, oxígeno, hierro, magnesio, sodio, aluminio y silicio y para el caso de las tobas vítreas se identifican el titanio, potasio, calcio, hierro, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio y silicio como se muestra en la figura 3.3.

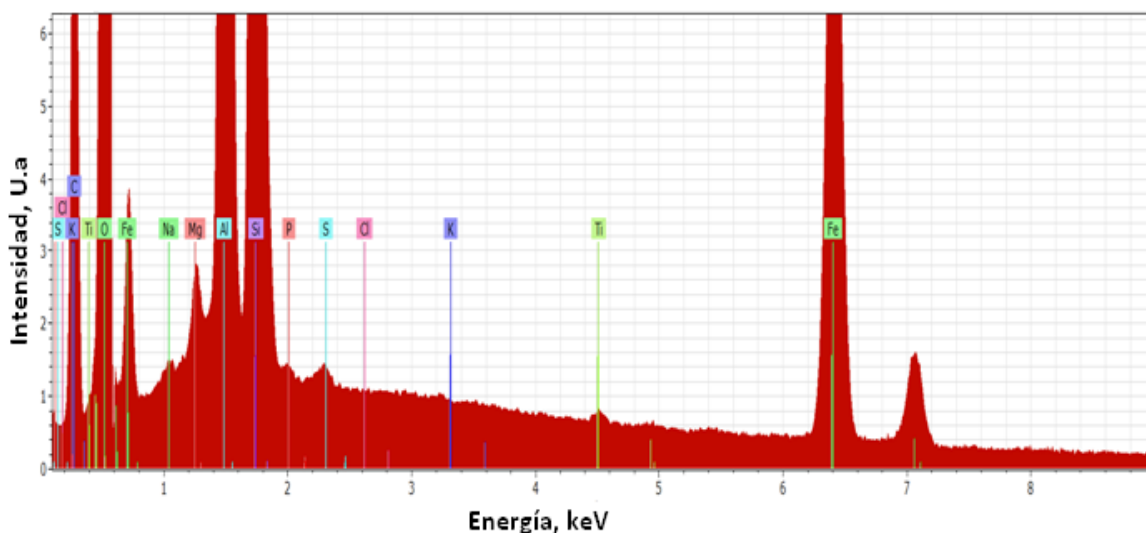


Figura 3.1. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la arcilla.

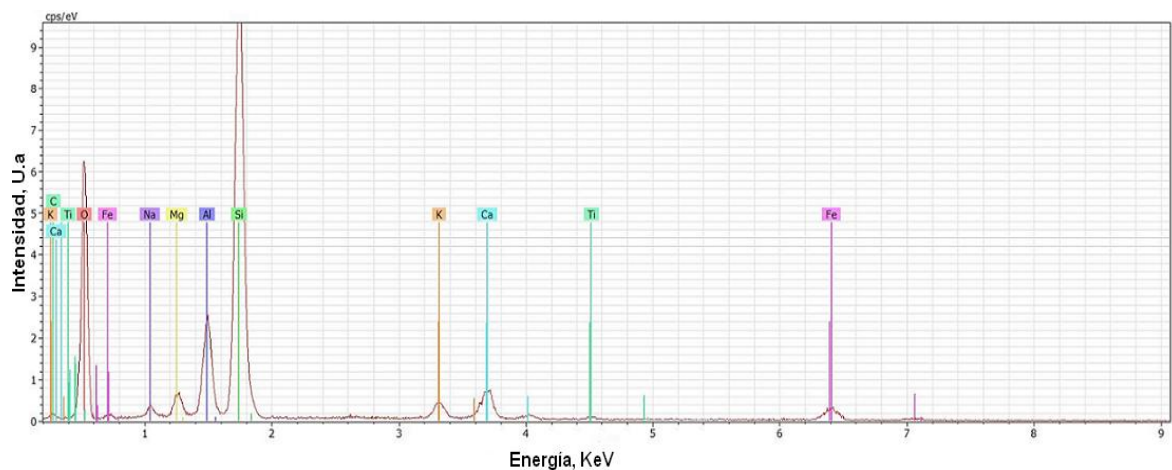


Figura 3.2. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba zeolitizada.

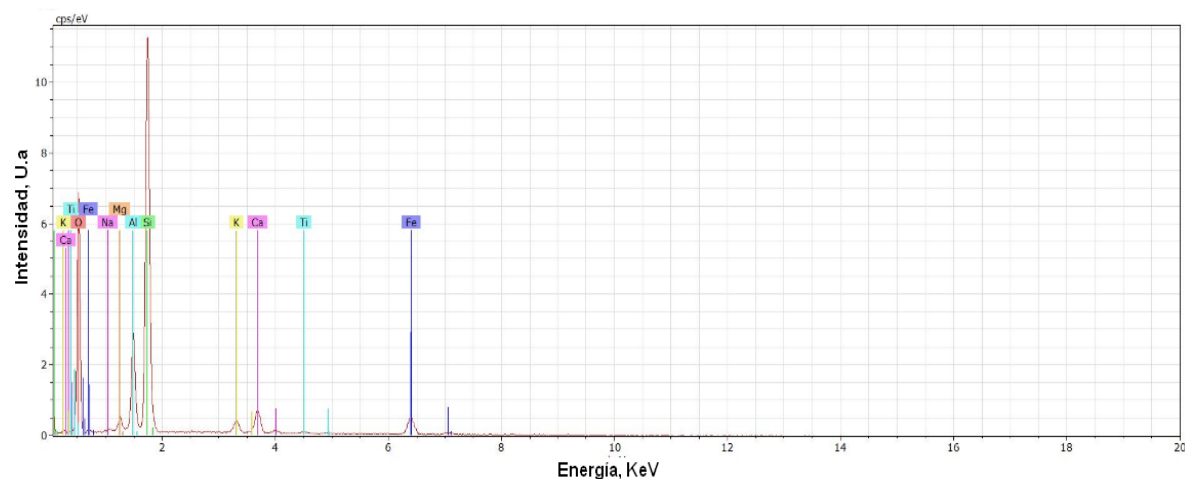


Figura 3.3. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba vítrea.

Los resultados de la composición química por FRX se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de arcilla y tobas en su estado natural

Depósito	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PPI
Arcilla	39,55	28,27	17,68	0,01	0,75	0,13	0,13	0,17	0,5	0,03	13,38
Toba zeolitizada	62,12	13,32	4,99	5,25	1,83	---	1,83	2,02	0,4	---	8,73
Toba vítrea	60,51	14,03	6,38	4,11	2,38	---	2,25	1,24	0,41	---	8,8

Se aprecia que los compuestos que aparecen como constituyentes de la arcilla en mayores cantidades son óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro,

seguido de los óxidos de titanio, sodio, magnesio y potasio. Se observa bajo contenido de óxido de calcio, azufre y fósforo.

Los relativamente bajos niveles de óxido de potasio en la composición química de la muestra de arcilla, pueden justificar la no presencia de minerales como la illita, de igual forma los bajos contenidos de óxido de sodio, óxido de magnesio pueden limitar la presencia de sus fases asociadas como la montmorillonita. Es necesario destacar además los altos niveles de hierro, que pueden encontrarse como sustituciones isomórficas en las estructuras arcillosas presentes, y bajo la forma estructural de óxidos o hidróxidos, que son en gran medida los responsables del color rojizo de la arcilla.

La composición promedio de las muestras de arcillas estudiadas se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana. Por otro lado esta composición es similar a las obtenidas Romero (2014) para muestras de este depósito, esto demuestra la adecuada selección de la muestra.

La composición química de las tobas zeolitizadas muestra la presencia de óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, seguido de los óxidos de calcio, potasio, magnesio, sodio y titanio.

La presencia potasio, sodio y calcio en la composición química de la muestra de toba zeolitizada está asociada mayoritariamente con la presencia de minerales del grupo de la zeolita, y además pueden estar asociados a feldespatos y la formación de calcita. La presencia de magnesio puede estar asociada a minerales arcillosos del grupo de las esmectitas como la montmorillonita. Estos resultados están en correspondencia con los obtenidos por Frazao (2007) y Almenares (2011). La composición de esta muestra se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana, pues el contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 %, que es el valor mínimo exigido de acuerdo con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos.

La composición química de la muestra de toba vítrea se corresponde con la exigida para su utilización como material puzolánico. Está compuesta principalmente por óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, seguido

de los óxidos de titanio, sodio, magnesio y potasio. Se observa bajo contenido de óxido de calcio, azufre y fósforo.

La presencia potasio, sodio y calcio de las tobas vítreas puede encontrarse asociada a la presencia de feldespatos y el relativamente alto contenido de magnesio a la presencia de minerales arcillosos como la montmorillonita. Estos resultados están en correspondencia con los obtenidos por Almenares (2011).

3.2 Composición mineralógica de las muestras en su estado natural

Las principales fases minerales identificadas por DRX en la arcilla natural son la caolinita, halloysita, hematita y cuarzo. La muestra de toba zeolitizada está compuesta por heulandita, clinoptilolita, feldespatos, hematita y cuarzo. En la muestra de toba vítrea se identifica plagioclasas, hematina, ortoclasa sódica, cuarzo y montmorillonita. En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan los difractogramas a partir de los cuales se identificaron las fases de las muestras de arcilla, toba zeolitizada y toba vítrea.

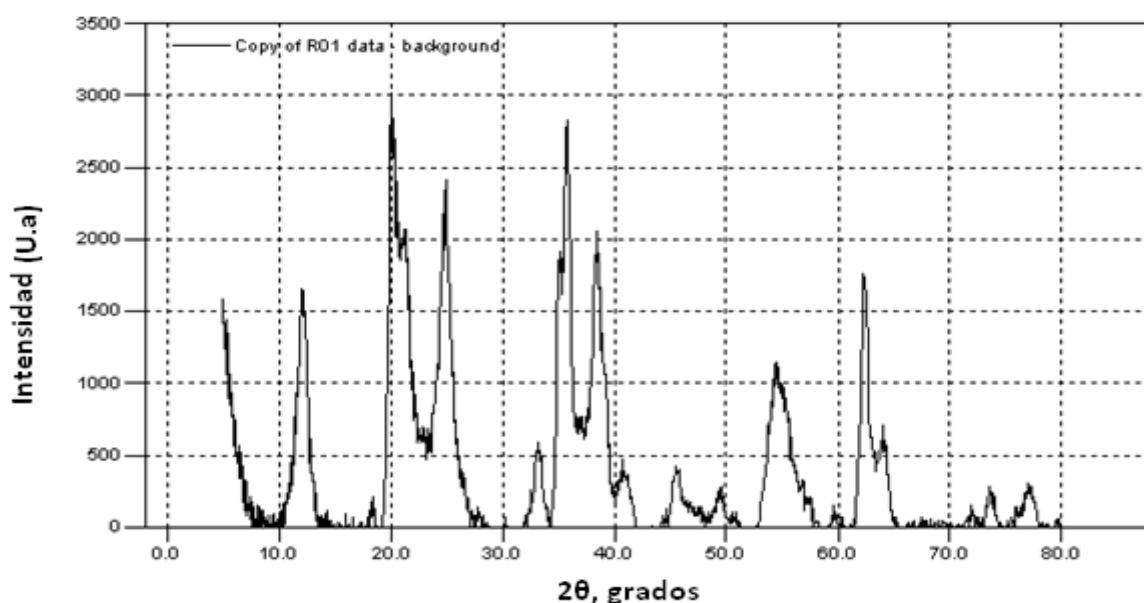


Figura 3.4. Difractograma de la muestra de arcilla natural

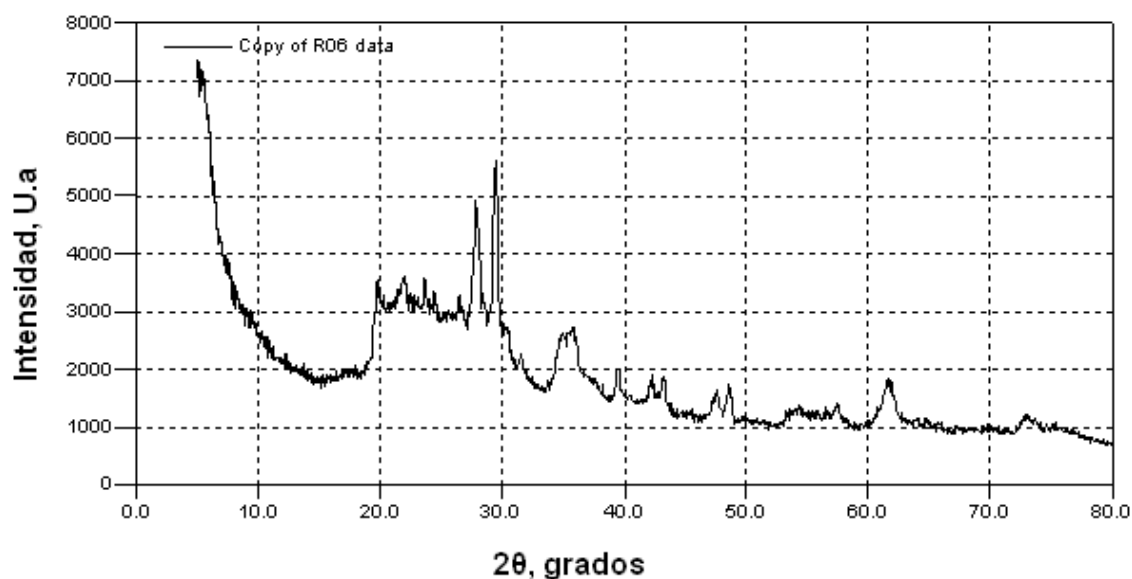


Figura 3.5. Difractograma de la muestra de toba zeolitizada

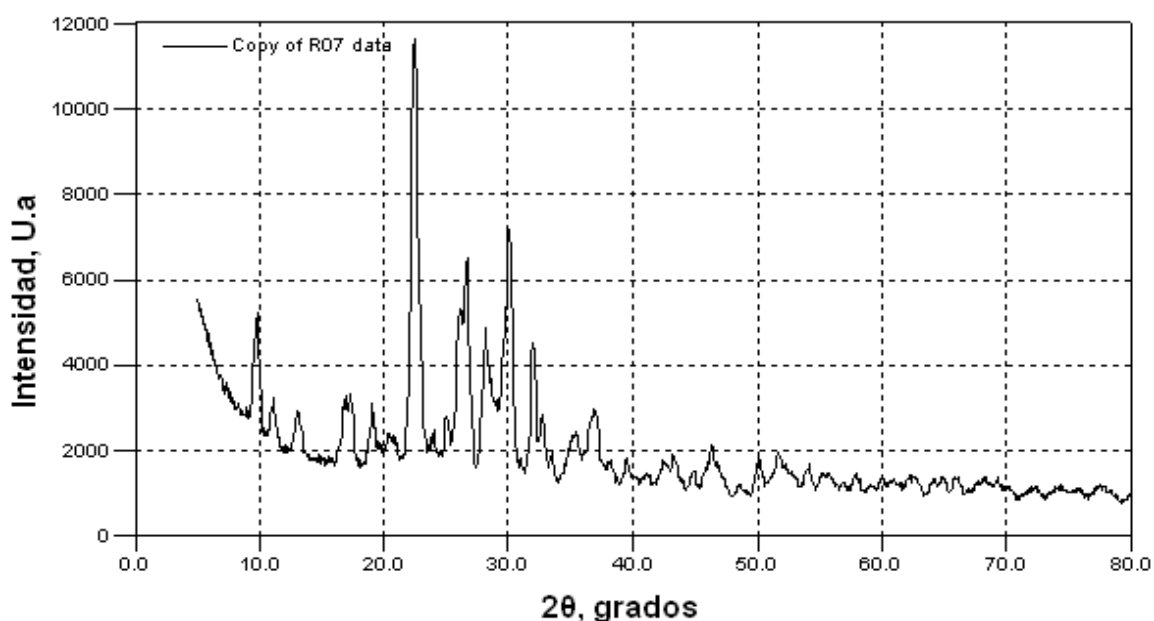


Figura 3.6. Difractograma de la muestra de toba vítrea

3.3 Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes base clínker – puzolana – caliza - yeso

A partir de la evaluación de las propiedades de resistencia a la compresión se puede afirmar que los cementos donde se emplea como material puzolánico arcilla calcinada cumplen con lo establecido para la clasificación de cemento P-35 en la NC 95:2011, la cual establece para 3, 7 y 28 días, valores mínimos de resistencia a la compresión de 17, 25 y 35 MPa respectivamente. Los

aglomerantes con tobas vítreas y zeolitizadas se comportan como cementos de clasificación P-25 (NC 95:2011), que muestra valores mínimos de resistencia a la compresión de 17 y 25 MPa a los 7 y 28 días, respectivamente. Se puede señalar que el aglomerante LZ posee valores de resistencia intermedias entre el P-25 y el P-35, comportándose como un P-35 a los 28 días.

La mayor resistencia la presenta el aglomerante LC3, seguido de LZ y LV, este comportamiento está relacionado con la reactividad que poseen los materiales puzolánicos constituyentes de estos cementos, que de acuerdo a las investigaciones de Almenares (2011) y Romero (2014), el orden de reactividad de los materiales puzolánicos utilizados en este trabajo es el siguiente: arcilla calcinada>> toba zeolitizada>toba vítreas. Las arcillas calcinadas poseen el mayor potencial de reactividad pues al calcinarse produce un desorden estructural en el proceso de deshidroxilación, mientras que la actividad de las tobas zeolitizadas naturales depende del contenido de zeolita y de la forma estructural que esta posea en su forma natural, por otro lado la actividad de las tobas vítreas depende de la sílice amorfa contenida en su estructura. La activación térmica de las tobas vítreas y zeolitizadas podría aumentar su desorden estructural y la presencia de mayor cantidad de fases activas.

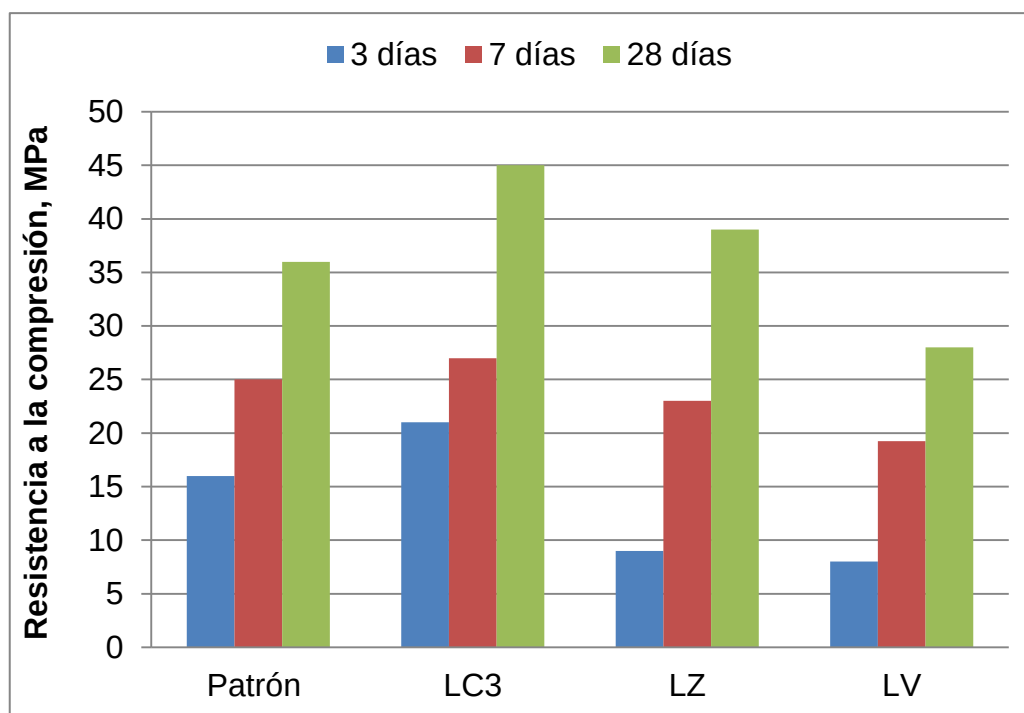


Figura 3.7. Resistencia a la compresión de los morteros de cemento.

3.4 Valoración de las perspectivas de utilización de los aglomerantes formulados

Basado en los estudios previos donde se demuestra las potencialidades de los materiales arcillosos y tobáceos de la región de Moa – Sagua de Tánamo y los resultados obtenidos en esta investigación es posible sugerir su empleo en la fabricación de aglomerantes con características similares a los cementos P -35 y P – 25.

La producción local de estos materiales constituye una excelente alternativa para disminución de los costos del cemento y por ende de las obras constructivas. La limitante actual, está determinada por la no existencia de una norma cubana para estos materiales, lo que imposibilita su comercialización, sin embargo se pueden emplear como ingredientes de determinados morteros y hormigones.

En principio se sugiere, comenzar por el empleo de los materiales tobáceos, ya que los mismos no necesitan una calcinación previa para su activación. Cuando se creen las condiciones para obtener productos calcinados se puede utilizar la arcilla que brinda mejores propiedades en los aglomerantes desde el punto de vista de la resistencia y con ello obtener morteros y hormigones de mayor prestación.

3.5 Conclusiones parciales

- Los materiales arcillosos y tobáceos estudiados presentan una composición química adecuada para ser considerada con potencial para su evaluación como material puzolánico.
- Las principales fases minerales identificadas en la muestra de arcilla son la caolinita, halloysita, hematita y cuarzo.
- Las principales fases minerales identificadas en la muestra de toba zeolitizada son la heulandita, clinoptilolita, hematita, cuarzo y minerales arcillosos del grupo de las esmectitas.
- Las principales fases minerales identificadas en la muestra de toba vítrea son plagioclasas, hematita, ortoclasa sódica, cuarzo y montmorillonita.

- La resistencia a la compresión de los cementos LC3 fue superior a todas las edades de ensayo que los cementos LZ y LV.
- Los materiales cementicios suplementarios de la región de Moa – Sagua de Tánamo poseen potencialidades en la producción de aglomerantes con características similares a los cementos P -35 y P – 25.

CONCLUSIONES

Evalrados los materiales puzolánicos de la región de Moa – Sagua de Tánamo como fuente de materia prima para la producción de cemento base clínker – puzolana – caliza - yeso se concluye que:

1. La composición química de la muestra de arcilla, tobas vítreas y zeolitizadas se encuentra en el rango exigido en las especificaciones expresadas en la NC-TS 528: 2007, para ser considerados materiales puzolánicos.
2. Las principales fases minerales identificadas en la muestra de arcilla son la caolinita, halloysita, hematita y cuarzo. La muestra de toba zeolitizada se compone está constituida de heulandita, clinoptilolita, hematita, cuarzo y minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. En la muestra de toba vítrea se identifican plagioclasa, hematita, ortoclasa sódica, cuarzo y montmorillonita.
3. Los aglomerantes con arcilla calcinada se comportan como cementos de clasificación P-35 y los elaborados con tobas vítreas y zeolitizadas se comportan como P-25 de acuerdo con los valores mínimos de resistencia a la compresión establecidos en la NC 95: 2011.
4. Los materiales arcillosos procedentes del sector Cayo Guam – La Delta y tobáceos de los yacimientos El Picao y Caimanes poseen perspectiva como fuente de materias primas para la obtención de cemento de bajo carbono con características similares a los cementos P -35 y P – 25.

RECOMENDACIONES

1. Estudiar con técnicas adecuadas el mecanismo de la interacción de los constituyentes de los aglomerantes del tipo de bajo carbono en los sistemas estudiados.
2. Realizar ensayos en hormigones para definir el rango adecuado de dosificación de material cementicio suplementario.
3. Formular cementos ternarios a partir de la adición de tobas vítreas y zeolitizadas calcinadas.
4. Estudiar y proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local.

BIBLIOGRAFÍA

1. AITCIN, P.-C. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, 30, 1349-1359.
2. ALMENARES, R. R. S. 2011: Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como aditivos puzolánicos. Carlos A. Leyva Rodríguez (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. 77 p.
3. ALUJAS, D. A. 2010: Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Rafael Quintana Puchol (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. 106 p.
4. ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.
5. ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.
6. BANDERAS, D.; NARANJO, V.; RODRÍGUEZ, J. y ROJAS, J. 1997: Informe Prospección Preliminar y Detallada vidrio volcánico "Sagua de Tánamo". Prov. Holguín. Cálculo de Reservas realizado en Nov. 1997. Inédito. Inv. 4743, ONRM.
7. BATISTA R; SABORIT M; HERNÁNDEZ R; GENER M; CORREA D Y BRITO A. 2010: El uso de las puzolanas naturales cubanas, una alternativa para el ahorro energético y el cuidado del medio ambiente.
8. BERGAYA F., L. G. 2006: Handbook of clay science. General Introduction: clays, clays minerals and clay Science.
9. BETANCOURT RODRÍGUEZ, S., Estudio teórico experimental de las propiedades puzolánicas de las cenizas de bagazo y paja de caña. Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Técnicas, in Departamento de Ingeniería Civil. 1997, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
10. BOSCH, P. Y SCHIFTER, I. (1997). La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 p.
11. BRIGATTI M.F, G. E., THENG B.K.G 2006: Handbook of clay science. Structure and mineralogy of clay minerals.

12. CABRERA, M. R. 2010: Valoración de las tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín para su utilización como puzolana natural en la construcción. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 40 p.
13. CASTILLO LARA R., et al. 2010: Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas, Revista Ingeniería de Construcción, 25(3), 329-352.
14. CASTILLO LARA R., et al. 2010: Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas, Revista Ingeniería de Construcción, 25(3), 329-352.
15. CASTILLO LARA, R. 2010b Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza, in Ingeniería Universidad Central de Las Villas. p. 105.
16. CASTILLO, L.R. 2010a. Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caoliníticas de baja pureza. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas, UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS.
17. 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.
18. DONALD E MACPHEE, S. S., INÉS GARCÍA LODEIRO 2010: Alternative Cementitious binders chemical perspectives. IN ABERDEEN, U. O. (Ed.).
19. DOPICO, J. J., MARTIRENA, F., DAY R., MIDDENDORF B., GEHOKE M., MARTINEZ L. 2008: Desarrollo de hormigones con aglomerantes cal-puzolanas finas como materiales cementicios suplementarios. Cement & Concrete Research.
20. ERDOGAN, T.Y. 2002: Materials of construction. Middle East Technical University. Press. Ankara.
21. FRAZAO, M. 2007: Concentración de fases zeolíticas de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. Alfredo Lázaro Coello Velásquez (Tutor). Tesis Doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 105 p.
22. FRÍAS, M., DE ROJAS, M. I. S. & CABRERA, J. 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.
23. GUTIÉRREZ, R. M. & TORRES, J. N.D. Puzolana obtenida por activación térmica.
 24. HABERT, G., CHOUPAY, N., ESCADEILLAS, G., GUILLAUME, D. & MONTEL, J. M. 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 43, 322-330.
 25. HERNÁNDEZ R, BATISTA R; SABORIT M; GENER M; CORREA D Y BRITO A. 2010: El uso de las puzolanas naturales cubanas, una alternativa para el ahorro energético y el cuidado del medio ambiente.
 26. IGP, C. (2010) Arcillas caoliníticas cubanas. Estado Actual.
 27. JUSTO, A. E. 2012: Evaluación preliminar de materiales cementantes suplementarios como aditivos al cemento para su empleo en apoyo a la construcción de viviendas de bajo costo en la Región de Sagua de Tánamo. Roger Samuel Almenares reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 69 p.
 28. KADRI EL-H., K. S., EZZJANE, SIDDIQUE R., DE SCHUTTER G. 2008: Influence of MK and Silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Cement & Concrete Research*.
 29. MARTIRENA HERNANDEZ, J.F. 2010: El Metakaolin. Producción y Usos. Potencial para Cuba.
 30. MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., DÍAZ, A.A., LARA, R.C., OCA, J.M.D.M.D., ANDRÉS, L.M.V., MACHADO, Y.O., ROSSEN, J., ALVAREZ, B.F.M., BERRIEL, S.S., PÉREZ, R.B., BAYON, J.J. & RODRÍGUEZ, A.A.S. 2013. Activación de arcillas de bajo grado para la producción y uso de puzolanas como sustitutos de clínker en sistemas cementicios ternarios clínker-metacaolín-carbonato. *In: VILLAS, U. C. D. L. (ed.). Santa Clara, Cuba.*
 31. MARTIRENA, H. J. F Y SCRIVENER K. 2012: Cement manufacture vs. sustainability. Presentación. CIDEM, Santa Clara, Cuba.
 32. MARTIRENA, J. F; FERNANDEZ, R; ALUJAS, A; CASTILLO, R; SCRIVENER, K. 2011: Production of activated clays for low cost building

- materials in developing countries. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3 - 8 July 2011.
33. MARTIRENA, J.F., Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Tesis en opción del grado de Doctor en Ciencias, in Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Construcciones. 2003, Universidad Central de Las Villas: Santa Clara.
 34. NAZCO, K. 2014. Evaluación de arcillas multicomponentes cubanas como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios. Tesis de Ingeniería. 26 p.
 35. NC TS 528 – 2007: Cemento hidráulico. Puzolanas.
 36. NC-95 del 2011: Cemento Pórtland. Especificaciones.
 37. 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.
 38. POLL, L. 2013: Actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas del afloramiento Zona 2 de la manifestación Cayo Guam. Roger Samuel (tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 56p.
 39. PUSCH 2006. Hndbook of clay Science. Mechanical properties of clay and clays minerals.
 40. QUINTANA, C. E. 2005: Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Emilio R. Redolfi (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba. 308 p.
 41. RABILERO, A. C. 1988: Las Puzolanas. Cinética de Reacciones. Editorial Oriente. Santiago de Cuba. Santiago de Cuba. 114 p.
 42. RABILERO, A. C. 2005: Mineralogía de las puzolanas. VI Congreso de Geología. Primera Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GOCIENCIAS'2005. Memorias [CD-ROM], La Habana, Cuba, 5 - 8 de abril.
 43. ROMERO, Y. 2014. Caracterización de la actividad puzolánica de arcillas de la región de Cayo Guam para su utilización como material

- cementicio suplementario. Tesis de Ingeniería. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. 25p.
44. ROSELL, M. L. 2011. Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. Regino Gayoso (Tutor). Tesis Doctoral. Centro Técnico para el desarrollo de Materiales de Construcción. 123 p.
45. SCRIVENER, K., et al. (2012). Tackling social housing through the commercial use low clinker cementitious systems. Innovation on the use of calcined clay as Supplementary Cementitious Material. International Conference Technologies For Sustainable Development: A Way to Reduce Poverty. , EPFL, Lausanne, Switzerland., UNESCO CHAIR IN TECHNOLOGIES FOR DEVELOPMENT.
46. Vizcaíno, 2014. Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínker – arcilla calcinada – caliza. José Fernando Martirena Hernández (Tutor). Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. 8, 9, 12,13, 14,17, 18 p.
47. ZHANG, Y.M., W. SUN, AND H.D. YAN. 2000: Hydration of high-volume fly ash cement pastes Cement and Concrete Composites, 22(6): p. 445-452.