



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia- Química**

CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE ARCILLAS DE LA REGIÓN DE CAYO GUAM PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Yosbel Romero Ramírez

**Moa
2014**



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia- Química**

CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE ARCILLAS DE LA REGIÓN DE CAYO GUAM PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Yosbel Romero Ramírez

Firma: _____

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

Prof. Tit. Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Dr. C. Firma: _____

**Moa
2014**

DEDICATORIA

A mi madre Maida Alina Ramírez Pérez por su educación, amor y comprensión; además por siempre creer en mí.

A mis hermanos, abuelita y familia en general.

A todos los que creyeron y confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

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

A mi madre Maida Alina Ramírez Pérez que siempre confió en mi y todo lo que ha forjado en mi como persona, no hay palabras para agradecerle porque esto no es nada.

A mis hermanos Yuniesqui Romero Ramírez y Ángel Leonardo Ferrer Ramírez y a Alexis Acosta Paumier el esposo de mi mama por su ayuda.

A mi abuelita Dolores Pérez por su amor y cariño; a mi familia en general.

A mi novia Zuleiman Cortina Torres que siempre estuvo a mi lado y supo comprenderme.

A mi primo Yoelvis Durán Ramírez que en estos años siempre me brindo su ayuda cuando la necesite.

A mis amigos Helio Bruno Luis Paulo y Ovidio Andino Utria por su ayuda incondicional y sincera.

A mi padre Martin Romero Téllez y mis otros hermanos Ernesto Romero Pérez y Teresa Romero Pérez.

A mis compañeros de aula Osmar, Yorlaidys, Yannelis, Dennis, Koffi, Boubacar, Anthony, Redel, Francisco, Ernesto, Emilio, Joaquín, Alexy y Esbiel 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; además del compañero Gerardo Mora Medina de la UEB Fundición del Combinado Mecánico del Níquel que me ayudo con parte de los materiales que se emplearon para la realización de la tesis y al compañero Rogelio García Sánchez de la Empresa Pedro Soto Alba por realizarme los análisis químicos.

A los profes 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

➤ “Hay que trabajar para enriquecer los conocimientos adquiridos durante los estudios, para saberlos aplicar en la práctica de manera creadora y recordar que la realidad es siempre mucho más rica que la teoría, pero que la teoría es imprescindible para desarrollar el trabajo profesional de modo científico”.

Fidel Castro Ruz

➤ “También estamos descubriendo otras cosas y ustedes me perdonan que yo tenga que remontarme un poco a estos antecedentes, si no lo digo ahora habrá que decirlo después; este país en el futuro no vivirá de la caña, este país vivirá de la inteligencia y de las producciones intelectuales”.

Fidel Castro Ruz.

RESUMEN

En el presente trabajo se determinó el carácter puzolánico de arcillas de la región de Cayo Guam para su posible utilización como material cementicio suplementario. Se caracterizó desde el punto de vista químico – estructural y mineralógico el material arcilloso natural y granulométrico el material calcinado a través de técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico y Espectroscopía de Infrarrojo y la evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación del índice de actividad resistente en sistemas cemento Pórtland – arcilla calcinada a 650, 750 y 850 °C, durante una hora. Los componentes químicos principales identificados fueron, dióxido de silicio, aluminio y hierro, los cuales están asociados a las fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, nacrita, dickita, halloysita, hematita, gibbsita y cuarzo). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico, al obtenerse para todos los casos un índice actividad resistente superior a 75 %. Los mejores valores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 850 °C. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso de la región de Cayo Guam posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

ABSTRACT

In the present work was determined the character pozzolanic of clays of the Cayo Guam region for its possible use like supplementary cementitious material. It was characterized from chemical, structural and mineralogical point of view the original clay and chemical - morphological the material roasted through technical of spectrometry of Atomic Absorption, Scanning Electronic Microscopy, X Rays Diffraction, Termgravimetric Analysis, and Infrared Spectroscopic and the evaluation of the reactivity pozzolanic starting from the assessment of the resistant activity index in cement Pórtland - clay systems, roasted 650, 750 and 850 °C, during one hour. The identified main chemical components were silicon, aluminum and iron oxides, which are associated to the present mineral phases in the clays material (kaolinite, nacrite, dickite, halloysite, hematite, gibbsite and quartz). The clays roasted under the different temperatures of calcination behave as pozzolanic material, when being obtained for all the cases a resistant activity index higher to 75%. The best values were obtained to the temperature of calcination of 850 °C. Of the carried out analysis you concludes that the clays of the Cayo Guam region possesses potentialities for its use like supplementary cementitious material.

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL.....	6
1.1 Producción del cemento Pórtland. Generalidades	6
1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual	8
1.3 Puzolanas. Generalidades	9
1.3.1 Principales tipos de puzolanas.....	10
1.3.2 Evaluación de la reactividad puzolánica.....	11
1.3.3 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland	12
1.4 Arcillas. Generalidades	15
1.4.1 Origen de los materiales arcillosos y depósitos de arcillas.....	15
1.4.2 Composición química, física y mineralógica de las arcillas	17
1.4.3 Activación térmica de las arcillas	18
1.5 Investigaciones para el yacimiento Cayo Guam.....	21
Conclusiones parciales	22
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
2.1 Características generales de la arcilla.....	25
2.2 Selección de la materia prima	26
2.2.1 Toma de la muestra de arcilla.....	26
2.2.2 Toma y selección de la muestra de arena sílice.....	27
2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural.....	27
2.4 Metodología para la elaboración de los morteros.....	28
2.5 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica	33
2.5.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión	34
2.6 Determinación de la actividad puzolánica.	34
Conclusiones Parciales	35
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	37
3.1 Resultados de la caracterización química	37

3.2 Composición mineralógica de la muestra natural.....	38
3.3 Caracterización morfológica de la arcilla calcinada.....	42
3.4 Caracterización físico - mecánica en morteros.....	43
Conclusiones parciales	45
CONCLUSIONES	47
RECOMENDACIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	49

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En Cuba, la situación de la vivienda, junto a la necesidad de desarrollar otras obras sociales es una problemática que crece gradualmente; visto principalmente por el deterioro constante de las existentes y el azote de fenómenos naturales que sin duda, han puesto en desventaja las posibilidades de una respuesta rápida a tal problema, debido a la notable escasez de materiales de construcción a partir de las fuentes ya identificadas. Una manera de compensar este déficit es mediante el aprovechamiento de potencialidades nacionales para la obtención de aditivos, que permitan incrementar los volúmenes y en la medida de lo posible la calidad del cemento (Almenares, 2011).

El cemento se mantendrá como un material necesario para satisfacer las necesidades de vivienda global con infraestructura moderna (Tironi, 2013), sin embargo la industria del cemento se enfrenta a desafíos cada vez mayores en todo el mundo debido a que es uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta (Hendriks, 1998). Los grandes volúmenes de cemento y concreto producidos son los responsables del 5 a 8 % de las emisiones de CO₂ generadas en el planeta. Por lo tanto, existe una creciente presión para mejorar su sostenibilidad (Scrivener, 2007) lo que está relacionado con la conservación de los recursos minerales y energéticos, así como la reducción de emisiones de CO₂ (Schneider et al, 2011).

La industria del cemento ha definido como medidas fundamentales para reducir las emisiones directas de CO₂ a la atmósfera; el mejoramiento de la eficiencia energética en la producción de clínquer, el uso de combustibles alternativos, reciclaje de materias primas y la reducción de la relación clínquer/cemento con el empleo de materiales cementicios suplementarios (Schneider et al, 2011 y Castillo, 2010).

Han sido varias las alternativas estudiadas con el enfoque de minimizar tales impactos y entre las soluciones más extendidas a este problema, se encuentra el empleo de adiciones minerales con carácter puzolánico, o puzolanas, como sustitutos parciales del clínquer (Sabir et al, 2001; Martirena, 2003; Samet et al, 2007), que además incrementa la resistencia mecánica y la durabilidad en los hormigones (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de materiales cementicios suplementarios, favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert et al, 2009).

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

Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por su amplia disponibilidad pues son minerales ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Murray, 2000, Souza and Dal Molin, 2005).

Ante la necesidad de nuestro país de potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a desplegar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, que permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo asequible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de fuentes de materiales localmente disponibles.

El desarrollo y empleo de arcillas calcinadas o metacaolín (MK), como puzolanas en la industria del cemento y el concreto han sido muy estudiados en años recientes (Ambroise et al, 1985; He, et al 1995, Wild y Khatib, 1997; Sabir et al, 2001, Martirena, et al 2011; Castillo, et al 2010, 2011; Alujas et al 2010, 2011), aunque los mayores esfuerzos han estado encaminados al estudio de minerales de alta pureza, donde el contenido de caolinita sea mayor del 70 % (Drits, 2003), no obstante algunos investigadores han encontrado las potencialidades del uso de minerales arcillosos con baja pureza (Fernández, 2009; Alujas et al, 2010; Castillo et al, 2010, 2011; Martirena et al, 2011; Anthoni et al, 2011, 2012), los cuales han demostrado que es posible activar arcillas caoliníticas de bajo grado de pureza, y con ella producir materiales puzolánicos con un comportamiento similar al producto industrial conocido como metacaolín, que es producido con caolines de alta pureza.

En Cuba, se encuentran más de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con bajo grado de caolín con perspectivas de ser empleadas para estos fines. Dentro de ellos, y muy poco estudiados, encuentran singular importancia los diferentes depósitos que posee la provincia de Holguín; los más importantes para el estudio como material puzolánico, son El Purnio en el Municipio de Holguín y Cayo Guam ubicado en el Municipio de Moa, tanto por su origen y composición como por sus reservas que a partir de algunos trabajos de exploración y caracterización, se han detectados ciertas cantidades de caolinita y otros minerales arcillosos (Rodríguez, 2013).

Valorando la disponibilidad de esta materia prima arcillosa y la posibilidad de utilizarlas como materiales cementicios suplementarios, se plantea la siguiente **situación problemática**:

Necesidad de conocer las propiedades puzolánicas de las arcillas de la región de Cayo Guam para proponerla como posible material cementicio suplementario.

Como **problema de la investigación** se plantea: Insuficiente conocimiento sobre el carácter puzolánico de la arcilla del afloramiento de la región de Cayo Guam al ser activada térmicamente.

El **objeto de estudio lo constituyen** las arcillas de la región de Cayo Guam, y el **objetivo general** es determinar el carácter puzolánico de arcillas de la región de Cayo Guam activadas térmicamente para su posible utilización como material cementicio suplementario.

Por lo cual, se parte de la siguiente **hipótesis**: Si se determina el carácter puzolánico de arcillas de la región de Cayo Guam al ser activadas térmicamente, es posible valorar su empleo como material cementicio suplementario.

Para lo cual se establecen como **objetivos específicos**:

- Caracterizar desde el punto de vista químico, estructural y mineralógico del material arcilloso natural, y morfológico del material calcinado.
- Evaluar la reactividad puzolánica a partir de la determinación del índice de actividad resistente en sistemas cemento Pórtland – arcilla calcinada.

Las **tareas de la investigación** que ayudan a cumplir con los objetivos planteados son las siguientes:

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con los materiales puzolánicos y la activación térmica de las arcillas para su empleo como puzolanas.
- Selección y preparación de la muestra.
- Caracterización química, estructural y mineralógica de la materia prima natural.
- Activación térmica de las arcillas a 650, 750 y 850 °C.
- Caracterización química y morfológica del producto calcinado.
- Determinación del índice de actividad resistente de los productos obtenidos bajo diferentes temperaturas de calcinación.
- Análisis de las perspectivas de utilización de las arcillas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

1.

1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL

En este capítulo se realiza un análisis sobre los distintos aspectos que se encuentran relacionados con los temas debatidos en la bibliografía consultada, sobre las generalidades del cemento Pórtland, los materiales puzolánicos, las arcillas y su activación térmica, con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del presente trabajo.

1.1 Producción del cemento Pórtland. Generalidades

El cemento Pórtland (CP), material fabricado aproximadamente en 150 países, fundamentalmente asiáticos, europeos y del medio Oriente, es uno de los productos más usados y con mayor nivel de producción internacional, por su amplio uso en labores constructivas de carácter estructural o no. 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 (Donald E Macphee, 2010), (Martirena, 2011).

En la elaboración del CP, la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂. Varios han sido los estudios con el fin de crear tecnologías más efectivas para la reducción de las emisiones de CO₂, a partir de la sustitución del clínquer por puzolanas que trabajen como un material cementicio suplementario, manteniendo y en ocasiones mejorando, las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los hormigones (Donald E Macphee, 2010), (VanderWerf, 2012). Teniendo en cuenta las ventajas y disponibilidad de diferentes materias primas para la obtención de puzolanas, la profundidad de estas investigaciones ha ido en aumento, garantizando un futuro de producciones cada vez más económicas y ecológicas (Alujas, 2010).

En los últimos años se han producido cambios en las zonas geográficas donde se realizan las mayores producciones de CP, considerada en sus inicios como una producción de países industrializados. Desde los años 1999 y 2000, la misma ha abierto paso a los países en vías de desarrollo con crecimientos de más de un 55 %, mientras que en las naciones desarrolladas solo creció un 3 %, resultado de la tendencia mundial de desplazar las producciones contaminantes hacia otras latitudes (Martirena, 2003).

Estudios han evaluado el posible incremento de la fabricación de CP, tanto en las zonas del primer mundo como en países en vías de desarrollo como se muestra en la figura 1.1, y como es conocido, en estos últimos las tecnologías empleadas no son las más eficientes, por tanto el volumen de CO₂ emitido representa la mayor fracción con respecto a las emisiones totales, sucediendo de igual manera para el consumo energético (Schneider, 2011). Ante un futuro con un desarrollo socioeconómico mayor, se impone la fabricación de cementos donde se sustituya el clínquer por materiales cementicios suplementarios en función del uso constructivo, convirtiéndose en la alternativa más eficiente y sustentable para esta industria (Alujas, 2010; Martirena, 2013; Guerra, 2013).

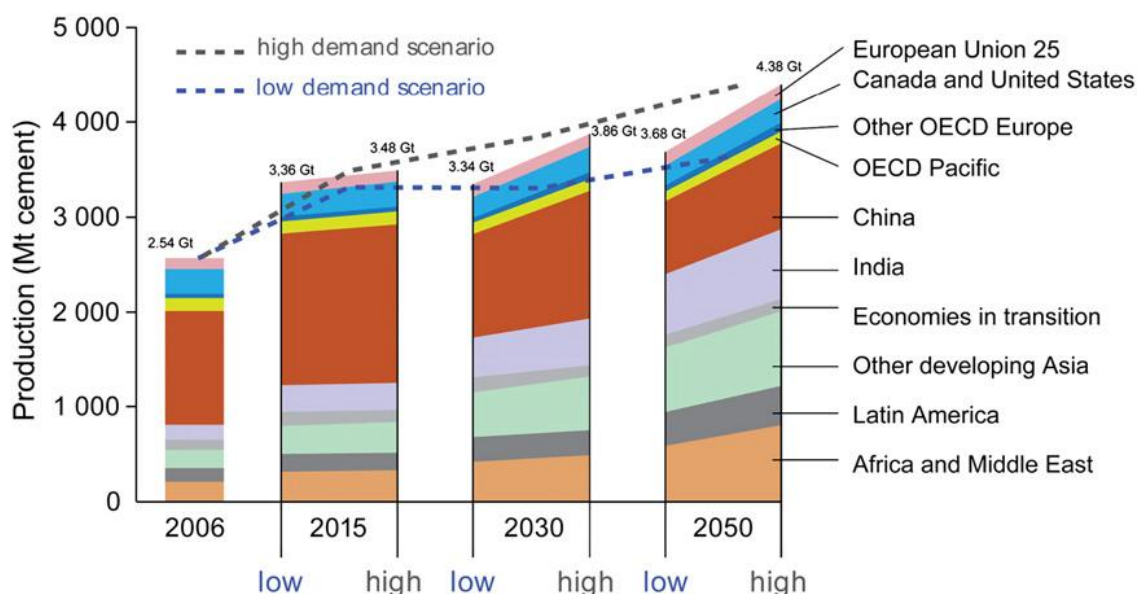


Figura 1.1 Producción global de cemento. Fuente: Macphée, 2010

1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual

Producto del eminente desarrollo de las producciones de CP, los estudios encaminados para la reducción de emisiones de CO₂ pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y las orientadas a extender el clínquer usando materiales cementicios suplementarios o simplemente adiciones activas o inertes (MCS), que son añadidas en la fábrica o a la hora de utilizar el cemento. Actualmente en la sustitución del clínquer, la mayor parte de los materiales cementicios suplementarios empleados 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). Mientras tanto, otras abundantes reservas de materiales puzolánicos permanecen sin explotación, como las puzolanas naturales, la ceniza de la cáscara de arroz y las arcillas activadas térmicamente (Martirena, 2003), (Alujas, 2010). 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 las potenciales de producción de los productos tradicionalmente empleados no podrán suplir su creciente demanda. En este contexto, existe un marcado interés en el empleo 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 (Alujas, 2010).

El creciente consumo que se avecina implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de los países (Ambroise et al, 1994), (VanderWerf, 2012). Por tales causas se hace inevitable que muchas de las investigaciones estén encaminadas a conocer las características químicas, físicas y mineralógicas de las principales fuentes de recursos arcillosos que puedan ser empleados en este tipo de producciones.

1.3 Puzolanas. Generalidades

De acuerdo con la ASTM, las puzolanas son 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes. Según esta norma, las mismas se pueden clasificar en dos grandes grupos: 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. De acuerdo a las especificaciones normadas 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 Si, Al y Fe expresados como por ciento en masa, sea superior al 70 % (ASTM C 618 - 03, 2003). Según (Alujas, 2010) este requerimiento es seguido por otras especificaciones de las propiedades físicas que deben presentar los morteros con sustitución puzolánica.

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. La presencia de sílice y, en ocasiones, alúmina (criterio de composición química), contenidos en fases con un alto grado de desorden estructural (criterio estructural) y una forma tal que presenten una elevada superficie específica (criterio morfológico), son las características que, actuando de manera combinada, determinan de forma directa la capacidad de reacción puzolánica de un material dado (Alujas, 2010).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la sustitución del clínquer lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Alujas, 2010).

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

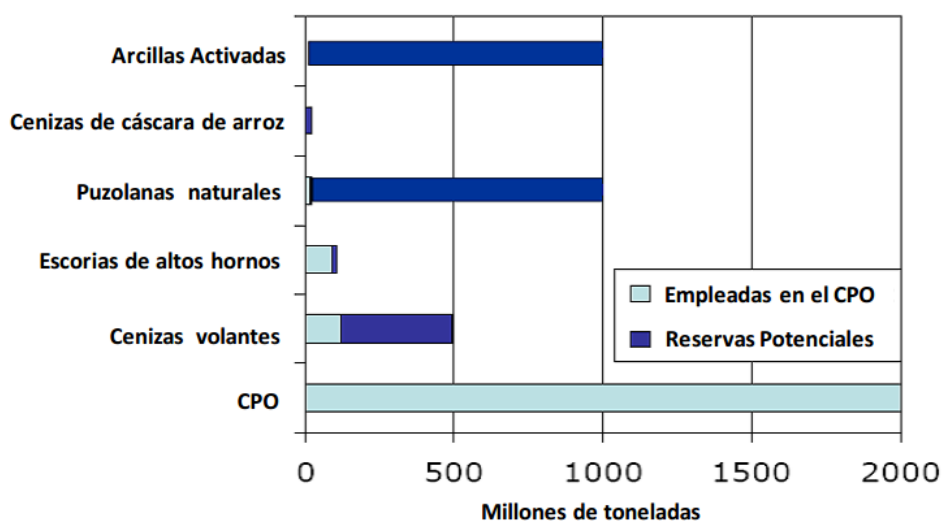


Figura 1.2 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del cemento Pórtland. Fuente: Alujas, 2010.

1.3.1 Principales tipos de puzolanas

Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que necesitan tratamientos térmicos, con el objeto de aumentar su reactividad.

Puzolanas naturales: provienen principalmente de materiales rocosos como las cenizas volcánicas, tufos o tobas volcánicas, piedra pómez, escorias y obsidiana, tierras de diatomeas (diatomitas), donde predomina la sílice amorfa, es decir, vidrio volcánico producido por enfriamiento brusco de la lava. Por ejemplo las cenizas volcánicas, rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea por la precipitación de la sílice de una solución o de los residuos de organismos de lo cual son ejemplos las tierras de diatomeas, o las arcillas calcinadas por vía natural a partir de calor o de un flujo de lava.

Puzolanas artificiales: Sus fuentes principales son los subproductos industriales y materiales tratados térmicamente, ejemplo: cenizas provenientes de la combustión de carbones, bitúmenes e hidrocarburos, en centrales térmicas, eléctricas; cenizas

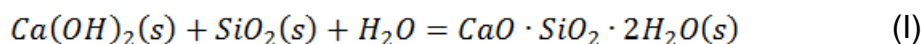
producidas por la quema de materia orgánica ejemplo: cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar; y arcillas activadas térmicamente, las denominadas microsílíce (o el anglicismo “silica fume”). Las cualidades puzolánicas de estos materiales se encuentran en la porción amorfa o vítrea y también en los minerales alterados o fase de descomposición.

De todas las puzolanas artificiales las más utilizadas y estudiadas a nivel mundial son las cenizas volantes. Se obtienen como un subproducto de centrales termoeléctricas que utilizan carbón pulverizado como combustible. Estas cenizas se caracterizan por ser un polvo muy fino constituido esencialmente de partículas esféricas. La Norma ASTM C 618 define dos clases de cenizas volantes: Clase F, que se obtienen por la calcinación de carbón antracítico o bituminoso y son cenizas que poseen propiedades puzolánicas; y la Clase C, que se obtienen de la calcinación de carbón sub - bituminoso o lignito, esta clase de cenizas, además de tener propiedades puzolánicas, también tienen propiedades cementicias.

Puzolanas mixtas o intermedias: Son aquellas puzolanas que, naturales por su origen, se someten a un tratamiento térmico con el objeto de cambiar sus propiedades para aumentar su reactividad química. Dentro de éstos se incluyen las zeolitas, suelos, rocas, cascarilla de arroz y las arcillas, un representante típico de éstas últimas es el polvo de ladrillo, obtenido como producto de desecho de la industria de la cerámica roja.

1.3.2 Evaluación de la reactividad 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 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:



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 (Quintana, 2005).

La composición de los $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja.

La actividad puzolánica no se ha podido comprender con claridad debido a la estructura heterogénea de las puzolanas y a la compleja naturaleza de la hidratación (Erdogdu, 1996), no obstante, 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.

1.3.3 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland

El primer criterio que apoyó la producción de cementos puzolánicos fue 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 clínquer 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 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).

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. (Frias 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).

1.4 Arcillas. Generalidades

En la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas. 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 (Alujas, 2010). 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 alumino-silicatos 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). 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).

1.4.1 Origen de los materiales arcillosos y depósitos de arcillas

Los materiales arcillosos son productos que tienen una gran distribución superficial en la corteza terrestre y se encuentran formando rocas, depósitos sedimentarios tanto autóctonos como alóctonos, y en gran medida formando parte de los suelos agrícolas. Su origen es fundamentalmente de carácter exógeno asociado a los fenómenos de geodinámica externa, principalmente a la meteorización de las rocas que por influjo de las variaciones de temperatura, la acción química del agua, de los ácidos y particularmente del oxígeno (por procesos de oxidación, lixiviación e hidrólisis), van descomponiendo tanto química como físicamente a las rocas y minerales formadores de ellas, transformándose así en otros productos, entre ellos los minerales y rocas arcillosas (Gorchakov, 1984). De manera particular, la descomposición de las rocas feldespáticas son las que dan lugar a la formación de minerales del grupo de las arcillas, formados principalmente por aluminosilicatos de sodio, calcio y potasio, que están presentes en las rocas ígneas comunes, como los granitos, cuarzo-dioritas, gabros y otras rocas volcánicas equivalentes (Galán, 2006).

Para el estudio de las arcillas, es necesario enmarcarlas de acuerdo a las características particulares que tienen los yacimientos donde se encuentran, estos pueden ser de tres tipos: yacimientos sedimentarios (secundarios), residuales (primarios), e hidrotermales. Según las referencias consultadas (Snellings, 2010), (Galán, 2006), las características que distinguen estos tipos de yacimientos son los siguientes:

- Sedimentario (secundarios): Forman parte de los depósitos aluviales indiferenciados, asociándose a distintas terrazas del cauce inferior de los ríos. Estos depósitos están formados por rocas que han sido transportadas, sedimentadas y erosionadas, por lo que pueden formarse grandes depósitos con un alto valor comercial (Galan, 2006).
- Residuales (primarios): Se asocian a las cortezas de intemperismo, por lo tanto son productos residuales del desgaste de las rocas. Las arcillas formadas bajo estas características, sufren alteraciones in situ en su estructura de aluminosilicatos, por lo que a menudo tienen baja calidad. Generalmente los minerales que se encuentran presentes en estos yacimientos son los feldespatos, los ferromagnesio y las micas. Durante estos procesos de desgaste, la caolinización ocurre ante pH ácidos y moderada presencia de Si (Galan, 2006).
- Hidrotermales: Está estrechamente relacionado con los principios de formación de los yacimientos primarios y se asocian a las lavas y tobas andesítica alterada hidrotermal e hipergénicamente (Galan, 2006), (Snellings, 2010).

Por las características particulares de formación, la presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral es poco frecuente, y solo tiene su origen en depósitos muy específicos generalmente de tipo hidrotermales. 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 (Habert et al, 2008).

1.4.2 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. Entre los elementos estructurales destacan los siguientes (Snellings, 2010):

- La capa tetraédrica de Si_2O_5
- La capa octaédrica de $\text{Al}(\text{OH})_3$
- La capa octaédrica de $\text{Mg}(\text{OH})_3$

Como en todos los filosilicatos, los minerales arcillosos se caracterizan por hojas bidimensionales de esquinas compartiendo SiO_4 y tetraedro AlO_4 . Cada tetraedro comparte tres de sus átomos de oxígeno en vértice con otro tetraedro. Los cuatro vértices no se comparten con otro tetraedro, y todos los puntos tetraédricos en la misma dirección (todos los vértices no compartidos están en el mismo lado de la hoja) (Brigatti M.F, 2006). En ellas algunos cationes Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li^{1+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} . El plano de unión entre ambas capas está formado por los átomos de oxígeno de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano quede un grupo $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por seis oxígenos apicales. El resto de los grupos $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los átomos de oxígeno de los tetraedros (Donald E Macphee, 2010), (Bravo, 2004).

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). 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).

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 debe ser de 2 μm de diámetro esférico equivalente, designación que es aceptada en varias partes del mundo y se tomará como referencia en el desarrollo de esta tesis (Mackenzie, 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).

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

- Grupo caolinita: incluye los minerales caolinita, dickita, halloysita 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.

La industria nacional cubana destinada específicamente a la producción de aglomerados, está en la antesala de incorporar las arcillas calcinadas con bajo contenido de caolinita, como fuente de puzolanas muy reactivas para la sustitución de clínquer (Guerra, 2013).

1.4.3 Activación térmica de las arcillas

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. Por lo tanto, las arcillas deben modificarse estructuralmente para ser empleadas como materiales puzolánicos. 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 cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Alujas, 2010; Bergaya, 2006).

El carácter puzolánico de una arcilla calcinada no está determinado solamente por el desorden estructural. A medida que se incrementa la temperatura ocurren también importantes cambios en la morfología del sistema, producto de los fenómenos asociados al crecimiento del grano, lo que provoca una disminución en la capacidad de reacción (Martin-Calle, 1989). La temperatura de calcinación de la caolinita y la illita, no siempre se corresponde con el máximo grado de desorden estructural y con la mayor reactividad puzolánica, pues a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se establece un compromiso entre el aumento del desorden estructural y el desplazamiento de la distribución granulométrica hacia tamaños de partícula superiores, conllevando a la disminución de la superficie específica. Sin embargo en el caso de la montmorillonita, si se ve favorecida significativamente su actividad puzolánica por el incremento de la temperatura (Fernández et al, 2011).

La activación térmica o calcinación de arcillas, es una importante vía para la producción de puzolanas y este proceso ocurre cuando se le entrega calor al material, con el objetivo de eliminar el agua estructural que contiene, modificándose la estructura cristalina original y provocando que se vuelva muy reactivo (Shi and Day, 2001), (Bergaya, 2006). Este proceso es conocido como deshidroxilación y consiste en la eliminación de los grupos hidroxilos para crear un material meta estable. Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas. Con

el calentamiento desde la 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 (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases meta estables, caracterizadas por una alta reactividad química (Alujas, 2010).

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). La desestabilización de cargas eléctricas y la ruptura de los enlaces químicos por el calentamiento provocan el colapso parcial de la estructura, sobre todo en la dirección perpendicular a las láminas que forman la estructura. El intervalo de temperatura para el cual ocurre la desoxhidrilación de la arcilla y el grado de desorden estructural resultante depende del tipo de arcilla, de su grado de cristalinidad, su distribución granulométrica, el alcance y tipo sustituciones isomórficas en su estructura (Todor, 1976).

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 (Shvarzman, 2003). Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la desoxhidrilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica (Alujas, 2010), sin embargo la presencia de otras fases no arcillosas con carácter refractario elevará el consumo energético durante la calcinación del material, sin comprometer un aumento de la reactividad puzolánica (He et al, 2000); (He et al, 1995a, He et al, 1994).

Cuando la arcilla es sometida a tratamientos térmicos adecuados, se forman en ella compuestos puzolánicos activos en virtud de las reacciones y las transformaciones

en las que, junto a la estructura, constitución mineralógica de partida y a la composición química, juegan importantísimo papel como variables la temperatura y el tiempo de tratamiento (Alujas, 2010).

En síntesis, la reactividad puzolánica de las arcillas está altamente relacionada con la naturaleza de la materia prima, composición mineralógica y grado de cristalinidad de los minerales que la forman, las condiciones del proceso térmico (temperatura y tiempo de deshidroxilación) y sus características propias, tales como morfología y tamaño de las partículas, entre otras (Alujas, 2010).

1.5 Investigaciones para el yacimiento Cayo Guam

En los últimos años la región de Cayo Guam ha despertado interés por los grandes volúmenes de materiales arcillosos producto de la alteración de rocas básicas (gabros). Por sus características geológicas y mineras se sospecha la posibilidad de su utilización en la industria cerámica y la industria de materiales cementicios. Investigadores como: Orozco (1995), estudiaron el origen geológico de las arcillas en Moa, que se caracteriza por la existencia de manifestaciones de arcillas caoliníticas, de las cuales una parte considerable se encuentra relacionada con cuerpos de gabros de diversas dimensiones. Orozco, 1995 estudió el yacimiento Cayo Guam, donde concluyó que en la base del corte afloran gabros muy intemperizados y aspecto terroso-arcillosos al tacto, muy deleznales y con una alta plasticidad. Hacia la parte superior existe una transición gradual a materiales parecidos a los de la base del corte formando una corteza de meteorización de colores variables, desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro. A través de análisis por Difracción de Rayos X, en este mismo trabajo, se llegó a la conclusión de que la muestra era una caolinita desordenada, una caolinita tipo D, el análisis químico arrojó, que durante el proceso de alteración hubo un incremento considerable de alúmina y la consecuente migración del hierro, calcio y magnesio para la formación de la caolinita como mineral residual, la cual tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros, formando potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión. De acuerdo con el autor, los depósitos residuales de caolinita a partir de gabros están poco reportados en la literatura especializada. En

ninguno de sus trabajos estos autores se refieren al potencial de minerales arcillosos en la región, ni se dan localizaciones exactas de los mismos.

Muchas investigaciones realizadas por la Oficina Nacional de Recurso Minerales han trabajado en las cortezas de meteorización no ferroniquelíferas con el objetivo de encontrar y evaluar bauxitas, sin embargo no se ha podido confirmar la existencia de estas. Se realizaron evaluaciones de las perspectivas industriales de estos materiales ricos en alúmina existentes en esta región para su empleo en la industria de la construcción.

Estudios más recientes (Njila et al, 2010), en Cuba Oriental fundamentan la importancia de continuar las investigaciones en dichas cortezas desarrolladas sobre litologías no ultrabásicas (gabroides), hacia nuevas definiciones e interpretaciones científico-prácticas que contribuyan al mejoramiento de las búsquedas de nuevos recursos minerales asociados a los diferentes tipos de cortezas de meteorización, en particular, en la región de Moa como materias primas para diferentes industrias. En sus resultados plantea que las arcillas de la región de Cayo Guam podrían emplearse para la fabricación de elementos refractarios, además, se pueden emplear como aditivos para la producción del cemento Pórtland.

Otros autores han dedicado su estudio para algunas aplicaciones en cerámica roja (Díaz, 2011; Mariñan, 2012), en los que se han obtenido buenos resultados para su aplicación en esta industria.

Todos los trabajos realizados hasta el momento sobre las arcillas de Cayo Guam han contribuido a enriquecer el conocimiento de las características de un material que está siendo poco aprovechado, sin embargo, ninguno de estos autores ha profundizado en las propiedades puzolánicas que pueden ser la base para la producción de un material cementicio suplementario de alta calidad.

Conclusiones parciales

- Los minerales arcillosos constituyen una interesante alternativa como fuente de materiales puzolánicos 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.

- 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, los minerales arcillosos constituyen una atractiva alternativa como fuente de materiales puzolánicos, principalmente las arcillas de bajo contenido de minerales caoliníticos.
- Las características químicas y estructurales de las arcillas permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico, a partir de su activación térmica. Su rango de activación se encuentra entre 450 °C y 950 °C, en dependencia de su composición y pureza.

2.

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 Características generales de la arcilla

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 níquelíferas 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

2.2 Selección de la materia prima

El archipiélago cubano, por sus condiciones de formación geológica, no presenta grandes reservas de rocas con un alto contenido de arcillas caoliníticas, a pesar de que la formación de esta fase mineral se favorece en las condiciones de intemperismo características de zonas tropicales (Bergaya, 2006). Se encuentran depósitos de arcillas de bajo grado de caolinita, contaminadas con otras fases minerales, por lo que su uso se ve limitado para las aplicaciones tradicionales, pero que podrían ser aprovechadas en la obtención de puzolanas de alta reactividad (Alujas, 2010).

Este afloramiento presenta diferentes grados de estudio desde el punto de vista geológico y en la mayoría de los casos no se ha reportado su evaluación como fuente de adiciones activas al cemento. Sin embargo, un proyectado incremento de la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer demanda de una profundización en el estudio de los yacimientos cubanos como fuente de materiales puzolánicos, tomando como principales criterios de selección el contenido de minerales arcillosos (principalmente caolinita), su disponibilidad y en la medida de lo posible la cercanía a las fábricas de cemento actuales y a las futuras inversiones. Otro elemento importante, es que desde el punto de vista científico, estos sectores son considerados por su génesis los únicos de su tipo en el país y su estudio contribuiría a aportar nuevos conocimientos.

2.2.1 Toma de la muestra de arcilla

La selección de la materia prima se produjo con la asesoría de especialistas del departamento de Geología del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Se seleccionó un corte del afloramiento con el objetivo de obtener una muestra representativa a todo lo largo de los perfiles de meteorización. El tipo de muestreo empleado fue el muestreo por 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. El total de muestras acumuladas se

trasladó hasta el laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMMM) para ser preparada para los posteriores ensayos previstos.

2.2.2 Toma y selección de la muestra de arena sílice

La arena sílice fue tomada del área de almacenamiento ubicada en el taller de Fundición de la Empresa Mecánica del Níquel. En este taller se cuenta con dos tipos; arena seca y arena húmeda, para nuestro trabajo empleamos del primer tipo. Para la obtención de la cantidad a necesitar se empleó una pala que se introdujo horizontalmente dentro de la pila de materia prima. Se separó la capa superior de la pila y se tomaron varias muestras. La masa total de la muestra de arena fue de 100 kg. Todo el material que se logró recopilar fue enviado al laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para ser homogenizado y normalizado.

2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil y con la colaboración del Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel y la empresa Comandante Pedro Sotto Alba. 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.

Los análisis por Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un espectrómetro Perkim Elmer FTIR y se procesaron los resultados con el software ACDLABS. El equipo opera con un láser de He-Ne, en el rango de los 400 a los 4000 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración. Para prevenir la interferencia del agua absorbida, tanto el KBr como los materiales caracterizados fueron secados a 200 °C durante una hora en la estufa. Las mezclas de arcillas con KBr en polvo se comprimen en una prensa de troquel para formar una pastilla translúcida a través de la cual pasa el rayo de luz del espectrómetro.

Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD) se utilizó un instrumento equipado con

termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu - DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 800 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min.

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 Espectrometría de Absorción Atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNYCAM con llama de N₂O-Acetileno para la determinación del aluminio y el silicio, Aire – Acetileno para los demás elementos.

El análisis granulométrico, de la arcilla calcinada y el cemento, se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partículas; HORIBA LA – 910, con una velocidad de circulación de 6 mL/s y agitación de 6 rps y forma de distribución estándar. Todos los datos quedaron registrados en el sistema instalado en la computadora acoplada al analizador de tamaño de partículas, del cual se obtuvieron las curvas características de tamaño de los materiales. Este análisis permite obtener la distribución sumaria por clases en las muestras analizadas, el tamaño de partículas predominantes en la muestra, y el área superficial.

2.4 Metodología para la elaboración de los morteros

En la investigación las materias primas empleadas para la confección de los morteros son: arcilla calcinada, arena sílice, cemento Pórtland P-35 y agua. La arcilla y la arena sílice se prepararon según el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527:2007 para que pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarles los ensayos según muestra la figura 2.2.

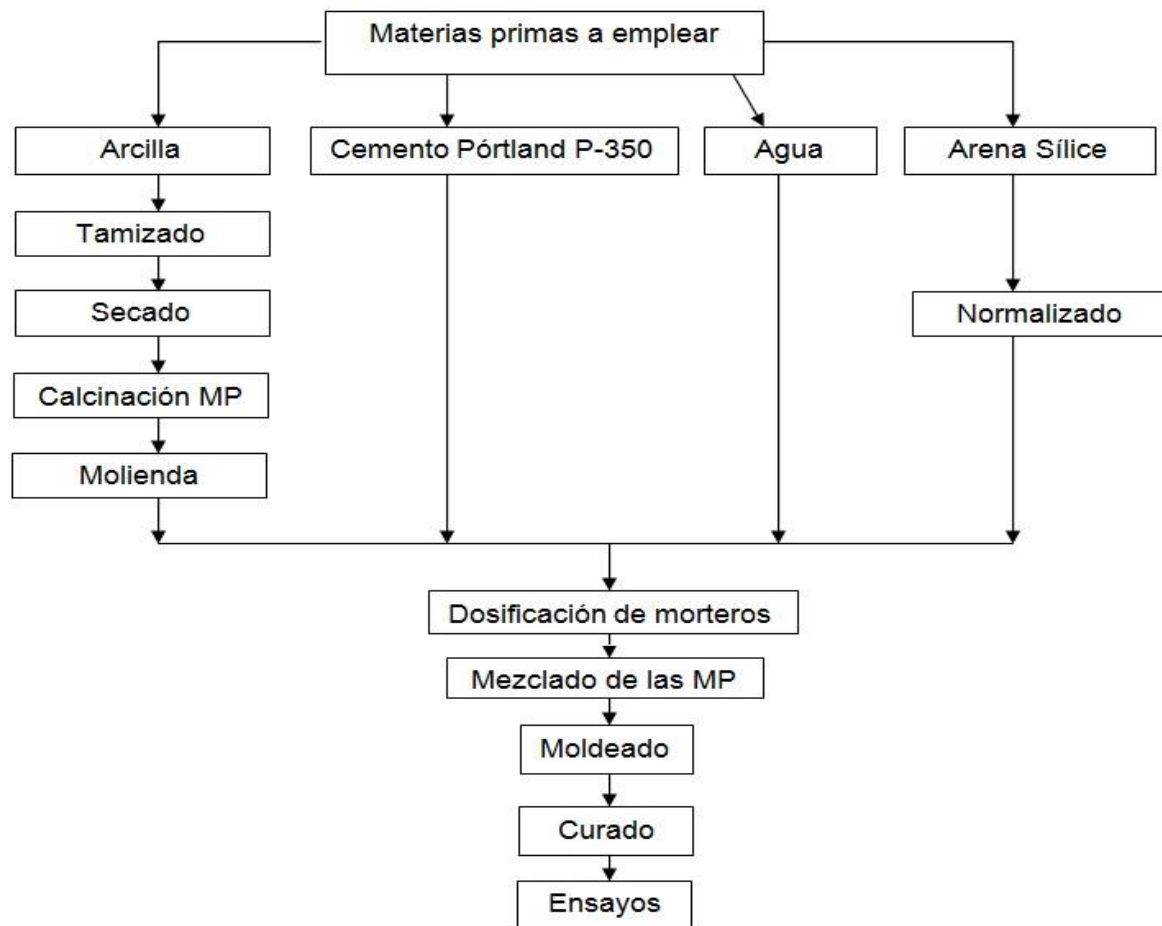


Figura 2.2 Esquema de preparación de morteros

Una vez que la arcilla fue tomada del afloramiento y trasladada al laboratorio de beneficio del ISMMM 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 10 h en una estufa que se muestra en la figura 2.3, con rango temperatura de 0 a 115 °C con el objetivo de eliminar el agua externa que contenía la muestra.



Figura 2.3 Estufa SAMMER.

La arcilla seca fue sometida a un proceso de tratamiento térmico para ser activadas, las temperaturas de calcinación fueron 650, 750 y 850 °C. La operación se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española que se muestra en la figura 2.4; el mismo cuenta con un rango de calentamiento de 0 a 1000 °C.



Figura 2.4 Horno eléctrico J.P Selecta 2000

La arcilla calcinada fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Pórtland 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 2.5.

Para cada corrida se introdujo al molino 400 g de arcilla según las temperaturas prefijadas y se estableció 10 minutos para cada corrida.



Figura 2.5 Molino de bolas.

Con el objetivo de obtener una arena normalizada como lo especifica la norma cubana NC TS 527:2007, el material fue sometido a un proceso de tamizado con la ayuda de los tamices de diámetro 2,36; 1,7; 1; 0,5; 0,15 y 0,088 mm para garantizar la cantidad de arena necesaria por cada clase de tamaño que exige la norma en los límites permisibles.

En la investigación se elaboraron un total de 24 morteros, 6 morteros de referencia con 100 % de cemento Pórtland y 18 con sustitución parcial del 30 % de cemento Pórtland por arcilla calcinada para los 7 y 28 días como muestra la figura 2.6.



Figura 2.6 Morteros para los 7 y 28 días respectivamente

Para la mezcla de los morteros de referencia se emplearon; 450 g de cemento; 1350 g de arena sílice normalizada y 225 mL de agua. Para la mezcla de ensayos de los morteros con sustitución de cemento por arcilla se empleó 315 g cemento Pórtland P-35 y arcilla 135 g. La dosis de arena y agua fue la misma empleada para la elaboración de los morteros de referencia. En todos los casos se utilizó una

relación agua/aglomerante de 0,5 como lo exige la norma cubana NC TS 527:2007. Los materiales fueron pesados en una balanza tipo GRAM según muestra la figura 2.7, la misma cuenta con una capacidad de 15 kg y una sensibilidad de 0,5 g. Las probetas para la medición del agua se muestran en la figura 2.8.



Figura 2.7 Balanza GRAM

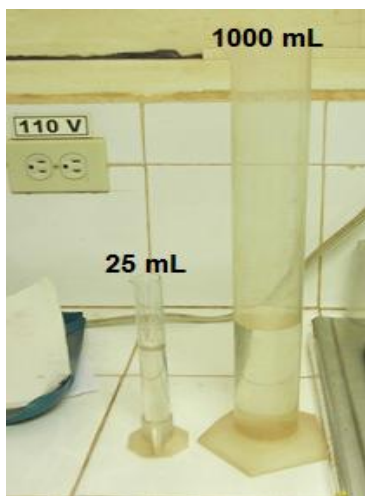


Figura 2.8 Probetas

Los morteros se realizaron en una mezcladora (figura 2.9) para lograr una buena homogenización. Primeramente se añadió la arena sílice, luego el cemento, seguido de la arcilla calcinada en el caso correspondiente y por último el agua por un período de aproximadamente de 60 s.

Cada mortero se preparó acorde a la NC TS 527:2007. Se emplearon moldes de 40 x 40 x 160 mm (figura 2.10) en los cuales se vertió una porción de 300 g de mortero aproximadamente en cada compartimiento del molde, los mismos se ubicaron en la compactadora (figura 2.11), la cual está programada para 25 golpes suaves con el objetivo de formar una primera capa que se compacte de forma homogénea; luego se vertió el resto del material y se repitió la operación del apisonado, de modo que no afectara la masa del mortero colocado inicialmente y ya apisonado; todas estas operaciones se realizaron siguiendo el procedimiento como lo indica la norma cubana NC TS 527:2007. Los moldes se dejaron 24 horas en un local a una temperatura de 25 °C y 90 % de humedad relativa y pasado este tiempo fueron desmoldados.



Figura 2.9 Mezcladora



Figura 2.10 Moldes para morteros

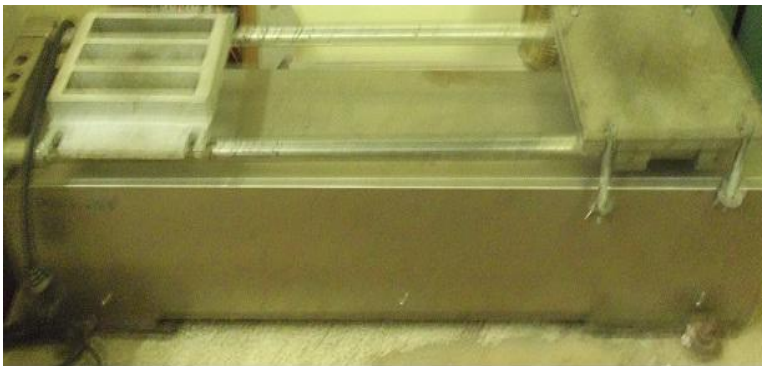


Figura 2.11 Compactadora

Los morteros una vez que fueron desmoldados se colocaron en una piscina con agua hasta el tiempo de ensayo. Cada ensayo fue realizado a los 7 y 28 días según el procedimiento señalado en la norma cubana NC TS 527:2007

2.5 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

Las probetas antes del ensayo deben ser medidas, no deben poseer aristas, grietas, fisuras, deformaciones, ni material adherido a sus caras, lo cual pudiera distorsionar los resultados al aplicar la carga de rotura.

Para los ensayos se empleó una prensa hidráulica de 10 t como se muestra en la figura 2.12. Los valores de resistencia obtenidos en la prensa son expresados en MPa.



Figura 2.12 Prensa hidráulica de 10 t

2.5.1 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 2.13. 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 2.13 Accesorio para la compresión

2.6 Determinación de la actividad puzolánica.

Para la determinación de este índice de actividad se tomaron los resultados de los ensayos de compresión simple a los 7 y 28 días, tanto de los morteros con adición como de los morteros de referencia. El índice se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$IAR = \frac{A}{B} \cdot 100$$

Donde:

IAR: índice de actividad resistente

A: promedio de la resistencia a la compresión de los morteros de ensayo (puzolana y cemento), MPa.

B: Promedio de la resistencia a la compresión de los morteros patrones (100 % cemento Pórtland), MPa.

El método se recoge en la ASTM C 311 y la norma cubana NC TS 527:2007.

Conclusiones Parciales

- Las técnicas empleadas para la caracterización química, estructural, mineralógica y físico-mecánicas de las muestras de arcillas de Cayo Guam son adecuadas para la obtención de resultados confiables en la investigación.
- Las características geotecnológicas del afloramiento de arcilla analizado, hacen de esta materia prima un atractivo para su empleo como material puzolánico, el cual no está siendo utilizado con ningún fin práctico.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer el índice de actividad puzolánica de las arcillas calcinadas como punto de partida para su evaluación como material cementicio suplementario.

3.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química, mineralógica, morfológica y físico mecánica de la arcilla de la región de Cayo Guam, lo que permitió predecir que los materiales analizados poseen características apropiadas para ser empleados como material cementicio suplementario.

3.1 Resultados de la caracterización química

El espectro de la composición química cualitativa superficial 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.

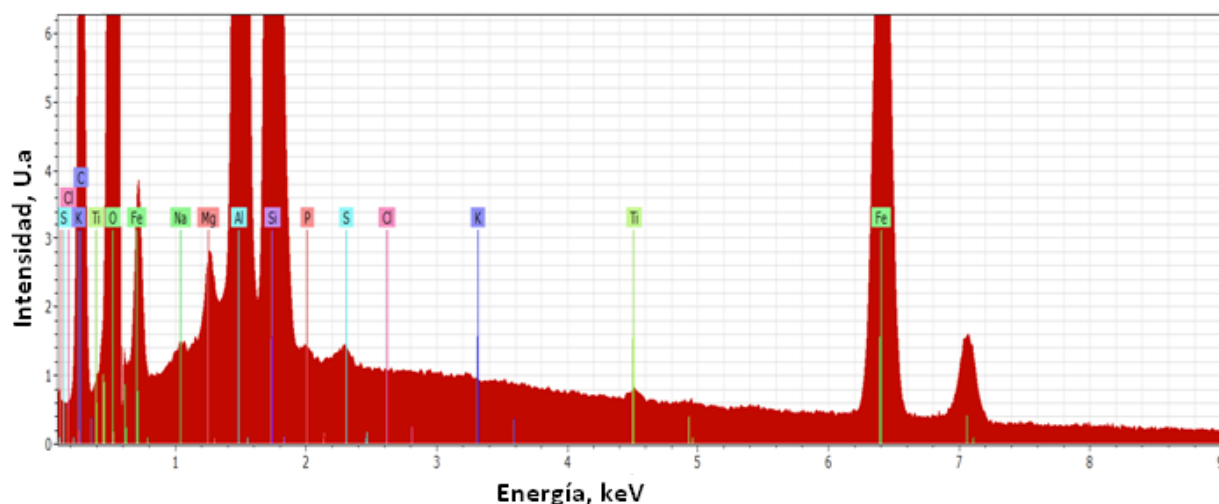


Figura 3.1. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial

Los resultados de la composición química por Espectrometría de Absorción Atómica se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de arcilla natural

Compuestos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Contenido, %	43,30	24,92	11,76	0,13	0,04	0,01

Se aprecia que los compuestos que aparecen como constituyentes en mayores cantidades son óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, y en menores cantidades óxidos de sodio, magnesio y potasio.

Los relativamente bajos niveles de óxido de potasio en la composición química de la materia prima, 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 y los feldespatos. Es necesario destacar además los altos niveles de hierro, que pueden encontrarse como sustituciones isomórficas en cualquiera de 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 por Orozco, 1995 y Njila, et al 2010 para muestras del depósito de Cayo Guam, esto demuestra la similitud de la composición de los afloramientos de la región.

3.2 Composición mineralógica de la muestra natural

Las principales fases minerales identificadas por DRX en la arcilla natural son la caolinita [Al₂(Si₂O₅)(OH)₄], halloysita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], nacrita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], gibbsita [Al(OH)₃], dickita [Al₂(Si₂O₅)(OH)₄], hematita [Fe₂O₃] y cuarzo [SiO₂]. En la tabla 3.2 se presenta una lista de los principales picos y las fases asignadas a estos, se presentan además los valores de “d”, a partir de los cuales se pueden identificar también las posibles fases minerales, que evidencia la presencia de estos minerales.

Tabla 3.2 Lista de picos y posibles minerales identificados

Posición del pico [°2Th.]	Amplitud [°2Th.]	d-espacio [Å]	Posibles Minerales
5.259	0.037	16.7897	Cuarzo
5.547	0.037	15.9195	Hematita
7.099	0.045	12.4417	Dickita
11.261	0.040	7.8507	Caolinita
11.762	0.039	7.5174	Halloysita
12.699	0.039	6.9650	Caolinita
20.042	0.039	4.4266	Nacrita
20.568	0.041	4.3146	Gibbsita
21.392	0.039	4.1502	Caolinita
23.356	0.045	3.8056	Caolinita
53.820	0.040	1.7021	Caolinita
74.013	0.045	1.2797	Hematita

En la figura 3.2 se muestra el difractograma de las fases presentes en la muestra. Hay picos correspondientes a minerales del grupo de la caolinita que se solapan en un mismo pico una fase con otra.

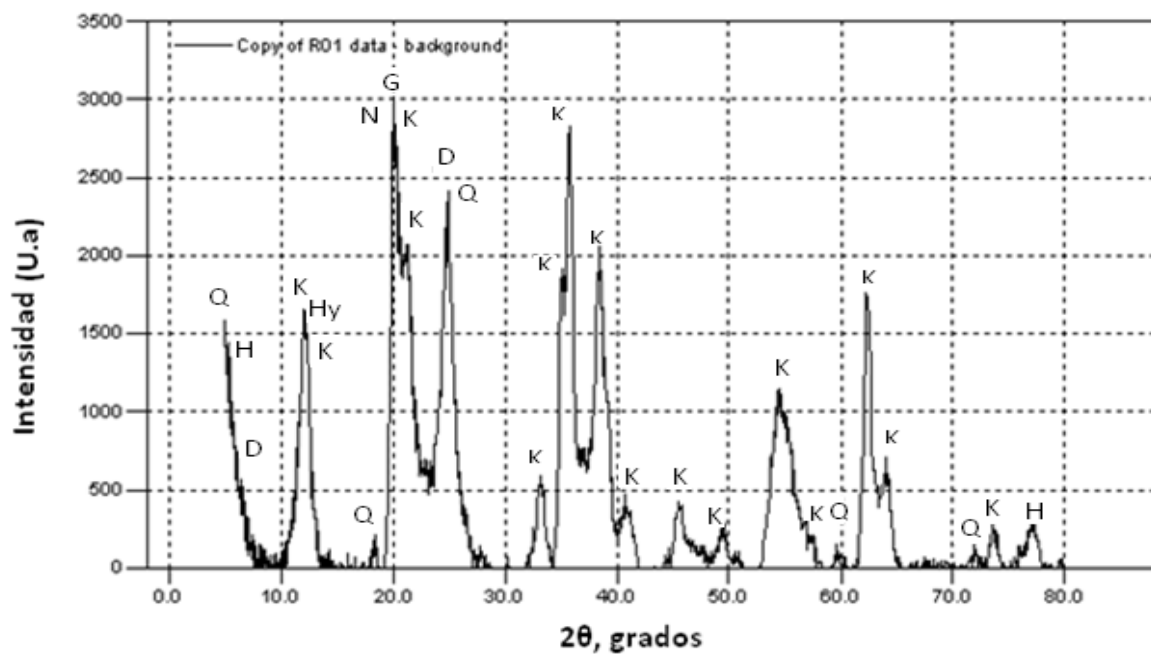


Figura 3.2 Difractograma de la muestra de arcilla natural

En las curvas de TGD (figura 3.3) puede verse que entre 30 y 180 °C existen efectos endotérmicos y de pérdida de masa asociado a la deshidratación del sistema. La magnitud de este efecto confirma la presencia de arcillas con poca capacidad de absorción de agua. Este efecto va seguido de otros menos intensos entre los 180 y 370 °C, que puede ser asignado a la descomposición de fases de hierro y aluminio. La pérdida de masa en el rango de los 370 a los 570 °C y con una temperatura de pico cercana a los 485 °C, se debe en su mayor parte a la desoxhidrilación fases del grupo de la caolinita, aunque puede aparecer la contribución de la gibbsita y la halloysita. La posible presencia de sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de estas fases minerales puede afectar también la baja temperatura para la cual ocurre la desoxhidrilación.

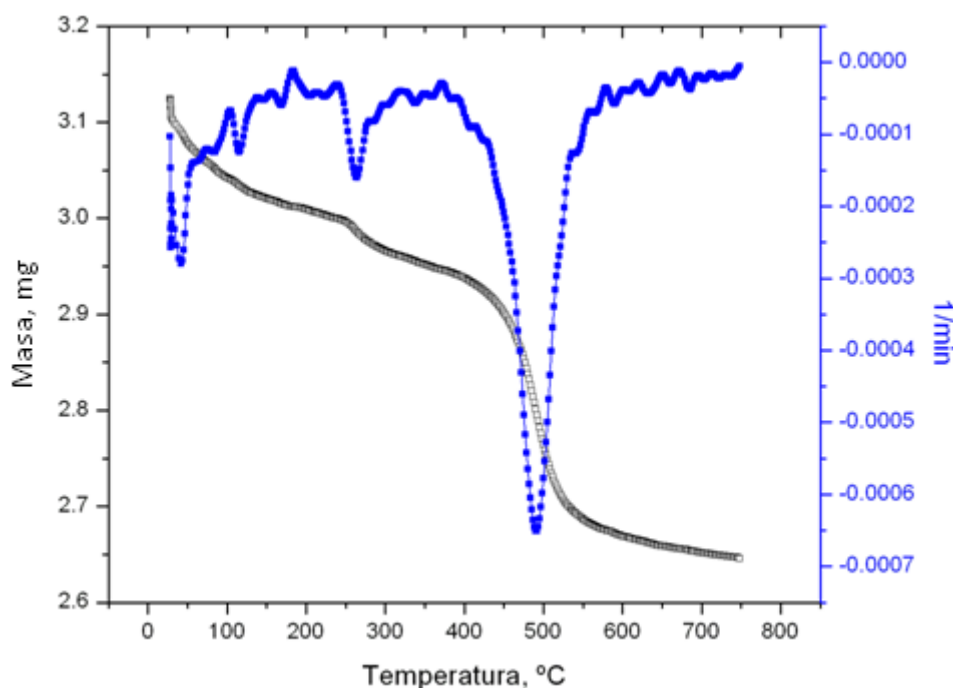


Figura 3.3 Curvas del análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

Estudios publicados sobre la identificación de arcillas a través del método de FTIR, se refieren fundamentalmente a fases mineralógicas prácticamente puras. A partir del establecimiento de patrones de referencia de minerales conocidos, como caolinita, dickita, nacrita, entre otros, la comparación y evaluación de la similitud de los espectros en cuanto a la posición e intensidad de las bandas, así como la cristalinidad, permite caracterizar cualitativamente la presencia de minerales

arcillosos. La mayoría de estos estudios han centrado sus investigaciones en la zona de los OH^- entre los 3400 cm^{-1} y los 3750 cm^{-1} , por ser estas bandas las que menos interferencia sufren con la presencia de minerales no arcillosos como cuarzo y feldespatos (Prost et al, 1989),(Madejová and Komadel, 2001).

Como se puede apreciar en la figura 3.4 las muestras multicomponentes estudiadas en estado natural presentan gran similitud con el patrón de referencia de la caolinita que se muestra en anexo 1 y aparece como rasgo distintivo en todos los espectros que la posición e intensidad de las bandas OH^- adopta la forma espectral de los minerales tipo 1:1, tal es el caso de otros minerales del grupo de la caolinita como se muestra en el anexo 2.

En la banda correspondiente a las vibraciones de Si-O, Al-O y otros metales, los espectros comienzan a presentar pequeñas interferencias no identificables en la intensidad de las bandas, debido a la presencia de minerales no arcillosos del tipo aluminosilíceos; sin embargo la forma del mismo permanece muy semejante al espectro de la caolinita de referencia. Los ligeros desplazamientos en la posición de las bandas están relacionados con las diferentes condiciones de formación geológica de los minerales y a la presencia de distintos cationes como sustituciones isomorfas en la estructura.

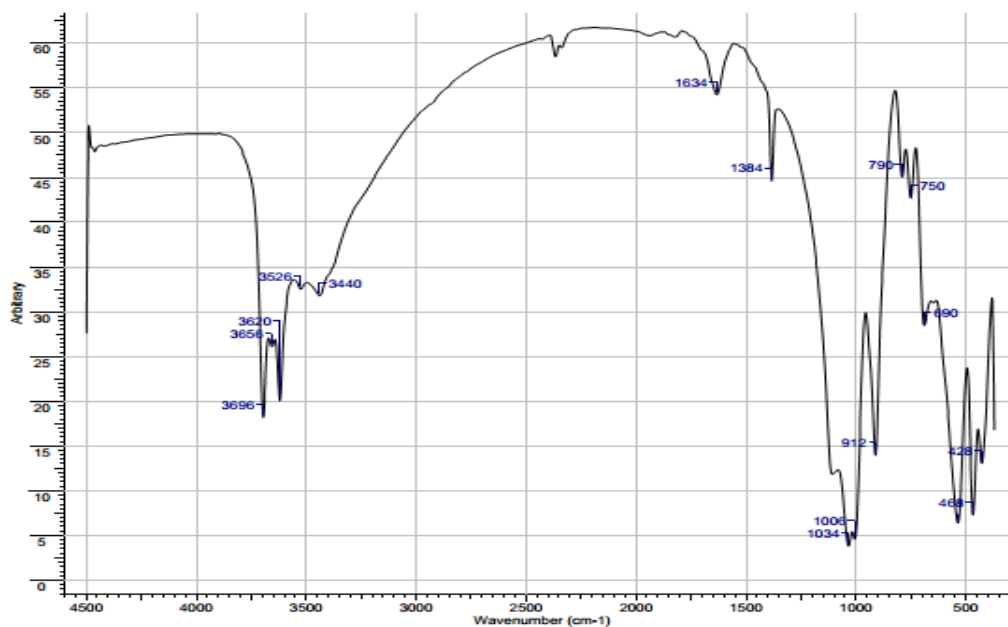


Figura 3.4. Espectro FTIR de la muestra de arcilla sin calcinar

3.3 Caracterización morfológica de la arcilla calcinada

Se puede apreciar en la figura 3.5, que la arcilla calcinada a 850 °C es la de distribución granulométrica más gruesa con tamaño máximo de partículas de 777 μm y diámetro medio de 111 μm , seguida de la arcilla calcinada a 650 °C, con tamaño máximo de partículas 678 μm y diámetro medio de 77 μm y mientras que la arcilla calcinada a 750 °C se presentan con una distribución de tamaño de partículas más fina, la cual posee tamaño máximo de 517 μm y diámetro medio de partícula de 55 μm .

Sus rangos de tamaños en el 50 % del material cernido es similar para el material calcinado a 650 y 750 °C, los cuales oscilan de 21, 86 a 21, 65 μm y para el material activado a 850 °C su valor se separa hasta aproximadamente 42 μm .

En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material más fino que las arcillas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm , no obstante se comporta como el material más grueso hasta los 11 μm , a partir de aquí comienza a superar en finura a la arcilla calcinada a 850 °C, 650 °C y 750 °C. Este comportamiento puede tener influencia en las resistencias totales de los sistemas, pero no de forma particular debido a que cada mezcla se elabora con el mismo cemento de referencia.

Además de estas características se pueden conocer los resultados de la superficie específica que brinda el análisis granulométrico en el analizador de partículas HORIBA LA – 910, cuyos resultados son 10 963, 11 879 y 9 721 cm^2/cm^3 para el material calcinado a 650, 750 y 850 °C, respectivamente y el área superficial del cemento es menor que la de la arcilla calcinada con un valor de 3 463 (cm^2/cm^3), lo que es característico de estos materiales.

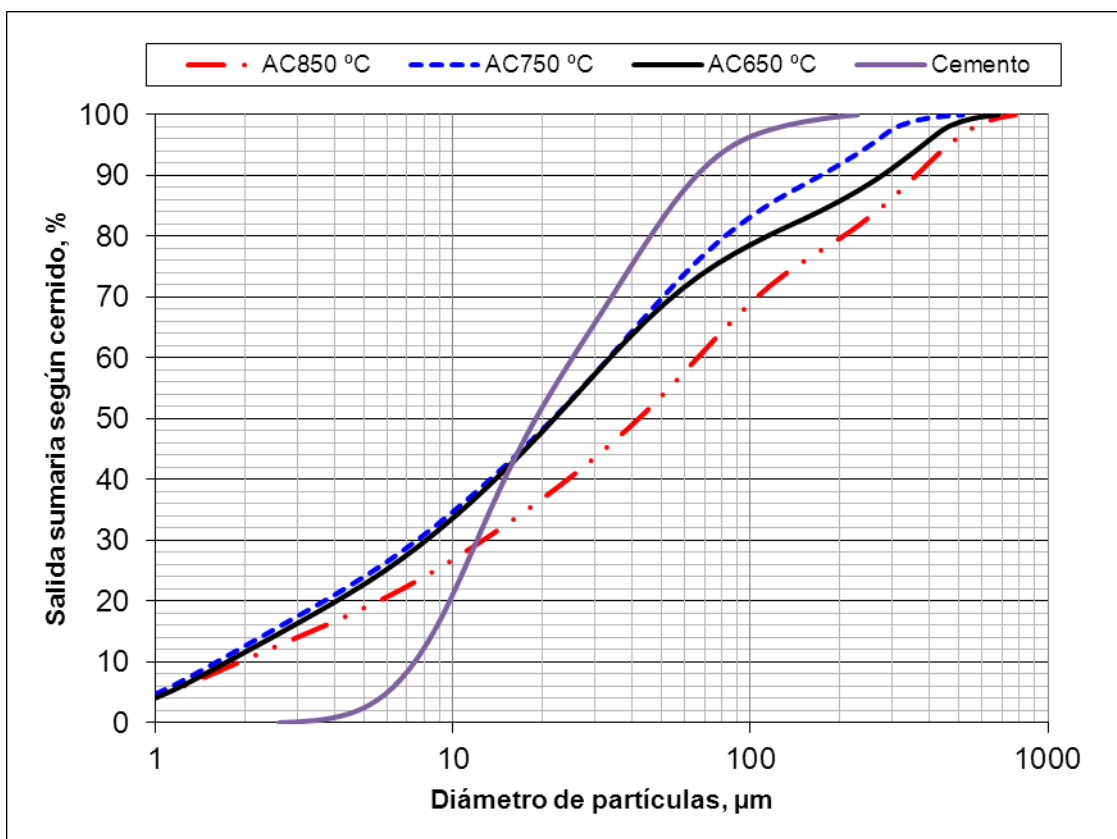


Figura 3.5. Característica de tamaño de la arcilla calcinada y el cemento

3.4 Caracterización físico - mecánica en morteros

En la tabla 3.3 se muestran los resultados promedios de la resistencia a la compresión para los morteros patrones y morteros donde fue sustituido el 30 % de cemento por arcilla calcinada.

Tabla 3.3 Resistencia a la compresión de las morteros patrones y arcillas calcinadas.

Materiales ensayados	Resistencia a la compresión, MPa	
	7 días	28 días
Patrón de Referencia	31	40
Arcilla Calcinada 650 °C	28	39
Arcilla Calcinada 750 °C	31	42
Arcilla Calcinada 850 °C	32	44

De acuerdo con estos resultados se percibe que para las dos edades de ensayo, la ganancia de resistencia de los morteros con arcilla siempre fue mayor que la de los morteros patrones, lo que indica un fuerte aporte de la arcilla calcinada a la reactividad puzolánica de los morteros. La elevada resistencia de los patrones está relacionada con la finura del cemento. A partir de estos datos de la tabla 3.3 se calculó el índice de actividad resistente, cuyos resultados se muestran en forma de resistencia relativa en la figura 3.6.

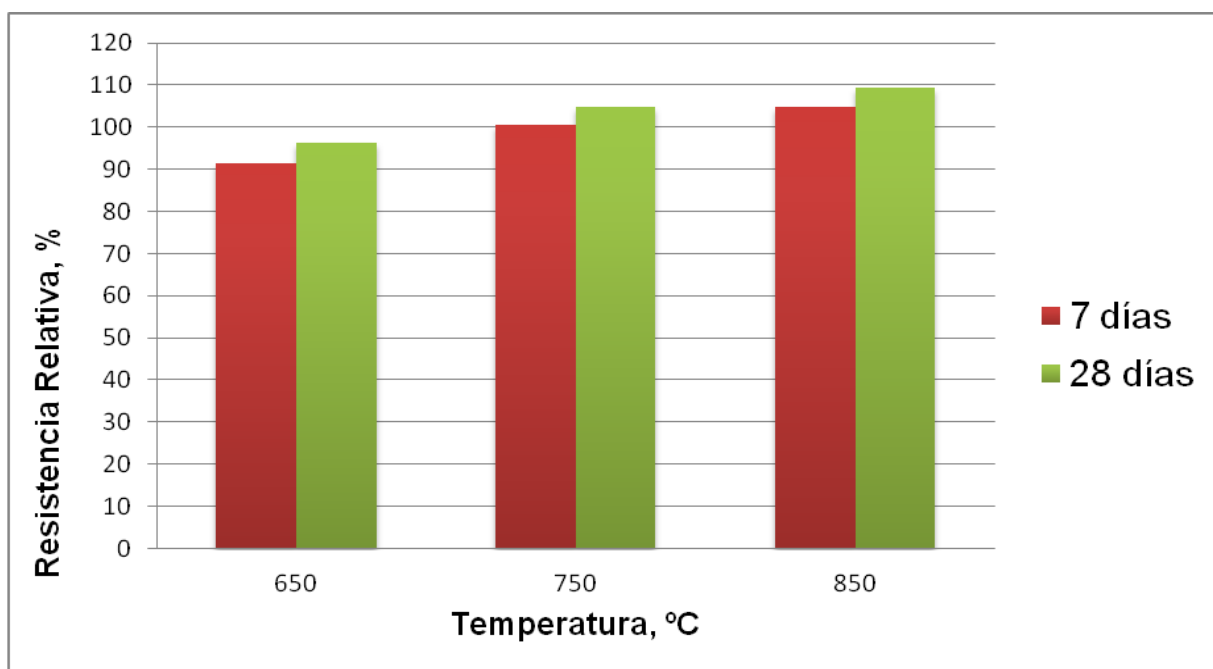


Figura 3.6. Resistencia relativa o Índice de actividad resistente de los morteros con arcilla calcinada.

Se observa que el índice de actividad puzolánica se incrementa en el tiempo, lo que reafirma el comportamiento característico de un material puzolánico, y se incrementa con el aumento de la temperatura, que en este caso se puede atribuir a la composición mineralógica de estas arcillas, pues según el análisis de difracción de rayos X, la muestra contiene una fases arcillosas del grupo de la caolinita, la cual aporta mayor reactividad puzolánica al material en su conjunto a 850 °C, seguida de la arcilla calcinada a 750 °C y luego a 650 °C. Este comportamiento puede darse debido a que la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la

desoxhidrilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica (Alujas, 2010) y hasta esa temperatura de activación al parecer no se presenta procesos de reorganización de fases activas.

El punto final del proceso de desoxhidrilación para la caolinita pura revelado por las curvas de ATG según los estudios realizados por He, et al, (1994, 1995a, 1995b, 1996 y 2000) fue a los 650 °C, que es donde se debe alcanzar el mayor desorden estructural suponiendo que el sistema no se vea afectado por el aporte de otras fases pero en la presente investigación se presenta un material arcilloso multicomponente el cual puede afectar este proceso y hace que exista contribución a la resistencia mecánica del material calcinado a un más allá de esta temperatura, no obstante, el incremento de la resistencia es pequeño, lo cual puede estar relacionado con que la cantidad de material amorfo se incrementa solo modestamente con la calcinación hasta 850 °C. Estos autores, señalan que un incremento en la mayoría de las propiedades técnicas y estructurales de los morteros con adición de caolinitas calcinadas son modestas para un incremento de las temperaturas de calcinación de 550 a 800 °C, siendo la razón primaria para esto que el incremento del desorden estructural en este rango de temperaturas es menor comparado con el desorden estructural alcanzado en la desoxhidrilación a 550 °C (He et al, 1994).

Conclusiones parciales

- La arcilla estudiada presenta una composición química adecuada para ser considerada con potencial para su evaluación como material puzolánico de alta reactividad.
- Las principales fases minerales identificadas son la caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, halloysita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, nacrita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, dickita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ y cuarzo $[\text{SiO}_2]$.

- Según la resistencia a la compresión de los morteros adicionados, tanto para los 7 como para los 28 días, arroja un índice de actividad resistente superior al 75 % que es el valor exigido por la norma.
- El material arcilloso calcinado a 850 °C mostró mejor carácter puzolánico, seguido del material arcilloso calcinado a 750 °C y 650 °C respectivamente, lo cual puede estar relacionado con su composición química y de fase.

CONCLUSIONES

Obtenidos los resultados de la determinación del carácter puzolánico del material arcilloso de la región de Cayo Guam para su posible utilización como material cementicio suplementario se concluye que:

- Los resultados de la composición química de la muestra de arcilla: $\text{SiO}_2 = 43,30 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,92 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11,76\%$, $\text{MgO} = 0,13\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,04 \%$ y $\text{K}_2\text{O} = 0,01 \%$, se encuentra en el rango de la composición química de materiales trabajados y reconocidos como puzolánico, como el Metacaolín.
- Las principales fases minerales identificadas por DRX, FTIR y ATG en la arcilla natural del yacimiento Cayo Guam son la caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, halloysita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, nacrita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, dickita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ y cuarzo $[\text{SiO}_2]$.
- La arcilla calcinada a 850°C mostró el mejor índice de actividad puzolánica, seguida de la arcilla calcinada a 750°C y después la fracción arcillosa calcinada a 650°C , superiores en todos los casos a 75% , que es el mínimo requerido para que el material pueda ser utilizado como aditivo puzolánico.
- Los materiales arcillosos de la región de Cayo Guam, potencialmente pueden ser utilizadas en la industria de la construcción como material cementicio suplementario.

RECOMENDACIONES

Estudiar con técnicas adecuadas el mecanismo de la reacción puzolánica para determinar la influencia de la composición química, estructural y mineralógica sobre la actividad puzolánica.

Formular diferentes tipos de cementos a partir de los materiales estudiados.

Completar el estudio de la caracterización de la actividad puzolánica del resto de los afloramientos arcillosos de la zona de Cayo Guam.

Elaborar un proyecto para la determinación de la reserva de arcillas de la región de Cayo Guam con potencialidades para el desarrollo de materiales cementicios suplementarios.

BIBLIOGRAFÍA

- ALMENARES, R. R.S. 2011: Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como aditivo puzolánico. Carlos Alberto Leyva Rodríguez (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 78 p.
- ALUJAS, A. 2012: Rapid methods to assess pozzolanic reactivity. UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
- 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.
- AMBROISE, J, M. MURAT, AND J. PERA. 1985: Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions. Cement and Concrete Research, 15(2): 261-268 p.
- AMBROISE, J, S. MAXIMILIEN, AND J. PERA. 1994: Properties of metacaolín blended cements. Advanced Cement Based Materials. 1(4): 161-168 p.
- ANTONI, M, et al. 2012: "Cement substitution by a combination of metacaolín and limestone." Cement and Concrete Research 42(12): 1579-1589 p.
- ARIKAN, M, et al. 2009: Properties of blended cements with thermally activated kaolin. Construction and Building Materials, 23(1): 62-70 p.
- ASTM C – 311, 2008: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for use as a mineral admixture in Pórtland-Cement Concrete.
- ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined Natural Pozzolans for use as a mineral admixture in Concrete.

- ASTM C 897- 00, 2009: Standard specification for aggregate for job-mixed Pórtland cement-based plasters.
- BADOGIANNIS E., KAKALI G., DIMOPOULOU G., CHANIOTAKIS E., TSIVILIS S., 2005 b: Metacaolín as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and Concrete Composites* 27, 197-203 p.
- BADOGIANNIS E., KAKALI G., TSIVILIS S., 2005 a: Metacaolín as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metacaolín conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81, 457-462 p.
- BAI J., et al. 2003: Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC–PFA–MK binder compositions exposed to synthetic seawater, *Cement and Concrete Research*, 33, 353–362 p.
- BERGAYA F., L. G. 2006: Handbook of clay science. General Introduction: clays, clays minerals and clay Science.
- Bich CH, Ambroise J, Péra J. 2009: Influence of degree of dehidroxylación on the pozzolanic activity of metacaolín. *Appliance Clay Science*; 194-200 p.
- BORRAJO PÉREZ, R., GONZÁLEZ BAYÓN, J. & ANDY, S. R. 2010: Modeling of the flash calcination process during clay activation. *Cement & Concrete Composites*.
- BRAVO, N. P. 2004: Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Departamento de Investigación. Buenos Aires, Universidad de Belgrano.
- BRIGATTI M.F, G. E., THENG B.K.G 2006: Handbook of clay science. Structure and mineralogy of clay minerals.
- CASTILLO LARA R., et al. 2010: Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas, *Revista Ingeniería de Construcción*, 25(3), 329-352 p.
- CASTILLO LARA RANCÉS, MATHIEU ANTONI, ADRIÁN ALUJAS DÍAZ, KAREN SCRIVENER, JOSÉ FERNANDO MARTIRENA HERNÁNDEZ 2011: Estudio de la adición de arcillas calcinadas en la durabilidad de hormigones. *Revista Ingeniería de Construcción*, 26(1), 25-40 p.

- CHAKCHOUK A, SAMET B AND BOUAZIZ S. 2012: Difference in pozzolanic behaviour of Tunisian clays with lime and cement. *Advances in Cement Research* 24(1): 11–22 p.
- CHAKCHOUK, A.; TRIFI, L.; SAMET, B.; BOUAZIZ, S. 2009: Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials* 23, 1365-1373 p.
- 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 p.
- DÍAZ, Z. S. 2011: Evaluación de mezclas de arcillas y tobas vítreas para su utilización en la industria de materiales de construcción. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma [ISMM]. Moa 48 p.
- DONALD E MACPHEE, S. S., INÉS GARCÍA LODEIRO 2010: Alternative Cementitious binders chemical perspectives. IN ABERDEEN, U. O. (Ed.).
- 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*.
- DRITS, V. A. 2003: Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 403-432 p.
- ERDOGAN, T.Y. 2002: Materials of construction. Middle East Technical University. Press. Ankara.
- ERDOGDU, K. 1996: Effects of pozzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of pozzolanic cements of different fineness values. Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- FERNÁNDEZ LÓPEZ, R., MARTIRENA FERNÁNDEZ, J. F. & SCRIVENER, K. 2011: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement & Concrete Research*.

- FERNANDEZ, L.R. 2009: Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries, in Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur., École Polytechnique Federale de Lausanne. Lausanne. 178 p.
- FRIAS, M., DE ROJAS, M. I. S. & CABRERA, J. 2000: The effect that the pozzolanic reaction of metacaolín has on the heat evolution in metacaolín-cement mortars. Cement and Concrete Research, 30, 209-216 p.
- GALAN, E. 2006: Handbook of clay science. Genesis of clay minerals.
- GORCHAKOV, G. I. 1984: Materiales de la Construcción.
- GUERRA, I. 2013: Evaluación de la mineralogía y composición química en la reactividad puzolánica de arcillas caoliníticas cubanas. Adrian Alujas (tutor). Trabajo de Diploma. Universidad Central Las Villas. 75 p.
- 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 p.
- 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 p.
- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1994: Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. Applied Clay Science, 9, 165-187 p.
- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1995a: Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. Applied Clay Science, 9, 337-354 p.
- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 2000: Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica / smectite. Applied Clay Science, 17, 141-161 p.
- HE, C., OSBAECK, B. & MAKOVICKY, E. 1995b: Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. Cement and Concrete Research, 25, 1691-1702 p.
- HELLER-KALLAI, L. 2006: Handbook of clay science, Elsevier Ltd.

- HENDRIKS C.A, et al.1998: Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Interlaken, August 30-September 2.
- IGP, C. 2010: Arcillas caoliniticas cubanas. Estado Actual.
- 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.
- LOVE, C. A., RICHARDSON, I. G. & BROUGH, A. R. 2007: Composition and structure of C-S-H in white Pórtland cement-20% metacaolín pastes hydrated at 25C. Cement and Concrete Research, 37 p.
- SCHNEIDER, M. R., M. TSCHUDIN, H. BOLIO 2011: Sustainable cement production present and future. Cement & Concrete Research, 41 p.
- MACKENZIE R.C., M. B. D. 1966: Clay mineralogy. Earth-Science Reviews.
- MALHOTRA, V. M., MEHTA P. K 1996: Pozzolanic and cementitious materials. Gordon and Breach.
- MARIÑAN, H. T. C. 2011: Mezclas de arcillas y residuos sólidos carbonatados para su utilización en la industria de materiales de construcción. Sergio Cabo de Villa Figueiral (Tutor). Trabajo de Diploma [ISMM]. Moa 48 p.
- MARTIN-CALLE.1989: Pouzzolanicité d'argiles thermiquement activées: Influence de la minéralogie et des conditions de calcination in Laboratoire matériaux Minéraux., INSA: Lyon.
- MARTIRENA HERNANDEZ, J.F. 2010: El Metacaolín. Producción y Usos. Potencial para Cuba.
- MARTIRENA, H. J. F Y SCRIVENER K. 2012: Cement manufacture vs. sustainability. Presentación. CIDEM, Santa Clara, Cuba.
- 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.

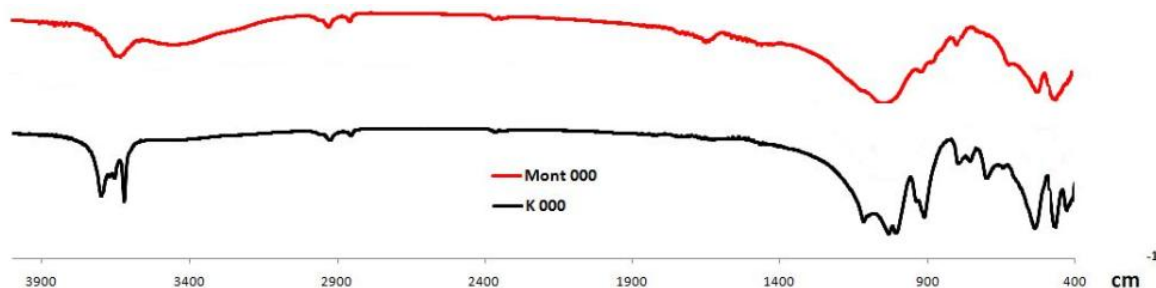
- MARTIRENA, J.F. 2003: Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínquer de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa, in Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Construcciones, Universidad Central de Las Villas: Santa Clara, Villa Clara, Cuba.
- MURRAY, H. H. 2000: Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221 p.
- NC 173 - 2002: Mortero endurecido. Determinación de la resistencia a flexión y compresión.
- NC 250-2005: Requisitos de durabilidad para el diseño y construcción de edificaciones y obras civiles de hormigón estructural.
- NC TS 527 - 2007: Cemento hidráulico. Método de ensayo. Evaluación de las puzolanas.
- NC TS 528 – 2007: Cemento hidráulico. Puzolanas.
- NC-506 del 2007: Cemento hidráulico - Método de ensayo - Determinación de la Resistencia Mecánica.
- NC-95 del 2011: Cemento Pórtland. Especificaciones.
- NJILA et al. 2010: Caracterización de la corteza ferrosialítica no níquelífera de la región Oriental. *Revista Minería y Geología*.
- OROZCO, G. 1995: Caracterización de las arcillas de Cayo Guam. Informe técnico. ISMM.
- 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 p.
- 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. 56 p.
- PUSCH 2006: Handbook of clay Science. Mechanical properties of clay and clays minerals.

- 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.
- RIVERA, N. 2009: Influencia del metacaolín en la cinética de hidratación en pastas de cemento. Geociencias. La Habana, Cuba.
- RODRIGUEZ, I. 2013: Caracterización de materiales arcillosos del depósito Cayo Guam para su posible empleo como material cementicio suplementario. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 47 p.
- ROSSEN, J. 2010: Ternary cement blends based on metacaolín and limestone. EPFL. Lausanne. 60 p.
- SABIR B. B., et al. 2001, Metacaolín and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, Cement and Concrete Composites, 23, 441-454 p.
- SAGAR NAYA, P. & SINGH, B. K. (2007) Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. Bulletin of Materials. Science, 30, 235-238 p.
- SAMET B, MNIF T, CHAABOUNI M. 2007. Use of kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: formulation of blended cement. Cement Concrete Composition; 741–729 p.
- SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. 2011: Sustainable cement production-present and future. Cement and Concrete Research 41, 642-650 p.
- 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.
- SHI, C. & DAY, R. L. 2001: Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. Cement and Concrete Research, 31, 813-818 p.
- SHVARZMAN, L. A. 2003: The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. Cement and Concrete Research. 33 p.

- SNELLINGS, R. 2010: Clays: Mineralogy, formation and activation.
- SOUZA, P.S.L. and D.C.C. DAL MOLIN. 2005: Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research*, 35(10): 1993-1998 p.
- TIRONI et al. 2012: Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 28. 276–281 p.
- TIRONI, A. 2013: Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica. Alberto Scian (tutor) Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata Argentina. 163 p.
- TODOR, D.N. 1976: Thermal Analysis of Minerals. Kent Abacuss Press. 256 p.
- VALDEZ, P.L. 2004: Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-Pórtlandita. *Ciencia UANL*, VII (002): 190 – 195 p.
- VALERO, Y. 2012: Influencia de las condiciones de calcinación en la reactividad puzolánica de una arcilla caolínica cubana. Ingeniería Civil. Villa Clara, UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
- VANDERWERF, P. 2012: Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that withstands chemical attack and high temperatures.
- WILD, S.; KHATIB, J. M. y JONES, A. 1997: Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metacaolín concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(10): 1537-1544 p.
- ZHANG, M.H., MALHOTRA, V.M., 1995: Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and Concrete Research* 25(8):1713–1725 p.
- 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.
- ZHU, DING y LI, ZHONJIN. 2002: Mejoramiento de las propiedades del cemento Pórtland con la incorporación de Metacaolín y Escorias. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Hong Kong, China. *Cement and Concrete Research*. Octubre de 2002.

ANEXOS

Anexo 1. Espectro infrarrojo de la montmorillonita y caolínita



Anexo 2. Comparación de la banda de los OH^- de la arcilla de la región de Cayo Guam con los espectros referenciados en la literatura. Caolinita (K 000), Dickita (D 000), Chrystolita (Ch 000), Montmorillonita (M 000), Nontronita (N 000), Hectorita (H 000), Saponita (S 000)

