



Instituto Superior Minero  
Metalúrgico  
Dr. Antonio Núñez Jiménez

**Facultad de Metalurgia y Electromecánica**  
**Departamento Metalurgia - Química**

**EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS TOBAS  
VÍTREAS CALCINADAS DEL YACIMIENTO EL PICA O**

***Tesis en opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales***

*Daismarys Calzada Matos*

Moa 2016



Instituto Superior Minero  
Metalúrgico  
Dr. Antonio Núñez Jiménez

**Facultad de Metalurgia y Electromecánica**  
**Departamento Metalurgia - Química**

**EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS TOBAS  
VÍTREAS CALCINADAS DEL YACIMIENTO EL PICA O**

***Tesis en opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales***

Autora: Daysmaris Calzada Matos

Firma.....

Tutores: Msc. Yosbel Guerra Gonzáles

Firma.....

Ing. Niurys Heguy Sánchez

Firma.....

Moa 2016



*Dedicatoria:*

*A mi bebe*

*A mis padres*

*A mi esposo*

*A mi Hermana*

*A mis sobrinos*

## **Agradecimientos**

Agradezco sinceramente:

**A** mi tutores la Ing. Niuris y el Msc. Yosbel Guerra por su dedicación y transmitirme sus conocimientos.

**A** los profesores del departamento por su apoyo y confianza depositada en mí,

**A** mis padres Dorailsa Matos Martinez y Armando Calzada Blanco por haberme guiado por el camino correcto,

**A** mi esposo Hector Benoy Perez por acompañarme y brindarme todo su apoyo y dedicación durante estos cinco años de estudio,

**A** mi hermana Dayami Calzada, sobrina y sobrino, y abuelita por inspirarme a forjar mi futuro. A mi gran familia.

**A** los compañeros y amigos, especialmente a Mary Leidis, que realmente me ha brindado su apoyo incondicional en todos estos años.

**A** la revolución cubana por forjarme en las raíces de la historia cubana y brindarme los medios para realizar mí sueño.

**A** nuestro Cmte en Jefe Fidel Castro por ser un líder ejemplar y darnos la confianza de la libertad plena.

Por la orientación y apoyo que me brindaron. A todos aquellos que han hecho posible la culminación de este trabajo.

Gracias

## **Pensamiento**

Ser culto es el único modo de ser libre.

José Martí

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se determinó la influencia de los parámetros de calcinación (tiempo y temperatura) de las tobas vítreas del yacimiento El Picao para ser utilizadas como material cementicio suplementario. Se caracterizó desde el punto de vista químico, granulométrico y mineralógico el material vítreo a través de Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X y Análisis de Tamaño de Partículas. La evaluación de la reactividad puzolánica a 7 y 15 días de reacción, mediante el método de puzolanidad (Frattini) de la toba natural y calcinada a 450,600 y 750 °C durante 30, 60 y 90 min, mostraron que todos los materiales ensayados se comportan como material puzolánico, al encontrarse por debajo de la curva de saturación. Mediante un análisis matemático-estadístico se determinó la que a 750 °C y 60 min es la temperatura y el tiempo a la cual se obtienen mayores reactividades.

## **ABSTRACT**

In the present work was determined the influence of calcination parameters (time and temperature) of vitreous tuffs reservoir El Picao to be used as supplementary cementitious material. It was characterized chemical, granulometric and mineralogical the vitreous material through X-ray fluorescence, X-Ray Diffraction and Particle Size Analysis. The evaluation of the pozzolanic reactivity to 7 and 15 days of reaction, by the method of puzolanidad (Frattini) natural tufa and calcined at 450.600 and 750 ° C for 30, 60 and 90 min, showed that all the tested materials behave as pozzolanic material, to be below the saturation curve. By analyzing mathematical-statistical it was determined that 750 ° C and 60 min is the temperature and time at which higher reactivities are obtained.

.....

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL.....</b>	<b>6</b>
1.1 Contexto de la producción de CPO .....	6
1.2 Definición y clasificación del cemento .....	9
1.2.3 Cemento Portland.....	10
1.3 Hidratación del cemento Portland .....	11
1.3.1 Etapa 1, Periodo inicial o de preinducción. ....	14
1.3.2 Etapa 2, período de inducción o durmiente .....	15
1.3.3 Etapa 3: Cristalización. ....	16
1.3.4 Etapa 4: Período de desaceleración. ....	17
1.3.5 Etapa 5: periodo de difusión estacionario .....	18
1.4 Puzolanas.....	19
1.4.1 Reacción puzolánica.....	21
1.4.2 Perspectiva de utilización de las puzolanas en Cuba.....	22
1.5 Tobas vítreas.....	24
1.5.1 Activación térmica de las tobas vítreas. ....	25
1.6 Antecedentes de la investigación .....	26
<b>Conclusiones del capítulo .....</b>	<b>29</b>
<b>2 MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
2.1. Selección de la materia prima. ....	30
2.2. Diseño de experimento .....	32
2.3. Toma y preparación de la muestra.....	33
2.4. Técnicas empleadas para la caracterización de las tobas. ....	35
2.5. Determinación de la reactividad puzolánica mediante el método de ensayo de puzolanidad (Frattoni).....	36
2.5.1 Principios del método .....	36
2.5.2 Materiales y reactivos empleados en el ensayo .....	37
2.5.3 Preparación de la disolución .....	38
2.5.4 Determinación de la concentración de los iones hidroxilo .....	39
2.5.5 Determinación de la concentración de óxido de calcio.....	41
2.6. Determinación del grado de reacción puzolánica (grp). ....	44

2.7. Método de modelación estadística .....	46
<b>Conclusiones del capítulo .....</b>	<b>47</b>
<b>3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>48</b>
3.1. Caracterización de las tobas vítreas. ....	48
3.1.1. Caracterización química.....	48
3.1.2. Caracterización Mineralógica.....	51
3.1.3. Caracterización granulométrica.....	52
3.2. Resultado del método de puzolanidad .....	53
3.2.1. Resultados de los materiales calcinados a 450 °C.....	54
3.2.2 Resultados de los materiales calcinados a 600 °C.....	56
3.2.3 Resultados de los materiales calcinados a 750 °C.....	57
3.3 Análisis estadístico- matemático de los resultados. ....	58
3.3.1 Análisis estadístico – matemáticos para la edad de 7 días. ....	59
3.3.2. Análisis estadístico - matemáticos para la edad de 15 días. ....	61
3.4 Perspectivas de utilización de las tobas vítreas. ....	64
3.4.1 Análisis de los requisitos químicos y físicos para ser empleados como aditivo puzolánico .....	64
3.4.2 Valoración socioeconómica y ambiental .....	65
<b>Conclusiones del capítulo .....</b>	<b>67</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>70</b>

## INTRODUCCIÓN

El cemento Portland fue inventado en 1824 en Inglaterra por el constructor Joseph Aspdin. El nombre se debe a la semejanza en aspecto con las rocas que se encuentran en la isla de Pórtland, en el condado de Dorset. Es el más usual en la construcción, utilizado como aglomerante para la preparación del hormigón o concreto. Como cemento hidráulico tiene la propiedad de fraguar y endurecer en presencia de agua, al reaccionar químicamente con ella para formar un material de buenas propiedades aglutinantes. Este material se fabrica en aproximadamente 150 países, principalmente en Asia, Europa, y el Medio Oriente (Hendriks, 1998). Su uso universal en prácticamente todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, que han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería (Martirena, 2003).

Si se le compara con otros materiales de construcción como los plásticos, el aluminio, la madera, el acero o el vidrio, los costos energéticos y de emisiones de gases de efecto invernadero por unidad de masa del cemento portland ordinario (CPO) son muy bajos. Sin embargo, por sus altos volúmenes de producción, su elaboración está asociada a un alto consumo energético y a grandes volúmenes de emisiones de CO<sub>2</sub> a escala global, fundamentalmente durante la producción del clínquer, factores que influyen de forma negativa en sus costos y sostenibilidad ambiental (Martirena, 2009).

Durante la manufactura de cemento, se calcula que del total de emisiones de CO<sub>2</sub>, alrededor del 60 % es causado por la descarbonatación de las materias primas en la

producción de clínquer, y el restante 40 % proviene de la quema de combustible y el consumo de energía eléctrica (CSI, 2010).

Por lo tanto, sus ventajas como material de construcción y su necesaria demanda para el desarrollo socioeconómico contrastan con un negativo impacto medioambiental, en un momento en que el cuidado del entorno y la eficiencia en la utilización de los recursos energéticos deben estar entre las principales prioridades de la humanidad. (Alujas, 2010).

Las principales medidas para mitigar el incremento de las emisiones de CO<sub>2</sub> por la producción de cemento están encaminadas en cuatro direcciones fundamentales, entre las cuales se destacan, la mejora en la eficiencia de los procesos, el uso de fuentes alternativas de combustibles, la reducción del factor de clínquer, y más recientemente la captura y almacenaje del CO<sub>2</sub> (Vizcaíno, 2014).

Una de las vías para disminuir el impacto negativo al medio ambiente y los altos consumos energéticos de la industria del cemento, es la disminución o sustitución parcial del clínquer por puzolanas o materiales puzolánicos, los cuales sin dudas poseen probadas cualidades para estas aplicaciones. Estas y otras razones han motivado el desarrollo de diversas investigaciones encaminadas a la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados como material puzolánico tanto a nivel regional como local.

Estos son productos naturales o artificiales, silíceos o sílico-aluminosos que en si mismos poseen poca o ninguna propiedad aglomerante ni de actividad hidráulica, pero finamente molidas, a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio formando compuestos que sí tienen propiedades aglomerantes e hidráulicas

Para la utilización de estos materiales es necesario el cumplimiento de ciertos requisitos establecidos en la norma ASTM 618, donde se establece que el material debe poseer una finura tal que no supere el 34 % de retenido en el tamiz de 45 µm, lo que se puede lograr mediante la preparación mecánica a través de la reducción del

tamaño de las partículas, y con ello se consigue, activar las propiedades puzolánicas que permitan su adición al cemento Portland.

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

Cuba cuenta con recursos prospectados por más de 500 millones de toneladas, en varios yacimientos con distintos grados de estudio, distribuidos por toda la Isla, de tobas alteradas, tobas vítreas y tobas zeolitizadas; con perspectivas de ser explotadas como puzolanas, además, el país cuenta con varias centenas de millones de toneladas en recursos pronósticos de tobas vítreas, que necesitan de estudios más detallados para avalar su uso como puzolanas. (De Armas, 2008).

La provincia de Holguín cuenta con varios yacimientos de tobas vítreas y zeolitizadas siendo el yacimiento de El Picado, ubicado en el municipio El Picao unos de los que brinda posibilidades para su utilización como puzolana natural en la construcción.

Dentro de los depósitos con mayor potencialidades se encuentra el yacimiento El Picado en Sagua de Tánamo, el cual ha sido objeto de estudio para investigadores como, López (2006), De Armas (2008), Muxlanga (2009), Cabrera (2010) y Almenares (2011), con resultados positivos. Sin embargo sus resultados han estado limitados por la poca reactividad puzolánica de este material en determinado grado de sustitución.

Analizando las caracterizaciones mineralógicas realizadas por los investigadores que han estudiado estas tobas, se observa que el contenido de arcillas es elevado y se distinguen algunos feldespatos que con una calcinación se pueden desordenar y aumentar la reactividad de este material, y así lograr mayores porcentajes de sustitución de cemento portland.

## **Problema científico de la investigación.**

¿Cómo influyen los parámetros de calcinación (tiempo y temperatura) de las tobas vítreas del yacimiento El Picao en su reactividad puzolánica?

**Objeto de estudio:** Productos de calcinación de las tobas vítreas del yacimiento El Picao.

**Campo de acción:** Actividad puzolánica de las tobas vítreas del yacimiento El Picao.

**Objetivo General:** Determinar la influencia de los parámetros de calcinación (tiempo y temperatura) de las tobas vítreas del yacimiento El Picao para ser utilizadas como material cementicio suplementario.

**Hipótesis:** Si se determina la influencia del tiempo y la temperatura de calcinación de las tobas vítreas del yacimiento El Picao, entonces se podrá obtener un material cementicio suplementario de alta reactividad.

### **Objetivos específicos:**

1. Caracterizar química, mineralógica y morfológicamente las tobas vítreas del yacimiento El Picao.
2. Determinar la reactividad puzolánica de las tobas vítreas calcinadas de este yacimiento por el método de puzolanidad.
3. Determinar las ecuaciones de regresión que describen la influencia del tiempo y la temperatura de calcinación en la reactividad de las tobas a 7 y 15 días de reacción.

### **Tareas de la Investigación**

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con el empleo de las tobas vítreas calcinadas como materiales cementicios suplementario.
- Selección, toma y preparación de las muestras
- Caracterización de las tobas vítreas.
- Selección de las temperaturas de activación.
- Activación térmica de las tobas a 600, 750 y 900 °C y tiempos de 30, 60 y 90 min.
- Dosificación de los reactivos empleados en la valoración para el método aplicado.

- Determinación de la reactividad puzolánica de las tobas vítreas naturales y sus productos de calcinación a los 7 y 15 días.
- Determinación de las ecuaciones de regresión que muestran la reactividad puzolánica a 7 y 15 días.
- Valoración de las perspectivas de utilización de las tobas vítreas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

# 1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL

En el capítulo se realiza un análisis acerca de las tobas vítreas donde se expone el estado del arte, la conceptualización y consideraciones teóricas sobre las tobas vítreas, su perspectiva de utilización y activación térmica. Se realizó sobre los diferentes aspectos que se encuentran relacionados con los temas discutidos en la bibliografía consultada, con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del trabajo.

## 1.1 Contexto de la producción de CPO

El descubrimiento del Cemento Portland Ordinario (CPO) como material cementante, patentado en el año 1824 por Joseph Aspdin, ha sido sin lugar a dudas uno de los acontecimientos más importantes en la historia de los materiales de construcción. El primer criterio que apoyó la producción de cementos puzolánicos fue el corregir el cemento Pórtland tipos I y II, al fijar la cal libre, generada durante la formación de los silicatos bicálcicos y tricálcicos, la cual es inestable a pH menores de 12, para formar compuestos estables que no son vulnerables a la acción lixivante de las aguas ácidas. Pero adicionalmente estos materiales tienen otros efectos sobre el cemento y el concreto.

- Reemplazan una buena porción del cemento Pórtland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clinker 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.

Contrariamente a sus relativos bajos consumos energéticos por tonelada de material en comparación con otros materiales de construcción, los altos volúmenes de producción a escala global lo hacen responsable de cerca del 7 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a la atmósfera y del 5 % del consumo de energía en el sector industrial (Humphreys, 2002, Worrell, 2009). Al mismo tiempo, es uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta, debido que su proceso productivo en lo fundamental está montado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (Martirena, 2009).

Por tanto, trae como consecuencia que existan contradicciones entre sus demostradas ventajas como material de construcción y su necesaria demanda para el desarrollo socioeconómico con un negativo impacto medioambiental.

En el proceso de producción del CPO, la producción de clínquer es la responsable del mayor consumo de energía (temperaturas cercanas a los 1450 °C) y también de los mayores volúmenes de emisiones de CO<sub>2</sub>. Más del 50 % del CO<sub>2</sub> liberado se debe a la descomposición de la caliza durante el proceso de fabricación del clínquer (Alujas, 2010).

Ante esta problemática, la tendencia de producción del CPO será hacia la disminución del contenido de clínquer por el empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) y al aumento del uso de combustibles alternativos para su fabricación (Aitcin P, 2000).

Durante la década del 90, la producción de CPO creció un 55 % en los países en vías de desarrollo, en comparación con un crecimiento de solo el 3 % en los países desarrollados, y se espera que para el año 2020 la demanda de aglomerantes sea de un 120 a un 180 % mayor con respecto a los niveles alcanzados en 1990, debido fundamentalmente al crecimiento de los países en vías de desarrollo (Aitcin 2000).

En estos países, sin embargo, la producción de CPO se ve limitada principalmente por el alto consumo de energía necesario en la fabricación del clínquer y las emisiones de gases de efecto invernadero. Dado que las tecnologías utilizadas no son las más eficientes y el volumen de emisiones debido a las actividades del sector industrial y residencial son más bajas que en los países desarrollados, el volumen de CO<sub>2</sub> emitido durante la fabricación del CPO representa una fracción mayor de las emisiones totales, y otro tanto sucede para el consumo energético (Hendriks 1998). Por lo tanto, el sustancial incremento requerido en la producción del aglomerante debe partir también de las bases para un desarrollo sustentable. Por otra parte, la disponibilidad de subproductos industriales para ser empleados como puzolanas en estos países es escasa.

El desplazamiento en el consumo y en la producción del aglomerante hacia naciones menos industrializadas implica también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y empleo de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de estos países. Incluso en los países desarrollados el suministro de subproductos industriales con carácter puzolánico a la industria del cemento ha disminuido, con el resultante encarecimiento de estos productos (Ambroise et al 1994).

Ante un futuro escenario donde los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados con más intensidad y las reservas de los productos tradicionalmente más empleados como puzolanas no podrán suplir su creciente demanda, es necesario potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a encontrar, caracterizar y desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, basadas principalmente en el aprovechamiento de los recursos disponibles en cada región o país, en concordancia con una política de desarrollo sustentable (Alujas, 2010)

## 1.2 Definición y clasificación del cemento

Los cementos se pueden definir como aquellas sustancias adhesivas, naturales o artificiales, con las que se pueden formar masas plásticas, que son capaces de unir entre si a fragmentos o masas de materiales sólidos con una distribución granulométrica determinada, que generalmente recibe el nombre de agregado, formando un conjunto totalmente compacto. Asimismo con la masa plástica de cemento pueden unirse distintas piezas entre si, realizarse recubrimientos, enlucir, realizar reparaciones, etc. La unión se produce mediante el endurecimiento del cemento desde el estado plástico (Blanco F 2013).

La importancia científica y técnica de los diferentes tipos de cemento es muy desigual, lo que ha dado lugar a una restricción de la definición de cemento hacia un grupo de sustancias adhesivas, que son las masas plásticas empleadas para producir la adhesión entre rocas clasificadas (Arena, gravilla, grava y ladrillos, etc)., que es la práctica que se usa en la construcción de edificios e ingeniería civil. Así se tienen cementos inorgánicos y orgánicos:

- Los cementos orgánicos están basados en los polímeros y debido a su alto coste su uso es muy limitado en comparación con el de los inorgánicos. Generalmente se usan como adhesivos tipo pegamentos y colas. Sin embargo, están empezando a desarrollarse, principalmente en los Estados Unidos, usos a gran escala como ligantes de agregados, por ejemplo, como material de endurecimiento rápido para carreteras dañadas y cubiertas de puentes. Dentro de este tipo de cementos puede citarse al metil metacrilato, que es un monómero que endurece “in situ” por polimerización.
- Los cementos inorgánicos más importantes son aquellos productos, (naturales) o artificiales, que tienen como constituyentes principales compuestos de calcio, que tienen la propiedad de que al mezclarlos con determinados productos líquidos, fundamentalmente agua, forman masas plásticas que a medida que pasa el tiempo van aumentando su resistencia a la compresión y volviéndose rígidas, es decir endurecen y cohesionan. Normalmente la masa plástica se realiza al mezclar el

cemento con agua y el endurecimiento se produce por reacción química entre los componentes del cemento y el agua formándose compuestos hidratados (HIDRATACIÓN).

La enorme importancia del cemento en nuestros días queda constatada por el hecho de ser el material que más se produce en el mundo, con cerca de 1800 millones de toneladas al año. El crecimiento en el consumo de cemento está directamente relacionado con el aumento de la población mundial y con el desarrollo de los países (obras de ingeniería civil, infraestructuras, etc.). Se puede pensar que, al menos a corto plazo, el hormigón y el mortero seguirán siendo los medios más baratos de construir, y su consumo no cesará de aumentar proporcionalmente al crecimiento de la población y al desarrollo, con lo que el cemento que es el componente activo de aquellos también lo hará (Blanco F 2013).

La clasificación de los cementos se puede hacer según diferentes criterios. Las principales características distintivas en las que se pueden basarse dichos criterios generalmente son:

- I- las clases o categoría resistentes (resistencias mecánicas mínimas o medias, usualmente la resistencia a la compresión a los 28 días).
- II- Los tipos de cementos (cementos portland, cementos siderúrgicos, cementos puzolánicos, etc.)
- III- Las propiedades características especiales más importantes (bajo calor de hidratación, resistencia frente medios agresivos por ejemplo: sulfuros, rápido desarrollo de resistencias, etc.)

### **1.2.3 Cemento Portland**

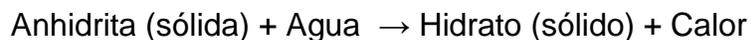
El cemento Portland es un ligante hidráulico inorgánico, polifásico artificial, que se obtiene a partir de un producto intermedio denominado clínquer, el cual se produce mediante la cocción, aproximadamente a 1480 °C, generalmente en hornos rotatorios, de una mezcla en proporciones preestablecidas de carbonato de calcio (Caliza) y de un aluminosilicato (Arcillas o Margas) u otros materiales de una

composición global similar y con la reactividad suficiente, previamente molidos y homogeneizados. Durante el proceso de cocción se produce una fusión parcial y una recombinación de los componentes de las materias primas dando lugar a nódulos de clinker de 5-50 mm de diámetro, que esencialmente consisten en silicatos de calcio hidráulicos. Posteriormente el clinker mezclado con un 5 % de yeso (Sulfato de calcio dihidrato) se somete a un proceso de molienda del cual resulta el cemento portland. Es decir, es un cemento hidráulico producido mediante la pulverización del clinker, compuesto esencialmente de silicatos de calcio hidráulicos y que contiene generalmente una o más de las formas de sulfato de calcio como una adición durante la molienda (Blanco F 2013).

### **1.3 Hidratación del cemento Portland**

La base para las propiedades del cemento portland es su capacidad de reaccionar con el agua, formando nuevas fases sólidas llamadas hidratos, que son estables frente al agua.

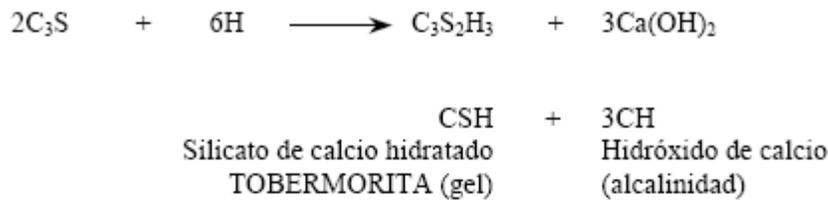
El proceso de hidratación ocurre según la siguiente ecuación general:



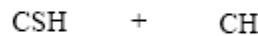
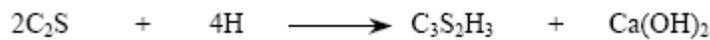
El clínquer de cemento Portland contiene 4 compuestos químicos mayoritarios, los minerales de clínquer, que son:  $C_3S$  (silicato tricálcico;  $3CaO.SiO_2$ ),  $C_2S$  (silicato dicálcico),  $C_3A$  (aluminato tricálcico) y  $C_4AF$  (ferrita aluminato tetracálcico) “Esta fórmula es la composición promedio de una serie de soluciones sólidas entre  $C_6A_2F$  y  $C_6AF_2$ ”, junto con varios compuestos minoritarios, como óxido de magnesio (MgO), cal libre y sulfatos de álcalis.

En el caso del cemento portland las reacciones aproximadas de hidratación son:

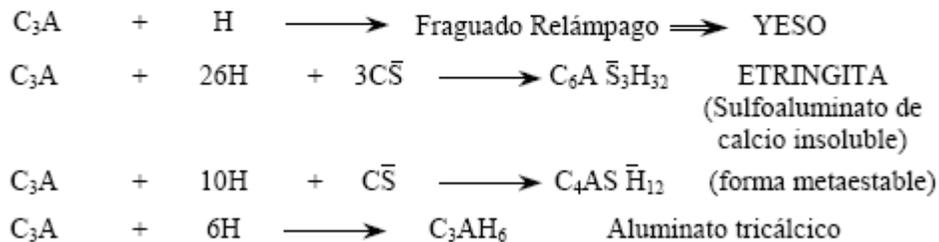
**Para C<sub>3</sub>S**



**Para C<sub>2</sub>S**



**Para C<sub>3</sub>A**



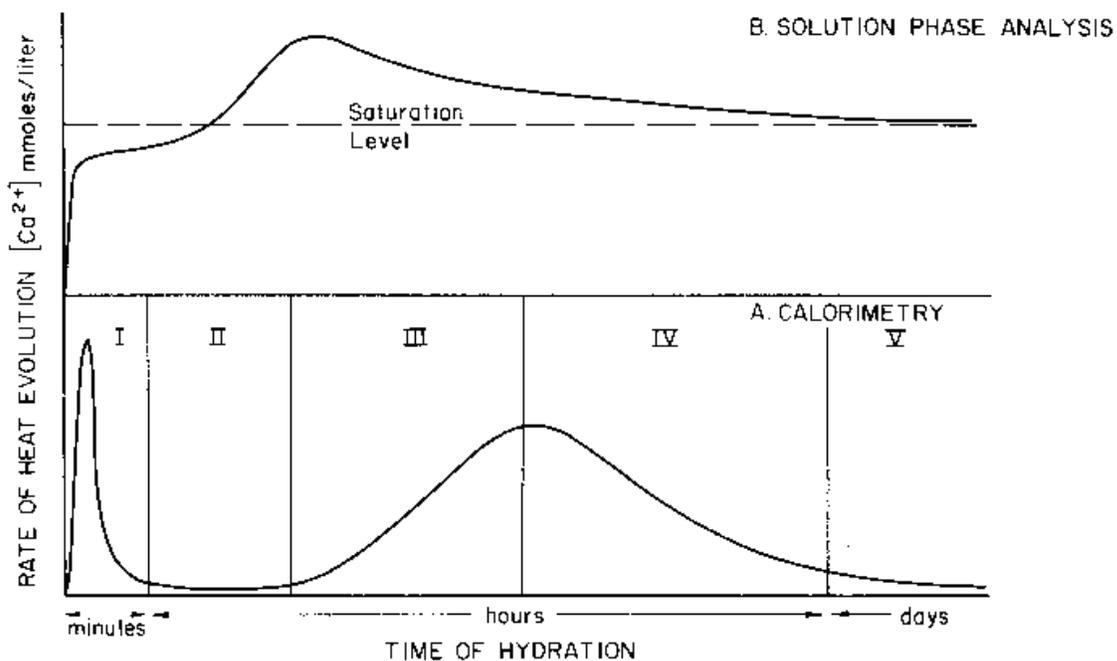
**Para C<sub>4</sub>AF**



Los nombres asociados con las nuevas fases, que surgen con la hidratación del cemento son:

- C-S-H: Silicato de calcio hidratado, gel de tobermorita (aproximadamente C<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> "3CaO.2SiO·3H<sub>2</sub>O").
- CH: Cal hidratada, portlandita, Ca(OH)<sub>2</sub>
- C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>: Aluminato tricálcico hidratado (Hidrogarnet, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).
- C<sub>4</sub>ASH<sub>12</sub>: Monosulfoaluminato de calcio hidratado, la forma "bajo-sulfato" del sulfoaluminato hidratado (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiO·12H<sub>2</sub>O).
- C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub> H<sub>32</sub>: Etringita, la forma "alto-sulfato" del sulfoaluminato hidratado.
- C<sub>6</sub> AFH<sub>12</sub>: Aluminoferrito de calcio hidratado

La cinética de la reacción es bastante compleja e incluye varios procesos. La secuencia de reacción del  $C_3S$  (silicato tricalcico) se puede seguir más fácilmente tomando como referencia la curva calorimétrica de la figura 1.1, que nos muestra la velocidad de evolución de calor en función del tiempo. El flujo de calor de la muestra es proporcional a la velocidad de reacción y es medido fácilmente en el caso de  $C_3S$ , que es el compuesto más importante, ya que comprende el 40 - 70 % del peso del cemento. La hidratación de  $C_3S$  comprende las cinco etapas que pueden verse en la figura 1.1.



**Figura 1.1.- curva calorimétrica que Representación esquemática de los cambios que tienen lugar en el sistema  $C_3S$  –agua Fuente: Blanco F 2013 con modificación del autor.**

(A).-Velocidad de calor desarrollado durante la hidratación del silicato tricalcico.

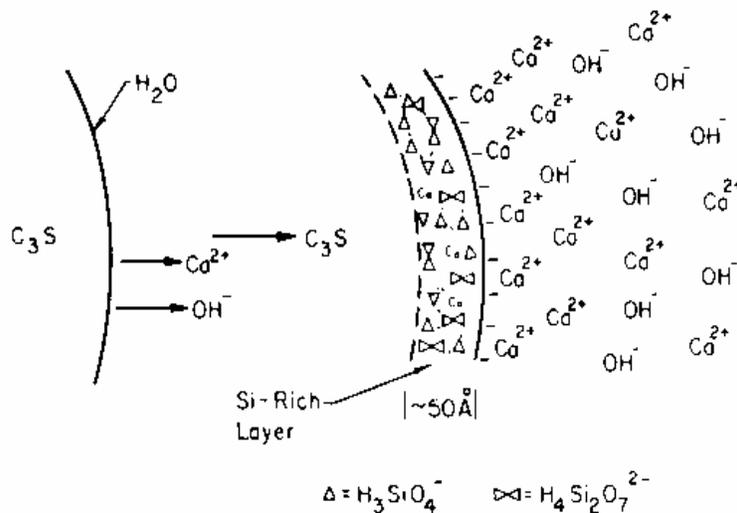
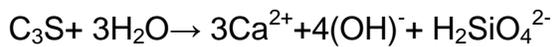
(B).- Velocidad de liberación de iones calcio en la solución.

Con referencia a esta curva de evolución del contenido de los iones silicato se observa la presencia de un máximo, que nos indica el momento en el cual la velocidad de precipitación se vuelve mayor que la velocidad de disolución. También,

se puede ver, merced a la curva de flujo térmico, que la velocidad de disolución disminuye rápidamente en los primeros instantes, lo que es debido a la rápida elevación del pH ( $\approx 12.8$ ), producida por la liberación de los iones  $\text{OH}^-$ .

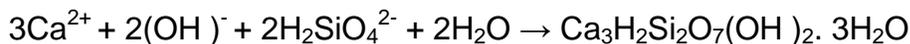
### 1.3.1 Etapa 1, Periodo inicial o de preinducción.

Cuando se mezcla  $\text{C}_3\text{S}$  con el agua de amasado comienza un período donde hay una rápida evolución de calor (la reacción es rápida por la gran superficie de contacto con el agua), que cesa después de, aproximadamente, 15 min. El silicato tricálcico se disuelve superficialmente (Figura 1.2) suministrando iones silicato,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , iones  $\text{OH}^-$  e iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , que pasan a la solución:

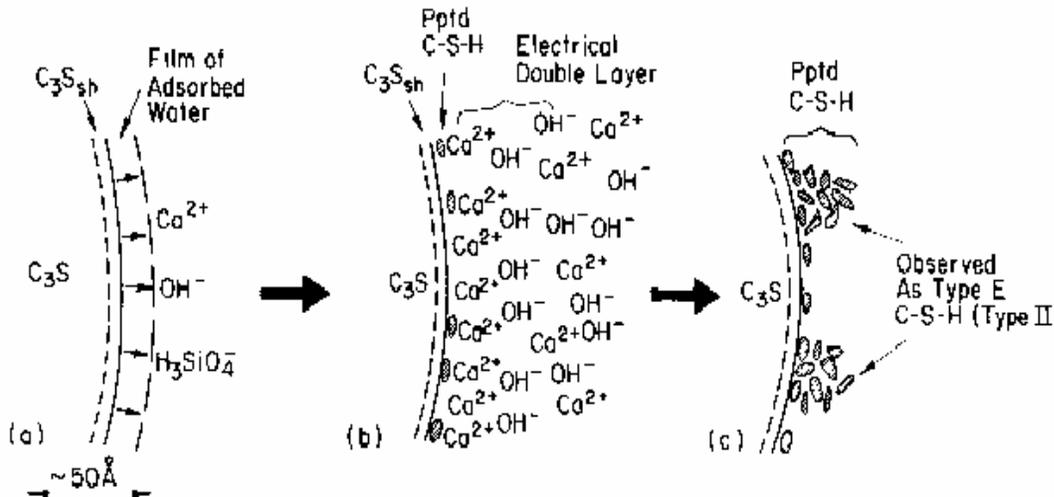


**Figura 1.2.- Disolución del  $\text{C}_3\text{S}$  para formar una capa rica en silicato.**

Al cabo de unos pocos segundos, la solución se sobresatura con respecto al silicato de calcio hidratado, que precipita rápidamente, según la reacción:



Cuando las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  alcancen unos valores críticos, entonces el  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CH}$  empieza a cristalizar de la solución con la consiguiente formación de C-S-H y la reacción de  $\text{C}_3\text{S}$  continúa de nuevo con rapidez.



**Figura 1.3. Representación esquemática del mecanismo de disolución-precipitación en la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$ , conducente a la formación de C-S-H.**

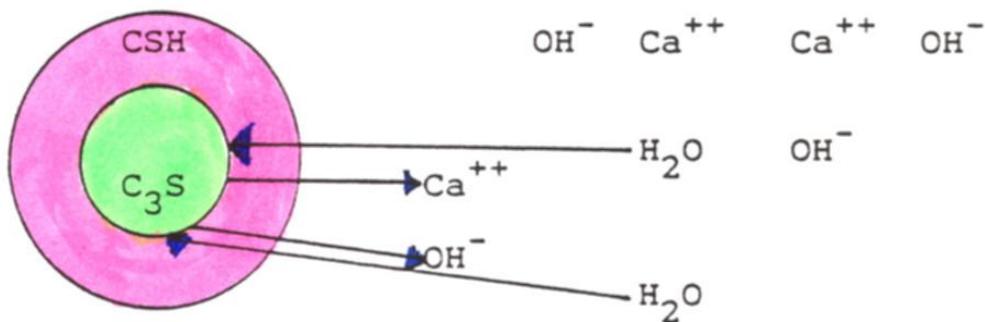
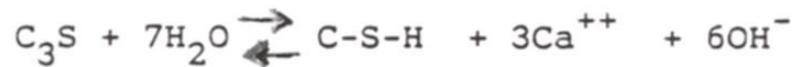
(a).- Después de 1 s, (b).- Después de, aproximadamente, 1 minuto, (c).Después de, aproximadamente, 1 hora.

### 1.3.2 Etapa 2, período de inducción o durmiente

Aparentemente, el período de inducción está causado por la necesidad de obtener una cierta concentración de iones en la solución antes de que se formen núcleos de cristales que facilitan el crecimiento del producto de hidratación. Este fenómeno es una característica de muchas reacciones químicas y es denominado control de nucleación.

Luego de la etapa 1, sigue un período de inactividad relativa, denominado período de inducción, en el cual el consumo de agua y la cantidad de hidratos formados son muy pequeños, lo que explica porque el hormigón de cemento Portland queda manejable y trabajable, es decir, en un estado plástico durante un determinado tiempo.

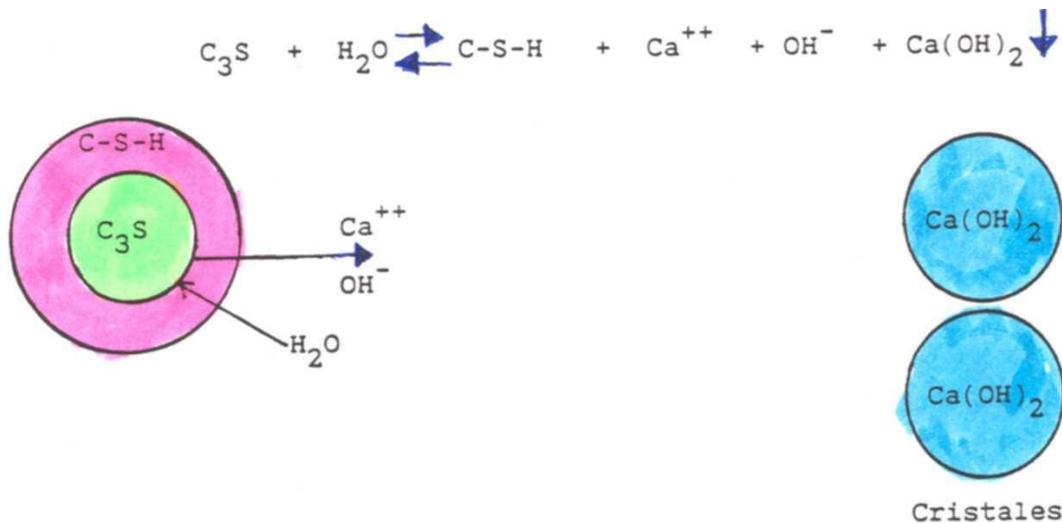
La teoría de la barrera física a la difusión que se representa en la figura 1.4, se basa en la formación de una capa de C-S-H alrededor de la partícula de  $C_3S$ , por donde el  $Ca(OH)_2$  tiene que salir. Dicha capa retarda la velocidad de reacción porque el agua tiene que pasar a través de la capa de C-S-H, en contracorriente con el  $Ca(OH)_2$ . Como hay concentraciones elevadas de  $Ca(OH)_2$ , solubilizadas en el agua, el potencial químico se disminuye continuamente hasta que la solución está sobresaturada con respecto a la portlandita, ( $Ca(OH)_2$ .) La velocidad de la hidratación de  $C_3S$  no puede volver a crecer antes de que  $Ca(OH)_2$  empiece a cristalizarse y así se mueve el equilibrio de la reacción hacia la derecha, que es lo que pasa en la etapa 3.



**Figura 1.4. Representación de la teoría de la barrera física a la difusión.**

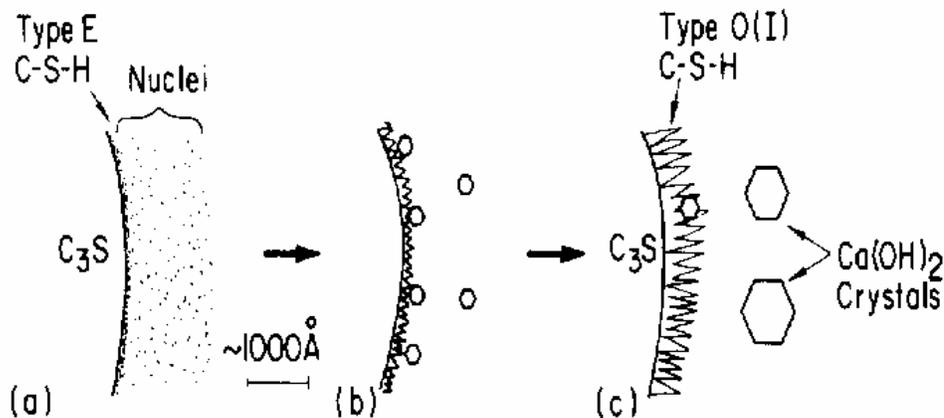
### 1.3.3 Etapa 3: Cristalización.

Después de 1 o 3 horas, es decir, al final del período de inducción, empieza la solidificación o fraguado inicial. El  $C_3S$  empieza a hidratarse rápidamente otra vez (figura 1.5), ya que el  $Ca(OH)_2$  comienza a cristalizar y así se mueve el equilibrio de la reacción hacia la derecha. La velocidad de hidratación alcanza un máximo al final del período de aceleración. Este máximo corresponde con el máximo de la evolución de calor. A este tiempo (2 o 8 horas) el fraguado final ha ocurrido y comienza el endurecimiento inicial.



**Figura 1.5. Representación de la hidratación del  $C_3S$ .**

Debido a que la cristalización de  $Ca(OH)_2$ , lleva a este compuesto fuera de la capa de C-S-H (Figura 1.6), la velocidad de difusión de  $Ca(OH)_2$  crece y, por consiguiente, crece la difusión de  $H_2O$  hacia el núcleo de  $C_3S$  y la velocidad de hidratación.



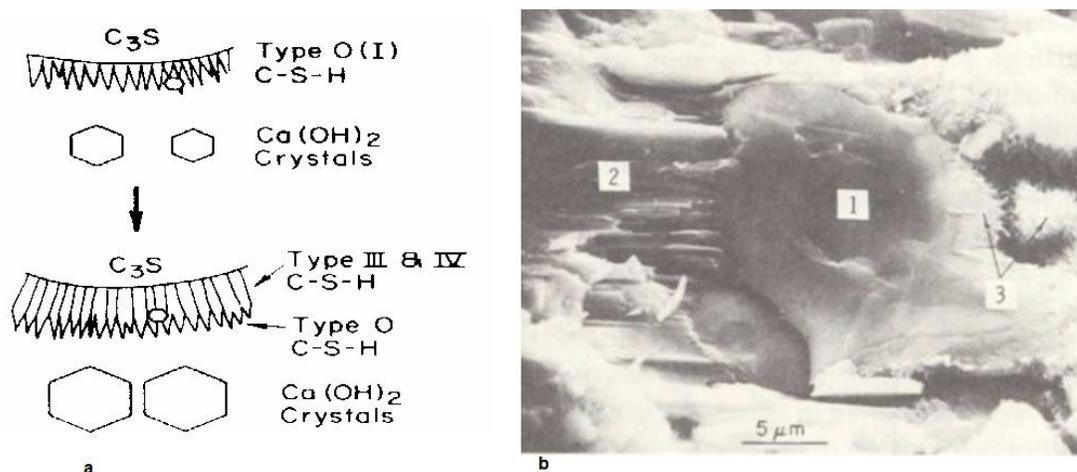
**Figura 1.6.- Cristalización del  $Ca(OH)_2$  fuera de la capa de C-S-H.**

#### 1.3.4 Etapa 4: Período de desaceleración.

Por la hidratación del  $C_3S$ , el espesor de la capa C-S-H crece. Por consiguiente, llega un momento en que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión. A partir de este momento, mientras el espesor de la capa sigue creciendo y el

movimiento a través de la capa C-S-H determina la velocidad de la reacción y la hidratación queda controlada por la velocidad de difusión dentro de la capa. Luego la velocidad de reacción empieza a disminuir hasta que llegue un estado estable (etapa 5) después de 12 a 24 horas.

Las reacciones controladas por difusión son generalmente bastante lentas y la velocidad disminuye cuando aumenta el espesor de la barrera de difusión, motivo por el cual la hidratación tiene la tendencia a acercarse al 100 % de forma asintótica.



**Figura 1.7. Crecimiento de los productos de hidratación durante la etapa 4**  
**(a). Representación esquemática.**  
**(b). Desarrollo de la microestructura 1). Núcleo no hidratado; 2). CH y 3). C-S-H.**

### 1.3.5 Etapa 5: periodo de difusión estacionario

Durante esta etapa, la difusión es tan lenta que la velocidad de hidratación está controlada únicamente por la velocidad de difusión. Como el espesor de la capa sigue creciendo, la velocidad de difusión sigue disminuyendo hasta que no haya más  $C_3S$  a hidratar.

La hidratación de  $C_2S$  es similar a la de  $C_3S$ , pero es mucho más lenta porque es un compuesto menos reactivo que el  $C_3S$ . Además, el calor de hidratación de  $C_2S$  es menor que el de  $C_3S$  y por eso la curva calorimétrica es difícil de medir

experimentalmente. Sin embargo, la curva es similar a la de  $C_3S$  (Figura 1.1) pero el segundo pico tiene mucha menos intensidad.

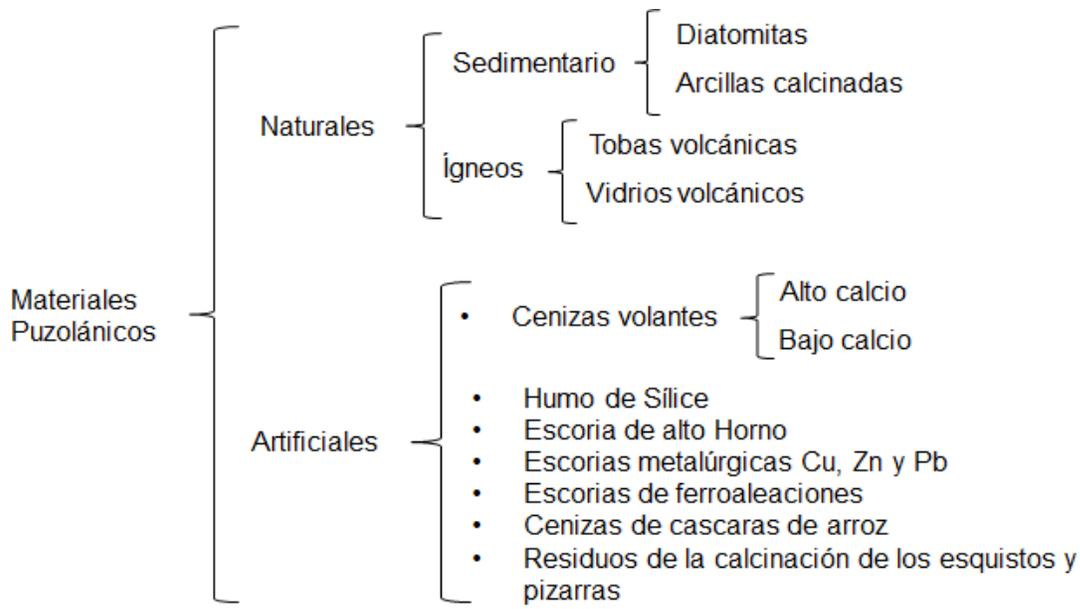
La hidratación, como otras reacciones químicas, es sensible con respecto a la temperatura. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura. Pero la dependencia entre la velocidad y la temperatura está relacionada con el grado de reacción. La etapa en la que la temperatura tiene más importancia es en el período de aceleración (etapa 3) donde la velocidad de reacción es controlada químicamente.

#### **1.4 Puzolanas**

Los materiales puzolánicos son sustancias naturales o industriales de composición silíceo o silicoaluminosa, o una combinación de ambas (figura 1.8). Aunque las cenizas volantes y el humo de sílice tienen propiedades puzolánicas, estos materiales están contemplados en otros apartados.

Los materiales puzolánicos no endurecen por si mismos cuando se amasan con agua, pero finamente molidos y en presencia de agua reaccionan, a la temperatura ambiente, con el hidróxido de calcio disuelto ( $Ca(OH)_2$ ) y forman compuestos de silicato de calcio y aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia. Estos compuestos son similares a los que se forman durante el endurecimiento de los materiales hidráulicos. Las puzolanas constarán esencialmente de sílice reactiva  $SiO_2$  y óxido de aluminio  $Al_2O_3$ . El resto contiene óxido de hierro  $Fe_2O_3$  y otros óxidos.

Los materiales puzolánicos se deben preparar correctamente, es decir, deben ser seleccionados, homogeneizados, secados o tratados térmicamente y pulverizados, dependiendo de su estado de producción o de suministro.



**Figura 1.8. Clasificación de las puzolanas. Fuente: Guerra (2015)**

- Puzolana natural. Las puzolanas naturales son normalmente materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias con composición química y mineralógica adecuadas, conformes con la definición anteriormente.
- Puzolana natural calcinada. Las puzolanas naturales calcinadas son materiales de origen volcánico, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico.

Las puzolanas artificiales son las escorias de la metalurgia del cobre, cinc y plomo y de las ferroaleaciones y deben cumplir las siguientes especificaciones:

- a).-Su contenido en sílice reactiva no debe ser inferior al 25 %
- b).-No contener sustancias nocivas en proporciones tales que puedan afectar desfavorablemente a las propiedades y comportamientos de los conglomerados de cemento frescos y endurecidos, por acciones de tipo físico y químico (Hidraulicidad, trabajabilidad, retención de agua, capilaridad, permeabilidad, retracción, fisuración, corrosión de armaduras, demanda de agua, etc.).

### 1.4.1 Reacción puzolánica.

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

La 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 Portland (Quintana, 2005).

La reacción puzolánica puede representarse mediante:  
 $\text{PUZOLANA} + \text{CH} + \text{H} \rightarrow (\text{C-S-H})_s$  donde:

(C-S-H) s : Silicatos de calcio hidratados ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de estequiometría no definida

Las propiedades técnicas de los materiales con adiciones puzolánicas, se derivan, principalmente, de tres características de la reacción puzolánica.

- Es una reacción lenta, al contrario que la reacción de hidratación del cemento que es rápida, por tanto, la velocidad de liberación del calor y el desarrollo de resistencias serán procesos más lentos.
- Es una reacción que consume hidróxido de calcio en vez de generarlo, lo que es importante para la durabilidad de las pastas hidratadas en ambientes ácidos.
- Es que al producirse en un tiempo posterior los productos de reacción rellenan, de forma muy eficiente, los espacios capilares que quedan después de la hidratación de los componentes del cemento (figura 1.9).

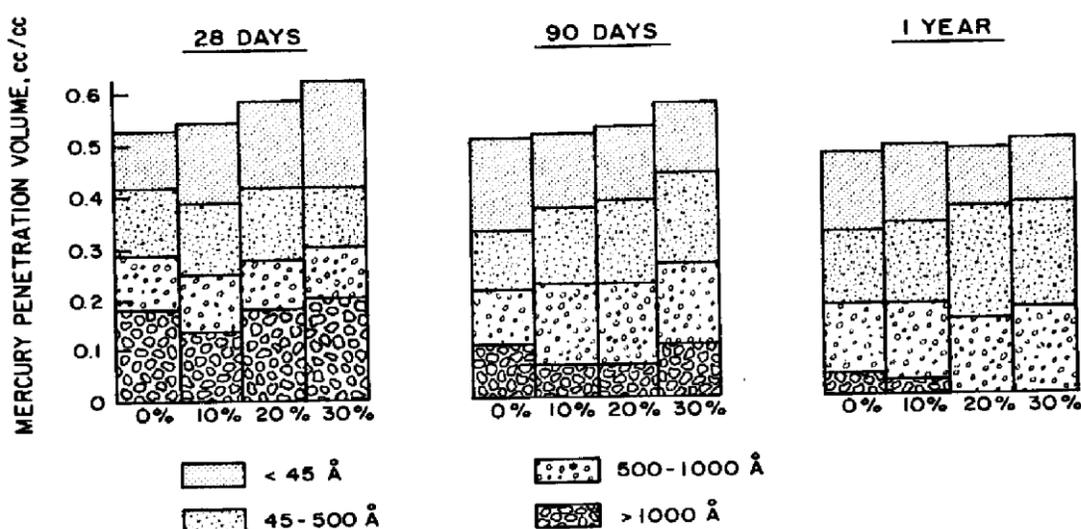


Figura 1.9. Cambios, en función del tiempo, en la distribución del tamaño de poro de pastas de cemento con contenido variable de puzolana.

#### 1.4.2 Perspectiva de utilización de las puzolanas en Cuba

A partir de década de los años 70 del siglo XX, en Cuba se han efectuado numerosas investigaciones que han elevado el conocimiento geológico del territorio nacional, así como investigaciones a nivel de laboratorio; semi-industriales e industriales que han validado las tobas meteorizadas, tobas vítreas (vidrio volcánico) y tobas zeolitizadas como puzolanas naturales, aptas para producir aglomerantes como el cemento romano y adiciones o mezclas al cemento Pórtland, llegándose a conclusiones importantes y dejando el camino abierto a nuevas investigaciones.

Existen condiciones actuales que justifican que las puzolanas naturales cubanas, sean evaluadas con más profundidad e integralidad. Estas condiciones se pueden resumir en:

- Aumento considerable del precio de los combustibles fósiles.
- Auge de planes de desarrollo constructivo a corto y mediano plazo, dentro de la Batalla de Ideas.
- Medidas de protección ambiental más rigurosas.

Las puzolanas, se utilizan como aditivos para fabricar hormigones y cemento. Las adiciones al cemento Portland varían de un 3 % hasta más de un 35 %, esta adición le confiere propiedades de gran importancia práctica, como son: aumento de su estabilidad química y por tanto aporta una mayor durabilidad al cemento y el hormigón, así como otras no menos importantes tales como:

- Disminuye la liberación del calor de hidratación confiriendo menor permeabilidad en los hormigones, que los hace idóneos para la construcción de presas y obras que necesiten grandes masas de este material.
- Minimiza la expansión volumétrica durante el fraguado; lo que elimina o reduce las grietas y con ello aumenta la resistencia mecánica de la estructura a las cargas.
- Mejora la trabajabilidad de la mezcla de hormigón, con menor tendencia a la segregación de sus componentes;
- Menor costo de producción (ahorro de combustible al disminuir el consumo de clinker).
- Mayor homogeneidad del hormigón.
- Reduce la presencia de cal libre, porque proporciona los elementos necesarios para completar la reacción química de formación de las fases cristalinas principales que acompañan al cemento. La cal libre presente en el clinker afecta la resistencia química del cemento y del hormigón, exponiéndolo al “lavado químico” que produce la lluvia y la humedad atmosférica.

Sin embargo, los cementos puzolánicos presentan también desventajas, como:

- Necesidad de una mayor cantidad de agua de mezclado para una consistencia dada.
- Menores resistencias a la compresión en edades cortas, pero mayores a partir de los 28 días de fraguado e incluso antes.
- En ocasiones una retracción al secado mayor.

Para evaluar las puzolanas se tienen en cuenta diferentes parámetros como la composición química, siempre puntualizando la importancia de altos contenidos de  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y mínimos para los componentes alcalinos y alcalinotérreos.

Cuba cuenta con recursos prospectados por más de 500 millones de toneladas, en varios yacimientos con distinto grado de estudio, distribuidos por toda la isla, de Tobas Alteradas, Tobas Vítreas (vidrio volcánico) y Tobas Zeolitizadas, con perspectivas de ser explotadas como puzolanas, además el país cuenta con varias centenas de millones de toneladas en recursos pronóstico de tobas vítreas, que necesitan de estudios mas detallados para avalar su uso como puzolanas.

En la actualidad la utilización de puzolanas naturales por parte de la industria cementera cubana esta deprimida con graves perjuicios económicos y ambientales, por lo que se impone desarrollar proyectos de investigación y desarrollo que contemplen la reevaluación del potencial de puzolanas naturales presentes en Cuba, caracterizándolas tecnológicamente estas con estudios químicos, mineralógicos, físicos y pruebas de usos.

### **1.5 Tobas vítreas**

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

Sólo cuatro depósitos han sido llevados al máximo grado de estudio, no obstante por su comportamiento físico - químico y por la extensa área que ocupan estos objetos, se consideran de interés otras 21 acumulaciones

**Tabla1.1. Depósitos de tobas vítreas y su distribución**

Cantidad de depósito	Provincia	Estado de investigación
4	Guantánamo, Granma, Holguín, Matanzas	Exploración detallada
8	Holguín y Santiago de C	Prospección
13	Holguín, Guantánamo, Cienfuegos	Reconocimiento

La importancia de la evaluación de las tobas vítreas como puzolanas naturales, esta dada por su elevada reactividad o puzolanidad, a partir del alto por ciento de vidrio volcánico, presente en su composición petrográfica. La puzolanidad de estas rocas en Cuba, solo ha sido estudiada muy puntualmente, no obstante existen resultados alentadores, pero solo a nivel de laboratorio y muestras aisladas.

### **1.5.1 Activación térmica de las tobas vítreas.**

La activación térmica o calcinación de las tobas, es una importante vía para la producción de puzolanas. Este es el proceso que ocurre cuando se le entrega calor a un material, de manera que el agua estructural que contienen es eliminada, modificándose la estructura cristalina original. Esta modificación provoca que el material se vuelva muy reactivo. Este proceso es conocido como dehidroxilación y consiste en la eliminación de los grupos hidroxilos para crear un material meta estable. Un estudio encontró que la temperatura de activación variando entre 450 °C y 900 °C era las más adecuada para el proceso de calcinación cuando se buscaba

mayor reactividad (He et al. 1996). Durante la calcinación de las tobas pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la toba (deshidratación). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH- estructurales (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química (Heller 2006). Trezza et al. 2007, realiza un estudio de caracterización de una toba, de la zona de Olavarría (Loess pampeano) en Argentina, su activación térmica y posteriormente su utilización en la producción de cementos puzolánicos por técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR), calorimetría diferencial, distribución de tamaño de poro y resistencia mecánica. En la investigación el autor partiendo del hecho de que las fases cristalinas no poseen actividad puzolánica, sin embargo, aquellas que se encuentran desordenadas o en estado metaestable, presentan algo de actividad puzolánica. Valdez et al. 2004 somete la toba a un proceso de calcinación desde temperatura ambiente hasta 700 °C y se dejó a esa temperatura por un lapso de 30 minutos con la finalidad de activarla. Investigadores como; (Calleja, 1969 y Sabir et al, 2001) también realizaron estudios para definir la activación térmica de las puzolanas.

### **1.6 Antecedentes de la investigación**

De acuerdo a la investigación realizada, se constató lo siguiente:

Le Chatelier en 1897 había ya notado que cuando el cemento Portland se hidrata se libera cierta cantidad de hidróxido de calcio (cal hidratada) que daña la resistencia y puede ser removida por el agua. Los materiales silíceos, como la puzolana, al ser finamente pulverizados reaccionan con el hidróxido de calcio formando silicato de calcio hidratado, como se muestra en la reacción.



Se sabe que la fase  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})(\text{C-S-H})$  brinda propiedades hidráulicas importantes en las construcciones. Como expresa Bogue, R. H. (1955), la físico-química de las puzolanas, requiere de permanentes estudios para resolver sus problemas fundamentales.

En su trabajo de diploma para ingeniero geólogo, López, L. M. (2006), dio resultados preliminares sobre las potencialidades como áridos ligeros y puzolanas del yacimiento vidrio volcánico Sagua de Tánamo, estos resultados fueron preliminares, al no contar, el laboratorio donde se efectuaron los ensayos con las debidas certificaciones de calidad, lo cual no permite homologar sus resultados, dando lugar a la necesidad de efectuar nuevas investigaciones.

De Armas, J. (2008), en su trabajo "Reevaluación de las tobas vítreas del yacimiento Sagua de Tánamo como puzolanas naturales" demostró que la dosificación de 15 a 30 % de tobas vítreas avalan su puzolanidad y su uso como aditivo al cemento y los hormigones, sin embargo no describe la granulometría adecuada para el mezclado, ni el uso de tobas como árido para la fabricación de hormigones y morteros.

Ponce, M. (2007), caracterizó la versatilidad del uso de las tobas volcánicas como material de construcción basándose en los ensayos con glicoletileno con la finalidad de evidenciar la posibilidad de que se produjera un efecto expansivo en condiciones de humedad. Los resultados de este ensayo detectaron sólo una pérdida de material del 1,7 %, manifestado como material pulverulento y el redondeamiento de los cubos de ensayo, sin producir fisuración. Como resultado final concluyó que no es posible efectuar el reemplazo total de la arena por el polvo de toba, debido a que el agua de amasado que fija la norma, es insuficiente para la obtención de una mezcla trabajable. Los ensayos indican su posible empleo como agregado fino en reemplazo de arena hasta un 20 % sin que la resistencia se vea afectada al compararlo con un mortero testigo. También se indica como adición aglomerante y de acción puzolánico.

Banderas, D. *et al.* (1997), ejecutó trabajos de prospección geológica en el yacimiento de vidrio volcánico "Sagua de Tánamo", para su utilización como elemento filtrante.

Investigadores de la ISPJAE y la Universidad Central de Las Villas, a partir de los años 90 del siglo XX, han iniciado y profundizado en el estudio de las puzolanas artificiales como los residuos de la actividad agroindustrial (Cenizas de cáscara de arroz y bagazo de caña).

Pérez, R. Y. (2006), establece la caracterización geológica y tecnológica del vidrio volcánico del yacimiento de Guaramanao, orientadas hacia su aplicación como material de construcción alternativos. Este sistema propuesto se aplica en el municipio de Holguín logrando demostrar que el uso del vidrio volcánico de esta región puede ser utilizado como material para la construcción. Al material en estudio se le realizó ensayos mineralógicos y de propiedades físico mecánicas. Como principales resultados de la investigación realizada se propone que la materia prima investigada puede ser empleada para diferentes fines como materiales de construcción alternativos, como áridos y hormigones ligeros. Sin embargo no realiza pruebas encaminadas a su utilización como puzolana natural.

Por último se propone que esta metodología de trabajo sea aplicada en la provincia de Holguín para todos los yacimientos de vidrio volcánico existente con el mismo objetivo que éste.

Muxlanga, R. (2009), en su trabajo de diploma “Evaluación de las tobas vítreas del yacimiento Sagua de Tánamo para su utilización como árido y puzolana natural en la construcción” realizó ensayos de granulometría, impureza orgánica, resistencia a la flexión y compresión según la norma cubana para áridos. Las pruebas realizadas arrojaron resultados no conformes con la norma para la utilización de tobas vítreas como árido en la industria de materiales de construcción, sin embargo la sustitución de 15 y 30 % de tobas vítreas volcánicas por cemento Portland (P-35) para su utilización como puzolana natural ofrece resultados favorables. Pero sólo tuvo resultados de resistencia a los 7 días empleando el material vítreo con fracciones de tamaño de - 0,09 + 0,074; + 0,074 - 0,045 y - 0, 045 mm a diferentes porcentajes de adición y no con la mezcla de material por debajo de 0,09 mm como se emplea en el cemento Portland.

## **Conclusiones del capítulo**

- Las tobas vítreas constituyen una trascendental alternativa para su empleo como aditivo puzolánico a partir de la valoración de sus reservas existentes y las características químicas y estructurales que permiten que estas se transformen en un material con carácter puzolánico.
- La activación térmica de las tobas vítreas permite obtener un material puzolánico de elevada reactividad, con los consiguientes beneficios energéticos, ambientales, económicos y de prestación.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

Para determinar la actividad puzolánica de las tobas vítreas del yacimiento El Picao en Sagua de Tánamo, a partir de la comparación entre la cantidad de hidróxido de calcio que contiene una disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado y la cantidad de hidróxido de calcio necesario para obtener una disolución acuosa, saturada y de la misma alcalinidad que la anterior, donde fue sustituido 40 % de cemento por toba calcinada, fue necesario el estudio de la caracterización del yacimiento muestreado, la selección y fundamentación del diseño de experimento así como la selección de los métodos y técnicas utilizados para la evaluación de las materias primas involucradas en el estudio, los cuales se ilustran en los siguientes acápite.

### **2.1. Selección de la materia prima.**

Como materia prima para esta investigación se empleó las tobas vítreas procedentes del yacimiento El Picao (figura 2.1). La región de estudio está situado a 15 km al este de la ciudad de Sagua de Tánamo, en el noreste de Holguín en las coordenadas  $X = 676\ 000$   $Y = 215\ 000$ ;  $X = 679\ 000$   $Y = 217\ 000$ , según datos del informe de la Oficina Recursos Minerales (ORM) de la provincia de Santiago de Cuba (Banderas et al, 1997), comprendida entre las cuencas de los ríos Sagua de Tánamo por el Oeste y Jiguaní por el Este, de Norte a Sur abarca desde la línea de costa hasta las inmediaciones del sistema montañoso Sagua – Baracoa.



**Figura 2.1 Mapa de ubicación geográfica.**

El material tobaceo del yacimiento El Picao (figura 2.2) se caracteriza por ser vitroclástico y vitrocrystaloclastico, son de color blanco grisáceo, de granulometría fina a media, generalmente abrasivas al tacto, porosa, ácidas con alto contenido de  $\text{SiO}_2$  (60,84 %), conteniendo vidrio volcánico superior a 50 %. (Informe de Prospección Preliminar y Detallada del vidrio volcánico Sagua de Tánamo. Prov. Holguín, 1997).



**Figura 2.2. Fotografía de las tobas vítreas en el yacimiento El Picao**

## 2.2. Diseño de experimento

Para el estudio de la puzolanidad de las tobas vítreas del yacimiento El Picao en Sagua de Tánamo se emplearon las instalaciones del Laboratorio de Metalurgia General, perteneciente al Departamento de Metalurgia en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (ISMM).

El método empleado para el diseño de los experimentos fue el factorial completo, debido a que con este método estadístico podemos determinar la influencia de los parámetros presentes en el proceso, y además realizar todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio que se analizan con los niveles escogidos para llevar a cabo la experimentación.

El número de pruebas a realizar depende del número de niveles y del número de factores para los que se va a realizar la experimentación. Se tomaron 3 niveles (mínimo, máximo y medio) y los factores, temperatura, °C (T) y tiempo, min (t), la variable de salida o dependiente es el valor de la puzolanidad a 7 y 15 días de reacción, por lo que el número de experimentos se determina por la expresión siguiente.

$$N = n^{\theta}$$

$$N = 3^2$$

$$N = 9$$

Donde:

N: número de experimentos

N: factores experimentales

$\Theta$ : niveles de experimentación

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio estuvieron tomados a partir de las experiencias prácticas de investigaciones preliminares realizadas al respecto.

**Tabla 2.1 Niveles de investigación.**

Niveles de investigación		
Condiciones	T (°C)	t (min)
Valores máximos	750	90
Valores medios	600	60
Valores mínimos	450	30

A partir de estos niveles se conformó la matriz real de experimentación.

**Tabla 2.2 Matriz real de Experimentación.**

Matriz de experimentación		
Muestras	T (°C)	t (min)
1	450	30
2	450	60
3	450	90
4	600	30
5	600	60
6	600	90
7	750	30
8	750	60
9	750	90

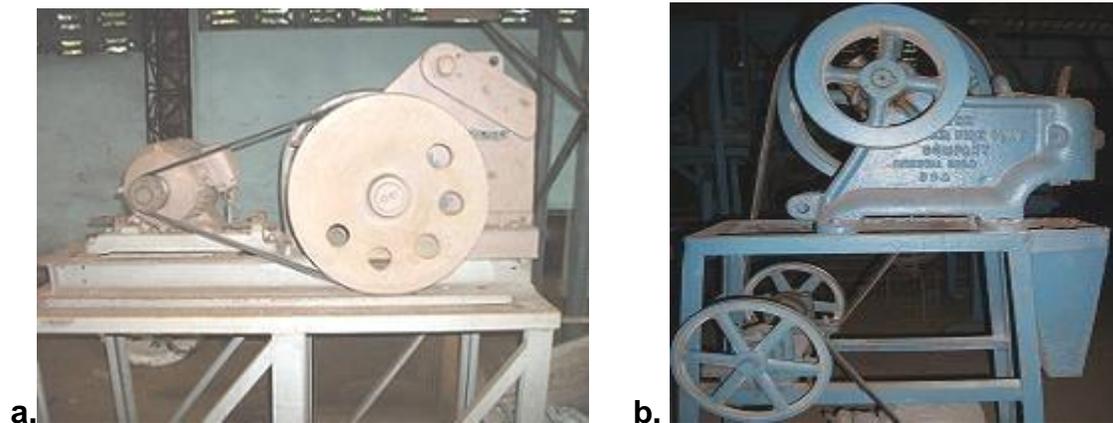
### **2.3. Toma y preparación de la muestra**

Las muestras de tobas vítreas provenientes del yacimiento El Picao en Sagua de Tánamo se tomaron mediante el método por puntos, que consistió en la toma de trozos típicos de la materia prima, con la ayuda de un martillo geológico. La muestra general se constituyó con una masa de 100 kg (NC 178 2002).

Las muestras fueron trasladadas hacia el laboratorio de Beneficio de Minerales del Instituto Superior Minero Metalúrgico para ser sometidas a un proceso de reducción de tamaño mediante dos etapas de trituración, cada una por separado.

En la primera etapa se utilizó la trituración por impacto de forma manual con una mandarría hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente.

Después de la trituración manual en que se obtienen tamaños máximos de 100 mm, se llevan a cabo dos etapas de trituración en trituradoras de mandíbulas (figura 2.3 a y b); las cuales tienen un diámetro de alimentación de 100 y 25 mm y de descarga de 25 y 4,76 mm, respectivamente. En la descarga de la segunda etapa del proceso de trituración se usó la operación de cribado de control con un tamiz de 3,15 mm. El material retenido en el tamiz es recirculado en la segunda etapa de trituración, y el cernido, con tamaño inferior a 3,15 mm, fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas (figura 2.4) de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud para la obtención de las clases  $-0,09$  mm; esta última fracción fue calcinada en un horno eléctrico J.P Selecta 2000 367 de fabricación española con un rango de temperatura de  $0$  °C a  $1000$  °C (Figura 2.5) a temperaturas prefijadas de 450, 600 y 750 °C y tiempo de 30,60 y 90 minutos para cada temperatura de estudio.



**Figura 2.3. Trituradoras de mandíbulas a. TQ (320x165) b. TQ (150x75)**



**Figura 2.4. Molino de bolas    Figura 2.5. Horno eléctrico J.P Selecta**

#### **2.4. Técnicas empleadas para la caracterización de las tobas.**

Para el material empleado en la investigación tanto en su estado natural como calcinado, se realizó una caracterización en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil y con la colaboración del Laboratorio de Materiales de Construcción de la Universidad Técnica Federal de Lausana en Suiza, el Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel y la empresa Comandante Pedro Sotto Alba en Moa, Cuba. La caracterización química y mineralógica se realizó mediante técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX). La caracterización morfológica fue realizada a través de la determinación de la distribución del tamaño de partículas (DTP) y la superficie específica.

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 mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46°; PET para Al, Si, P y Mn con un

colimador con un ángulo de divergencia de  $0,23^\circ$  y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de  $0,23^\circ$  para el resto de los elementos analizados.

La caracterización mineralógica de la materia prima natural y calcinada por Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD. Las muestras fueron leídas entre los  $5^\circ$  y los  $45^\circ$  ( $2\theta$ ), a un paso angular de  $0,017^\circ$  y un tiempo por paso de 60 segundos y radiación de Cu y una rejilla de divergencia de  $0,5^\circ$ . Los difractogramas fueron procesados empleando el software X'Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del 2011.

El análisis granulométrico, de la Toba vítrea, 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.

## **2.5. Determinación de la reactividad puzolánica mediante el método de ensayo de puzolanidad (Frattini).**

### **2.5.1 Principios del método**

La propiedad puzolánica o puzolanidad se determina por comparación entre la cantidad de hidróxido de calcio que contiene una disolución acuosa, en contacto con el cemento hidratado, y la cantidad de hidróxido de calcio necesaria para obtener una disolución acuosa, saturada y de la misma alcalinidad que la anterior. El ensayo se considera positivo si la concentración de hidróxido de calcio en disolución es inferior a la concentración de saturación (norma UNE-EN 196-5:2006).

Los cementos puzolánicos son aquéllos que están compuestos de clínquer, puzolana y yeso, en ellos el porcentaje de puzolana está entre el 30 y 50% (Calleja, J. 2002; Rosell, M. y Gayoso, R. 2001).

El ensayo químico de puzolanicidad, se llevó a cabo siguiendo los pasos explicados en la norma española UNE-EN 196-5:2006, de título “Método de ensayo de cementos”, parte 5: “Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos”.

### **2.5.2 Materiales y reactivos empleados en el ensayo**

Los reactivos empleados en el ensayo químico de puzolanicidad, según las especificaciones de la norma española UNE-EN 196-5:2006, se relacionan a continuación:

- Ácido clorhídrico concentrado (HCL), aproximadamente, 12 mol/l ( $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$  a  $1,19 \text{ g/cm}^3$ ).
- Ácido clorhídrico diluido, aproximadamente 0,1 mol/l..
- Indicador de naranja de metilo.
- Hidróxido de sodio (NaOH).
- Disolución de hidróxido de sodio.
- Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) desecado a  $110^\circ\text{C}$ .
- Cloruro de potasio (KCl) desecado a  $110^\circ\text{C}$ .
- Murexida (purpurato de amonio).
- Indicador de murexida.
- EDTA (sal di-sodio, di-hidrato de ácido etilendiamotetraacético).
- Disolución de EDTA, aproximadamente, 0,025 mol/l.
- Carbonato de sodio ( $\text{NaCO}_3$ ) desecado a  $260^\circ\text{C}$ .
- Recipiente cilíndrico de polietileno de 500 ml de capacidad y unos 70 mm de diámetro, provisto de un tapón de estanqueidad a presión bloqueado por otro tapón de rosca.
- Embudo de vástago ancho.

- Embudos Buchner de porcelana y de unos 60 mm de diámetro interior.
- Papel de filtro de poro fino (diámetro medio de poro de unos 2  $\mu\text{m}$ ).
- Matraz para filtrado a vacío de 250 ml.
- Vasos de 250 ml y de 400 ml.
- Pipetas de precisión de 50 ml y de 100 ml.
- Buretas de precisión de 50 ml.
- Compartimiento termostático de temperatura uniforme regulada a  $(40 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .
- Matraces aforados de 500 ml y de 1.000 ml.
- Matraz cónico (erlenmeyer) de 250 ml

### **2.5.3 Preparación de la disolución**

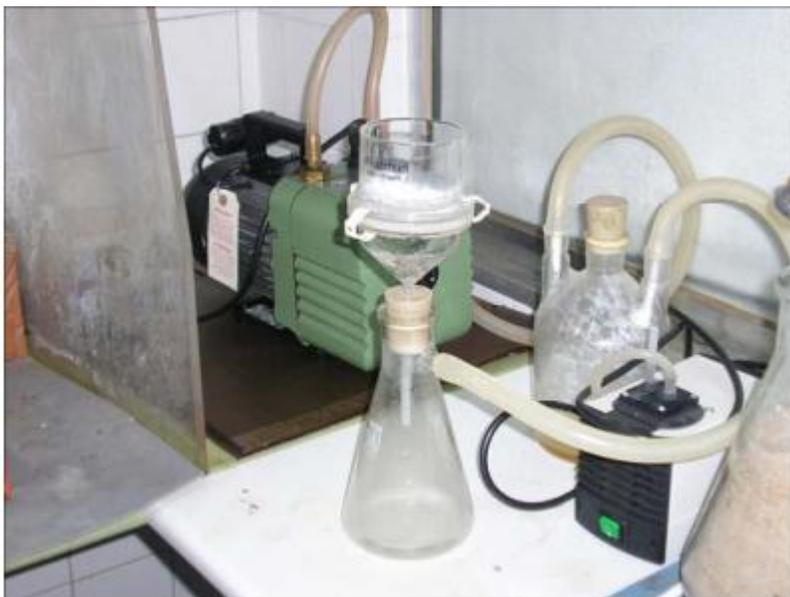
Se introdujo 100 ml de agua destilada en un recipiente de ensayo y se colocó en la estufa “Memmert”, a una temperatura constante de  $40^\circ\text{C}$ , donde se mantuvo durante una hora en un régimen completamente cerrado.

A continuación se pesó  $20 \pm 0,01$  g de muestra de la mezcla seca (70 % cemento de referencia, 30 % del material a ensayar (toba calcinada) en la balanza de alta precisión, –modelo 1620C-, y se depositó dentro del recipiente de ensayo, que fue cerrado a continuación herméticamente.

Se agitó vigorosamente la mezcla durante 20 segundos, con movimientos giratorios horizontales, apoyando la base del recipiente sobre una superficie plana, y a continuación se colocó el recipiente con la muestra en la estufa, procurando mantener una perfecta posición horizontal.

Transcurridos 7 o 15 días, se extrajo el recipiente y se filtró la disolución al vacío con el embudo Buchner, empleándose 2 papeles de filtros de poros finos (ver figura 2.6). El filtrado al vacío se llevó a cabo con rapidez, dentro de un margen de tiempo de 30 segundos, con lo cual se evitó la reabsorción del dióxido de carbono ambiental y el descenso de la temperatura de la disolución. Se cerraron inmediatamente los dos

orificios del matraz kitasato y se dejó enfriar la disolución hasta que alcanzó la temperatura ambiente.



**Figura 2.6 Fotografía que muestra el equipo de vacío empleado para el filtrado.**

#### **2.5.4 Determinación de la concentración de los iones hidroxilo**

El cálculo de la concentración de los iones hidroxilo  $[OH^-]$  se basó en la siguiente expresión:

$$c[OH^-] = \frac{1000 \cdot 0,1 \cdot V_3 \cdot f_2}{50} = 2 \cdot V_3 \cdot f_2$$

Donde:

- $c[OH^-]$ : es la concentración en iones hidroxilo, mmol/l;
- $V_3$ : es el volumen de la disolución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l) que se ha gastado en la valoración, ml;
- $f_2$ : es el factor de la disolución de ácido clorhídrico.

Los pasos seguidos para la determinación de la concentración de los iones hidroxilo fueron los siguientes:

1.- Se homogeneizó el líquido filtrado agitando el matraz kitasato con el agitador magnético “Bunsen” –modelo MC 8-, ilustrado en la figura 2.6; a continuación se tomaron 50 ml de la disolución y se introdujeron en un vaso de 250 ml, empleando un pipeta. Se añadió el indicador naranja de metilo hasta que la disolución se tornó de color amarillo (ver figura 2.7).

2.- El paso siguiente fue rellenar el vaso con ácido clorhídrico (0,1 mol/l), valorándose la alcalinidad de la disolución dejando caer gota a gota el HCl, al tiempo que se agitó de forma moderada hasta que el color de la solución cambió de amarillo a rosa (ver figura 2.8).



**Figura 2.7** Fotografía que muestra el agitador magnético “Bunsen”. Se muestra la tonalidad amarilla luego de ser agregado el indicador de naranja de metilo.



**Figura 2.8 Fotografía que muestra la tonalidad rosada clara después de valorar con ácido clorhídrico.**

### **2.5.5 Determinación de la concentración de óxido de calcio**

La determinación de la concentración de óxido de calcio (CaO) se llevó a cabo según la fórmula siguiente:

$$c[CaO] = \frac{1000 \cdot 0,025 \cdot V_4 \cdot f_1}{50} = \frac{V_4 \cdot f_1}{2}$$

Donde:

- $c[CaO]$ : es la concentración en óxido de calcio, en mmol/l;
- $V_4$ : es el volumen de la disolución de EDTA que se ha gastado en la valoración, en ml;
- $f_1$ : es el factor de la disolución de EDTA.

Los pasos seguidos para determinar la concentración de óxido de calcio (CaO) se detallan en las líneas siguientes:

Se añadió a la disolución, valorada anteriormente, 5 ml de hidróxido de sodio al 10 % y se midió el pH, que debe ser superior a 13. Si el valor del pH es inferior a 13

se debe añadir más cantidad de hidróxido de sodio hasta alcanzar el nivel deseado. El equipo empleado en la medición del pH fue el pH-metro "Titrino" -modelo 719S-.



**Figura 2.9 Fotografía que muestra la tonalidad púrpura después de agregar el indicador de murexida.**



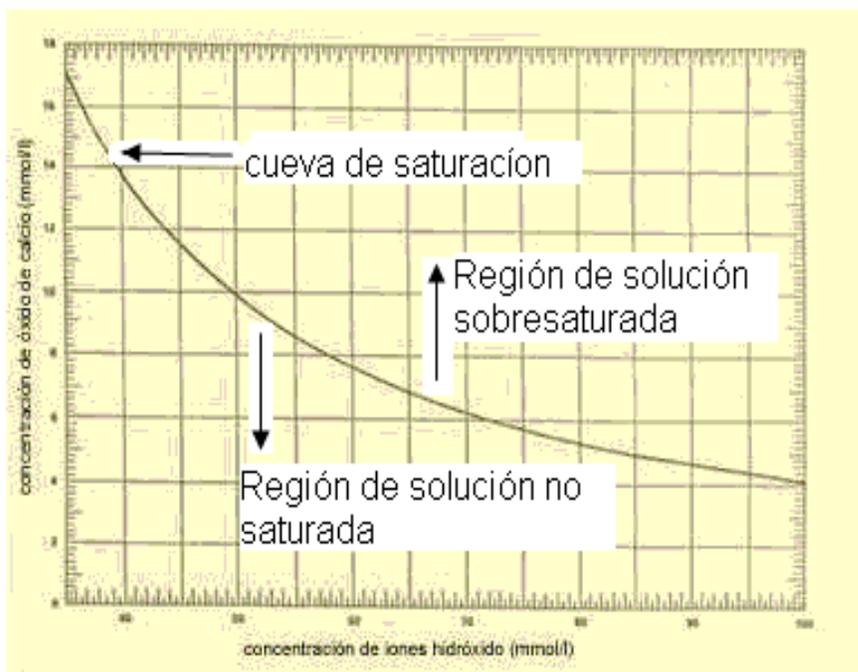
**Figura 2.10 Fotografía que muestra la tonalidad morada después de valorar con la disolución de EDTA.**

Se introdujo en la disolución 0,0500 g de indicador de murexida y a continuación se añadió, gota a gota, una solución de EDTA a 0,025 mol/l; se procedió a agitarla

moderadamente hasta que su color cambió de púrpura a morado (ver figuras 2.9 y 2.10).

Una vez anotados los volúmenes de HCl y EDTA consumidos, se introdujeron en un programa de ordenador que proporcionó los resultados en forma de valores medios de la concentración de iones hidroxilo y de óxido de calcio.

El resultado obtenido se compara con la curva de solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de álcalis y a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; cuanto mayor es la distancia entre el punto obtenido y la curva de solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$ , medida en el eje vertical correspondiente a la concentración de  $\text{OH}^-$  determinada, mayor es la disminución de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución y esto se atribuye a la mayor actividad puzolánica. Si al representar los resultados en forma de un punto, que representa el valor medio de concentración provocado por la muestra, éste se ubica en la región de solución no saturada, significa que la mezcla es puzolánica, siendo lo contrario si se ubica en la región de solución sobresaturada (ver figura 2.11).



**Figura 2.11: Diagrama para la representación gráfica de los resultados de la puzolanidad para diferentes edades.**

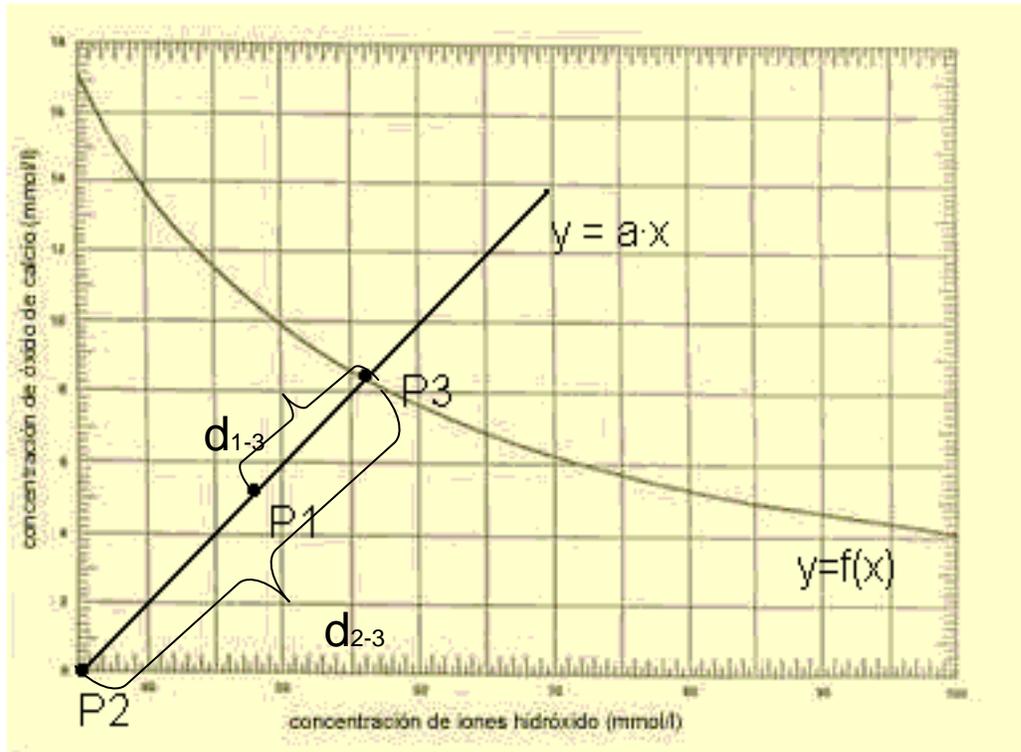
Se realizó este ensayo con una mezcla de 70 % de CPO y 30 % de tobas vítreas calcinadas a 450, 600 y 750 °C y tres tiempos de calcinación (30 , 60 y 90 min) para cada temperatura. El ensayo de Frattini es sensible a las características químicas de la puzolana estudiada y al contenido de alúmina del CPO empleado (Rahhal V. y Talero R, 2009; Trusilewicz L. et al., 2012). Se utilizó cemento Pórtland ordinario (P-35) cuya composición química y pérdida por calcinación se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3. Composición química y pérdida por calcinación (PxC) del CPO.**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	PxC
19,9	5,54	3,00	58,6	3,81	0,70	1,11	0,34	3,22	3,19

## 2.6. Determinación del grado de reacción puzolánica (grp).

El grado de la reacción puzolánica estaría dado por el porcentaje que existe entre la distancia del punto a la curva ( $d_{1-3}$ ) y la distancia entre punto de origen de las coordenadas y la curva ( $d_{2-3}$ ) (Figura 2.12). Está basado en la distancia que existe entre el punto de las concentraciones de OH y CaO obtenidos por el método de Frattini y la curva donde el 100 % se encuentra en origen de las coordenadas y el 0 % se encuentra en la curva de saturación.



**Figura 2.12 Representación del cálculo del grp**

Para determinar el grp del material es necesario conocer la función que describe la curva de saturación y para ello se empleó el modelo recíproco del mínimo cuadrado, el cual arrojó la función que se muestra a continuación.

$$y = \frac{1}{0,00286659 \cdot x - 0,0416666}$$

1. Establecer que  $y = f(x)$  es el modelo del grado de la reacción de puzolanidad la cual es 0. ( $y = f(x) = 0$ ).
2. Dado el punto  $P_1(X_1; Y_1)$ . Hallar la recta que lo une con el origen  $P_2(X_2; Y_2)$ .

$$\frac{y - y_2}{x - x_2} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \Rightarrow y = \frac{y_1}{x_1} \cdot x \Rightarrow y = a \cdot x$$

3. Hallar el punto  $P_3$  que es la intersección de la recta  $y = a \cdot x$  con la curva

$$y = f(x); y = \frac{1}{0,00286659 \cdot x - 0,0416666}$$

4. Hallar la distancia del  $P_1$  al  $P_3$  por:

$$d_{13} = \sqrt{(x_1 - x_3)^2 + (y_1 - y_3)^2}$$

5. Hallar la distancia del  $P_3$  al origen mediante:

$$d_{23} = \sqrt{(x_3)^2 + (y_3)^2}$$

6. Por último determinar el grado de la reacción mediante la ecuación:

$$\% \text{grp} = 100 \cdot \frac{d_{13}}{d_{23}}$$

## 2.7. Método de modelación estadística

Los resultados experimentales fueron tratados por métodos estadísticos mediante el software Statgraphics Centuryon y analizados técnicamente, para obtener el modelo estadístico-matemático, según la metodología que se muestra.

- 1- Se realiza un análisis previo de los datos utilizando técnicas descriptivas.
- 2- Se estiman los efectos de los factores e interacciones.
- 3- Se representan dichas estimaciones en un diagrama de Pareto y el gráfico de los efectos principales.
- 4- Se construye la superficie de respuesta y se obtiene con ella las condiciones de los factores que proporcionan mejores valores de la variable respuesta.

## **Conclusiones del capítulo**

- La muestra de toba vítrea seleccionada para ser caracterizadas se considera representativa.
- Las técnicas analíticas y experimentales que fueron aplicados el material y mezclas preparadas para el desarrollo de la investigación reúnen los requisitos según las normas cubanas e internacionales.
- El método (Frattini).empleado para determinar la reactividad puzolánica de los materiales de estudio nos permite identificar los materiales más reactivos y con mejor actividad puzolánica.

### 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados experimentales que confirman la hipótesis científica sobre las potencialidades del material tobaceo del yacimiento, Sagua de Tánamo, a través de sus características granulométricas, y de ser empleada como puzolana natural, y el análisis de la determinación de la puzolanidad de estas tobas.

#### 3.1. Caracterización de las tobas vítreas.

##### 3.1.1. Caracterización química.

El espectro de la composición química cualitativa superficial de la toba vítreas determinada por la microscopía electrónica de barrido con rayos X acoplado se muestra en la figura 3.1, que indica la presencia de carbón, silicio, hierro, oxígeno, magnesio, potasio, sodio, calcio, aluminio y titanio.

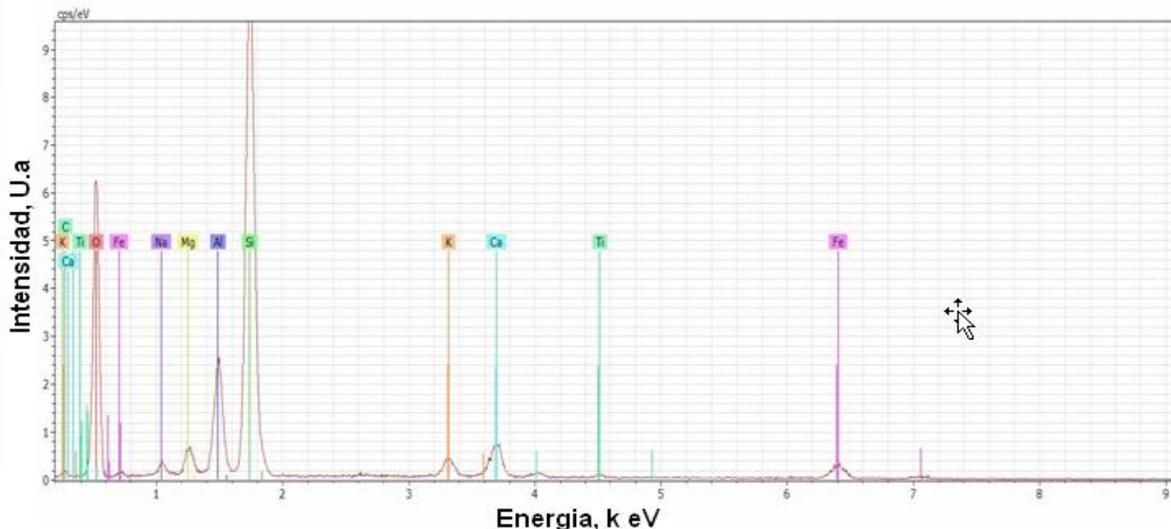


Figura 3.1 Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la toba vítrea.

La composición química cuantitativa de las tobas empleadas, determinada a partir del método Fluorescencia de rayos X (FRX) se presenta en la tabla 3.1.

Se aprecia que los compuestos que aparecen como constituyentes son: en mayores cantidades óxido de silicio y óxido de aluminio, con composición media el óxido de hierro III, óxido de calcio y en menores cantidades óxidos de sodio, magnesio, potasio y manganeso.

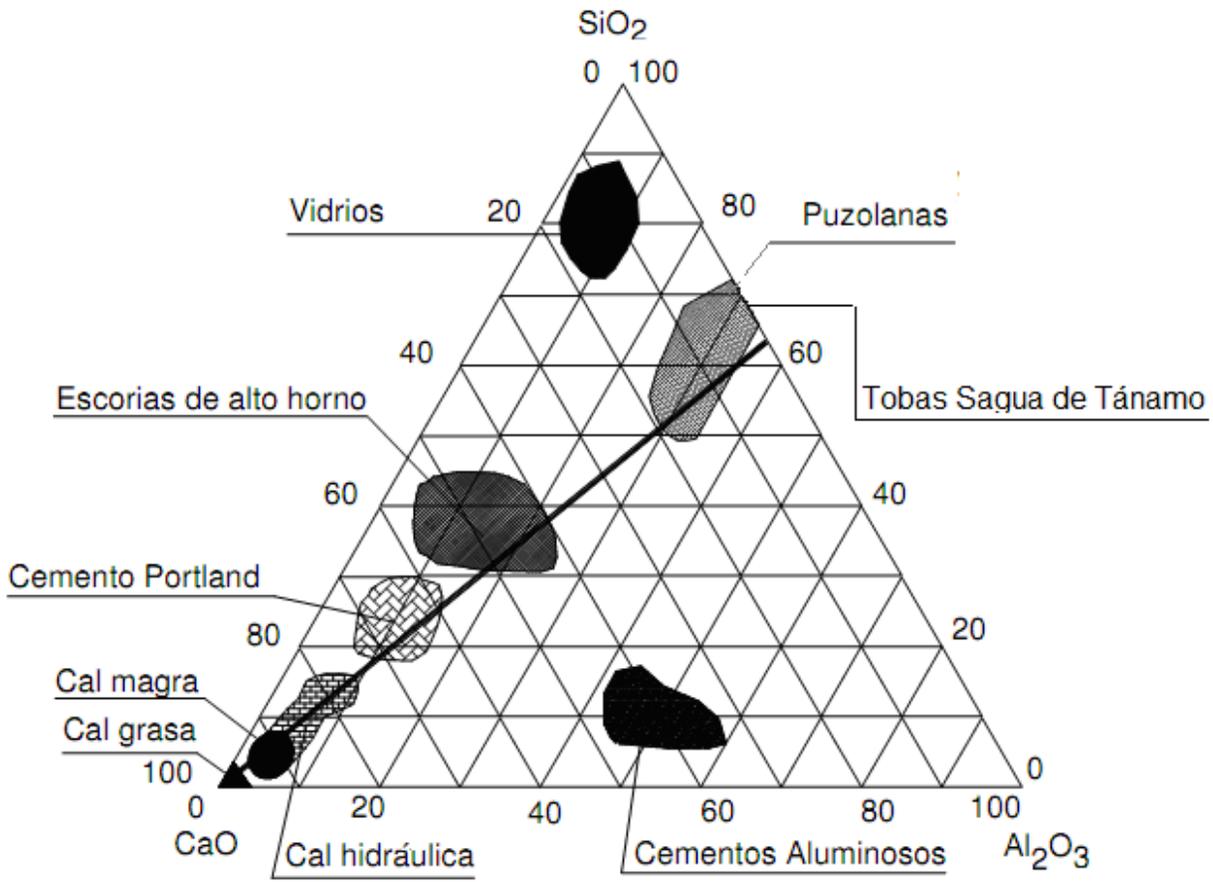
La composición de esta muestra se corresponde con los resultados obtenidos por investigadores como Banderas (1997); Tapia (2003); Pérez (2006); Frazao (2007); Solís (2011), los cuales determinaron su composición para otros estudios y la exigida por la norma NC-TS 528: 2007 para su utilización como puzolana, pues el contenido total de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es superior al 70 %.

**Tabla 3.1 Composición química de la muestra de toba vítrea del yacimiento El Picao en su estado natural.**

Compuestos	Contenido (%)
$\text{SiO}_2$	68,860
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,630
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,580
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10
CaO	5,340
MgO	2,640
$\text{Na}_2\text{O}$	1,870
$\text{K}_2\text{O}$	2,27
PPI	8,830

Las tobas vítreas material de estudio, muestran un carácter ácido, con contenido de  $\text{SiO}_2$  mayor que 65 %. En el diagrama de las puzolanas que se muestra en la figura 3.2, se ubican los materiales analizados dentro de esta categoría.

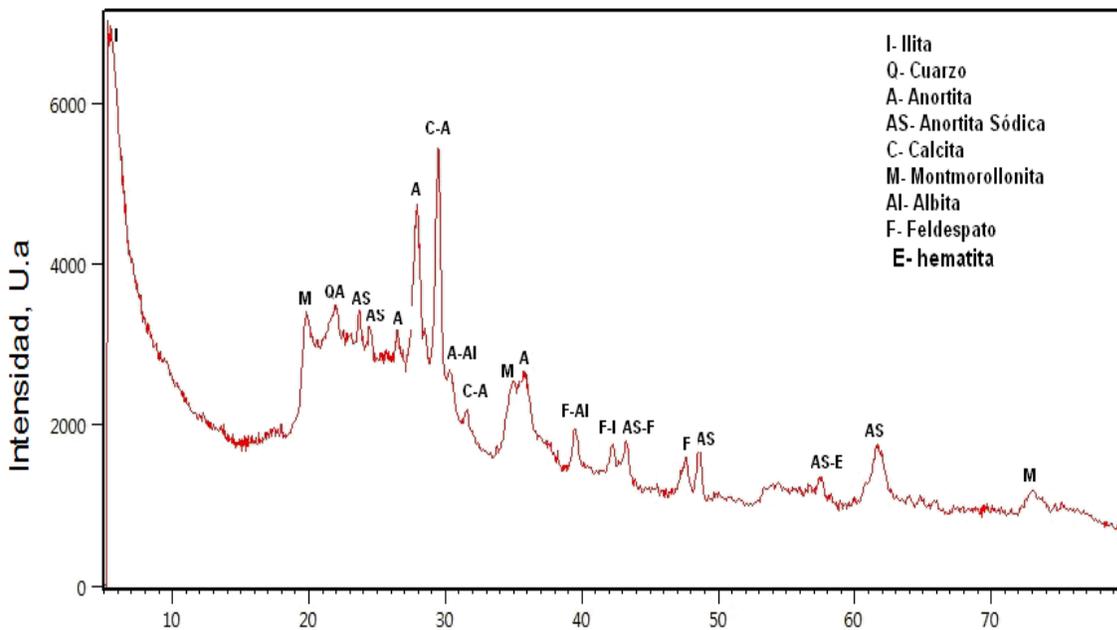
Al representar esta composición química en el diagrama ternario de variación  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 3.2) en el cual se ilustra las composiciones químicas y variabilidad típica de los grupos de materiales cementicios comúnmente usados, se puede predecir que este material al agregarlo al cemento se comportará como MCS pues se encuentra ubicado dentro de la clasificación de rocas volcánicas, con probadas propiedades puzolánicas (Snellings 2011).



**Figura 3.2. Diagrama de puzolanas. Fuente: Almenares 2011, con modificaciones del autor**

### 3.1.2. Caracterización Mineralógica.

En el análisis realizado por DRX a la muestra de tobas zeolitizadas en su estado natural mostrado en la figura 3.3 se pueden identificar como componentes cristalinos mayoritarios las principales fases cristalinas anortita, anortita sodica [(Ca,Na)(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], albíta y feldespato, además se identifica cuarzo (SiO<sub>2</sub>), calcita, hematita y fases arcillosas como la illita [(Si<sub>8-x</sub> Al<sub>x</sub>)(Al,Mg,Fe)<sub>4</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>·K<sub>x</sub>], montmorillonita [Al<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O)], resultados que corresponden con la composición química expuesta en la figura 3.1.



**Figura 3.3. Diffractograma de la muestra de toba vítrea natural.**

Se ha reportado que las fases cristalinas no poseen actividad puzolánica (Odler, 2000), sin embargo, aquellas que se encuentran desordenadas o en un estado metaestable presentan algo de actividad (Valdez, 2004), como es el caso de la albíta y la anortita las cuales pueden presentarse con cierta alteración.

La estructura desordenada que posee el vidrio volcánico presenta una mayor oportunidad de encontrar tetraedros superficiales, con vértices libres, lo cual explica

la mayor reactividad de los vidrios con respecto a los feldspatos u otros minerales cristalinos (Dron, 1978).

Con la activación térmica, existe la posibilidad de aumentar la reactividad del material vítreo, producto de la ruptura de los enlaces de algunos feldspatos alcalinos de muy baja cristalización y elevada concentración de defectos en la estructura cristalina y además por la contribución de la deshidrilización de fases arcillosas presentes en el material tobaceo, acentuada por una molienda intensa que dé lugar a un producto de elevada superficie específica.

### 3.1.3. Caracterización granulométrica

Se puede apreciar en la figura 3.4 que las tobas vítreas del Picao una vez molidas durante 20 minutos, poseen una distribución granulométrica fina, el 80 % del material cernido se encuentra en el tamiz de diámetro 59  $\mu\text{m}$ , con un diámetro medio de partículas de 40  $\mu\text{m}$ , se observa que el tamaño de partículas en el 50 % del material cernido está en el tamiz 12  $\mu\text{m}$ .

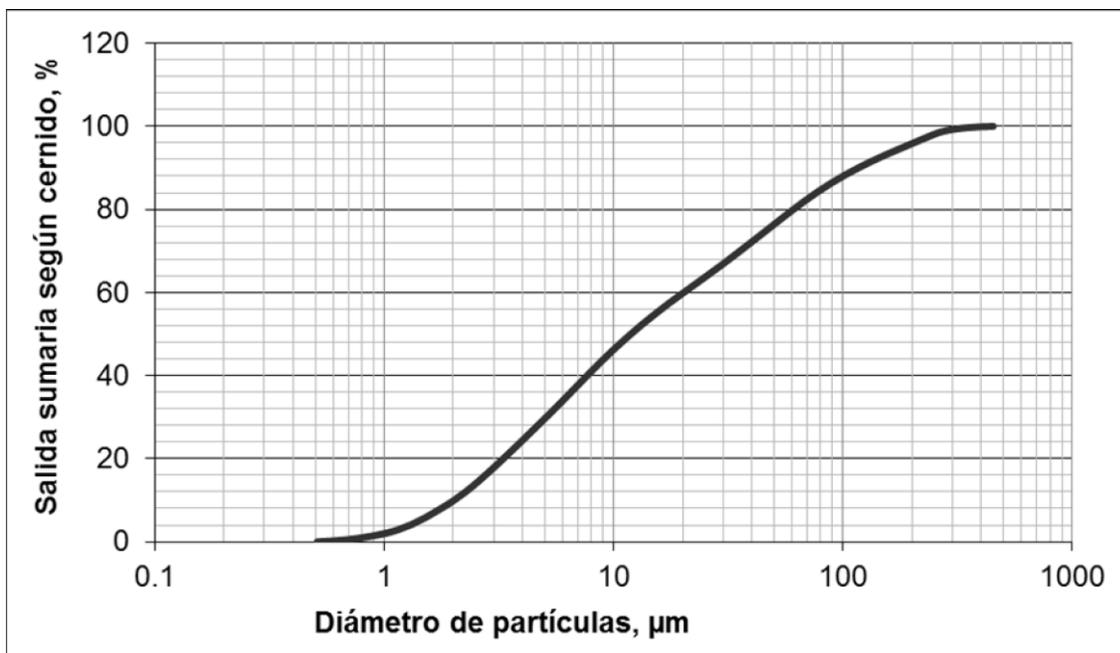


Figura 3.4. Características de tamaño de las tobas vítreas

En comparación con el valor máximo de 34 % retenido en el tamiz 45  $\mu\text{m}$ , establecido por la norma ASTM C 618, para su utilización como puzolana natural se puede plantear, que el material analizado presenta características granulométricas adecuadas, que le confieren perspectivas para ser empleados como aditivos puzolánicos al cemento, dado que el cernido en este tamiz sobre pasa el 75 %. Además de estas características se pudieron conocer los resultados de la superficie específica que brinda el análisis granulométrico en el analizador de partículas HORIBA LA – 910, cuyo resultado de  $11087 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ . Esta propiedad superficial analizada permite argumentar con mayor precisión los resultados de la caracterización granulométrica del material investigado y su potencialidad como material puzolánico. Al conocer que se trata de un material fino y con elevada superficie específica, permite un mayor contacto entre las partículas, lo que favorece el proceso de aglomeración que se desarrolla en la mezcla con el cemento; comportamiento que está en correspondencia con las investigaciones desarrolladas por Erdogdu (1996), para la utilización como puzolana natural de materiales similares.

### **3.2. Resultado del método de puzolanidad**

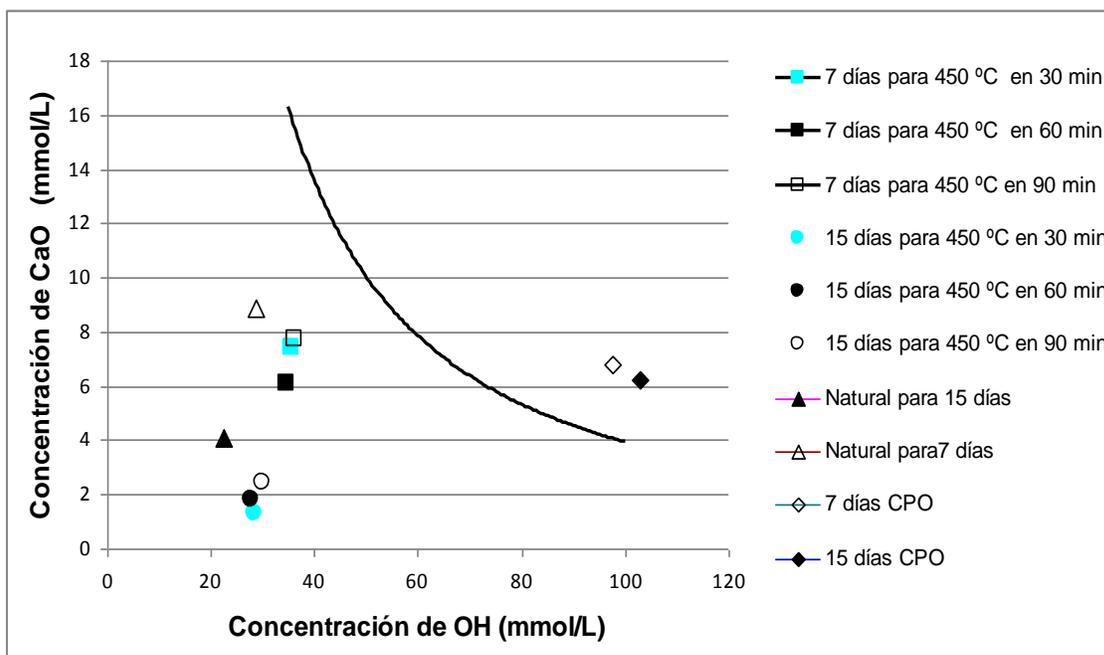
En el ensayo de Frattini se analiza la reacción entre las tobas vítreas calcinadas y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  procedente de la hidratación del CPO. Es por esto que el cemento Portland libera  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gradualmente a medida que avanza la hidratación, y cuando la misma se completa, la relación entre la masa de toba calcinada y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disponible es aproximadamente 2 (considerando la composición del cemento utilizado). En este ensayo, la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disponible para la reacción es mucho mayor y se considera que a los 15 días la hidratación del cemento a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ha alcanzado un alto porcentaje de la reacción química.

Al observar la tabla 3.1 se destacan los altos valores en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , condición indispensable para que la reacción con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sea activa a esta edad, dado que son compuestos ácidos, principalmente la alúmina, en contacto con un medio de alta alcalinidad. Según Calleja, J. (2002), el mecanismo de reacción puzolánica consiste

en una difusión, posiblemente muy lenta, de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  a través de la capa del producto de reacción, es decir, de la tobermorita formada alrededor de las partículas de puzolana; esta reacción heterogénea, entre la puzolana y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , podría clasificarse como del tipo sólido-solución, en la cual el hidróxido de calcio (que se encuentra en la solución) reacciona con la puzolana en la interfase entre el reactivo (la puzolana) y el producto de reacción (tobermorita y otras fases) e inicialmente en la interfase sólido-solución.

### 3.2.1. Resultados de los materiales calcinados a 450 °C.

La Figura 3.5 muestra los resultados obtenidos del ensayo de Frattini a los 7 y 15 días para las tobas vítreas calcinadas para 450 °C en los tiempos de 30, 60 y 90 min. Para las muestras realizada los puntos  $[\text{OH}^-]$ ;  $[\text{Ca}^{2+}]$  se sitúan en la región correspondiente a la solución no saturada, indicando que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liberado durante la hidratación del cemento reaccionó con las tobas vítreas naturales y calcinadas.



**Figura 3.5. Representación gráfica de los resultados de puzolanicidad realizado a las tobas vítreas calcinadas para 450 °C.**

A la edad de 7 días las muestras exhiben propiedades puzolánicas claras y manifiestas, siendo esta tendencia desde 60, 30, y 90 minutos, distinguiéndose por su tendencia a ordenarse por los valores de consumo de iones hidroxilo, de mayor a menor proporción, detectado en cada una de las muestras. Se puede observar que la muestra a los 60 minutos tiene una capacidad de reacción puzolánica superior al resto de las muestras que toman parte en este ensayo, provocando el mayor abatimiento en la concentración de óxido de calcio en la interfase acuosa de alta alcalinidad en un 6,1 mmol/l, en tanto que ha neutralizado en la solución una porción de iones de hidróxido de calcio igual a 34,7 mmol/l. Este proceso es importante ya que constituye la base para la formación de compuestos estables como la tobermorita. En el caso de las muestras a los 30 (con valores de concentración de iones  $\text{OH}^-$  de 35,4 mmol/l y de fijación de CaO de 7,43 mmol/l) y 90 minutos (con valores de concentración de iones  $\text{OH}^-$  de 36,3 mmol/l y de fijación de CaO de 7,73 mmol/l), ha ocurrido prácticamente similar, manifestando propiedades puzolánicas aceptables, según lo exigido por la norma UNE-EN 196-5:2006.

A la edad de 15 días el ritmo de la reacción puzolánica se ha incrementando notablemente para todas las muestras estudiadas, evidenciado por un mayor consumo de iones hidroxilo y fijación de gran parte del CaO en solución.

De este modo, las muestras a los 30 minutos (con valores de concentración de  $\text{OH}^-$  de 28,4 mmol/l y de CaO de 1,3 mmol/l) y 60 minutos (con valores de concentración de  $\text{OH}^-$  de 27,7 mmol/l y de óxido de calcio de 1,85 mmol/l) han provocado los mayores consumos de iones hidroxilo y el mayor abatimiento en los contenidos de óxido de calcio (CaO). Es seguida por la muestra a los 90 minutos (valores concentración de iones de hidroxilo de 29,8 mmol/l y de óxido de calcio de 2,45 mmol/l) manteniendo sus marcadas propiedades puzolánicas a esta edad.

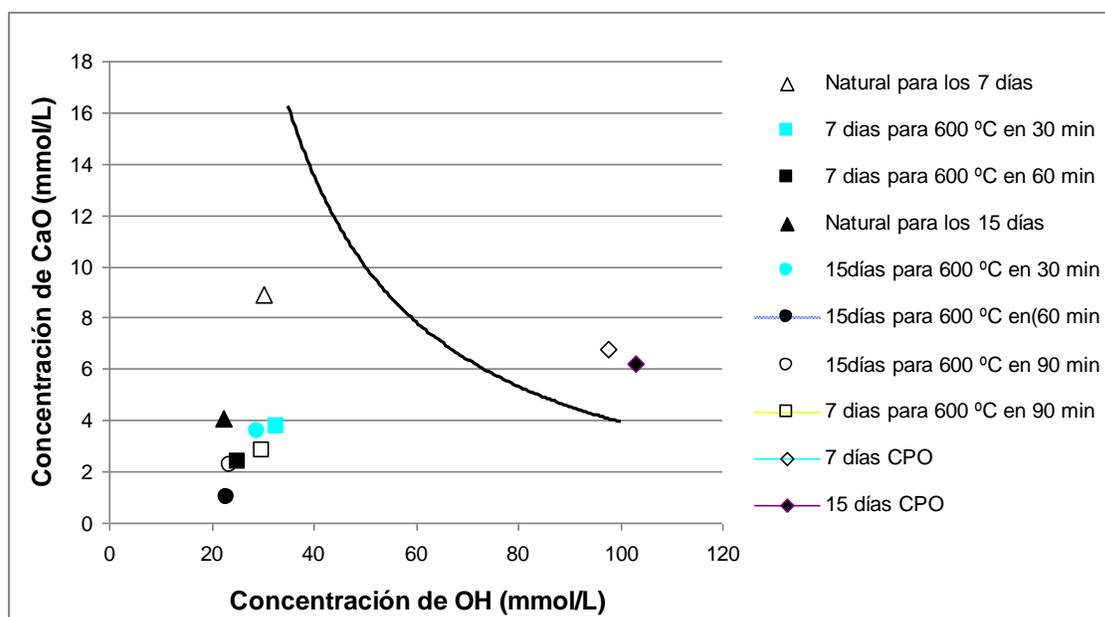
Cuando se comparan para cada material, los valores obtenidos a 7 y 15 días, se observa una disminución en las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y CaO en las muestras, a pesar de que en este período aumentó la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  debido a la

hidratación del CP, el cual reacciona con las fases activas de la puzolana presente en las toba.

### 3.2.2 Resultados de los materiales calcinados a 600 °C.

Al observar la Figura 3.6 se puede distinguir claramente que todos los materiales ensayados (naturales y calcinados a 600 °C para los tres tiempos) presentan actividad puzolánicas al encontrarse por debajo de la curva de saturación.

Al observar los resultados de las muestras de 7 días es evidente que el material mas reactivo es el calcinado durante 60 min, por consumir más hidróxido de calcio como resultado de la reacción puzolánica. Seguida a este se encuentra el material calcinado durante 90 min con concentraciones de 30 y 2,85 mmol/l de OH y CaO respectivamente.

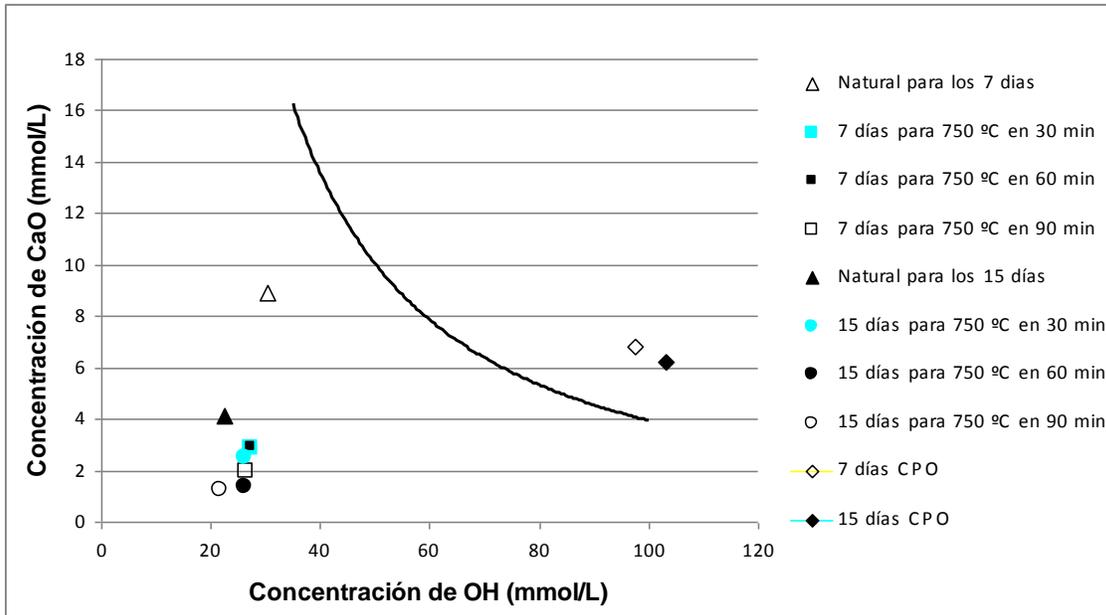


**Figura 3.6. Representación gráfica de los resultados de puzolanicidad realizado a las tobas vítreas calcinadas para 600 °C.**

Los materiales ensayados a 15 días se muestran ligeramente más reactivos que los de 7 días. Se observa que la mejor variante es la calcinada durante 60 min con mayor consumo de OH<sup>-</sup> y CaO, seguida por la de 90 min.

### 3.2.3 Resultados de los materiales calcinados a 750 °C.

Los resultados del método de puzolanidad para los tobas calcinadas a 750 °C se muestran en la figura 3.7 donde se puede distinguir que la toba calcinada durante 90 min se encuentra ligeramente más separada de la curva de saturación. A los 15 días se muestra el material calcinado a 90 min como el que posee menor concentración de hidróxido de calcio por lo que indica que es el material más reactivo.



**Figura 3.7. Representación gráfica de los resultados de puzolanidad realizado a las tobas vítreas calcinadas para 750 °C.**

En las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 también se incluyen los resultados obtenidos cuando se realiza el ensayo de Frattini al CPO a 7 y 15 días; se puede observar que para ambas edades, la hidratación del CP genera  $\text{Ca(OH)}_2$  obteniendo un solución sobresaturada.

### 3.3 Análisis estadístico- matemático de los resultados.

El análisis estadístico se realizó con el fin de obtener un modelo de regresión que representa la influencia de los parámetros de estudio en la puzolanidad de las tobas vítreas del yacimiento El Picao de Sagua de Tánamo.

Para analizar estadísticamente el comportamiento de las variables temperaturas y tiempos de calcinación con relación al grado de reactividad puzolánica a 7 y 15 días de reacción se utilizó el método expuesto en el Capítulo 2.

La optimización de las variables de entrada para obtener los gráficos de Pareto y de superficie se muestra en la tabla 3.2, que está dado por los resultados obtenidos por el procedimiento descrito en el acápite 2.6.

**Tabla 3.2. Grado de reacción puzolánica (grp) para las muestra a las temperatura de 450, 600 y 750 °C y tiempo de 30, 60 y 90 minutos.**

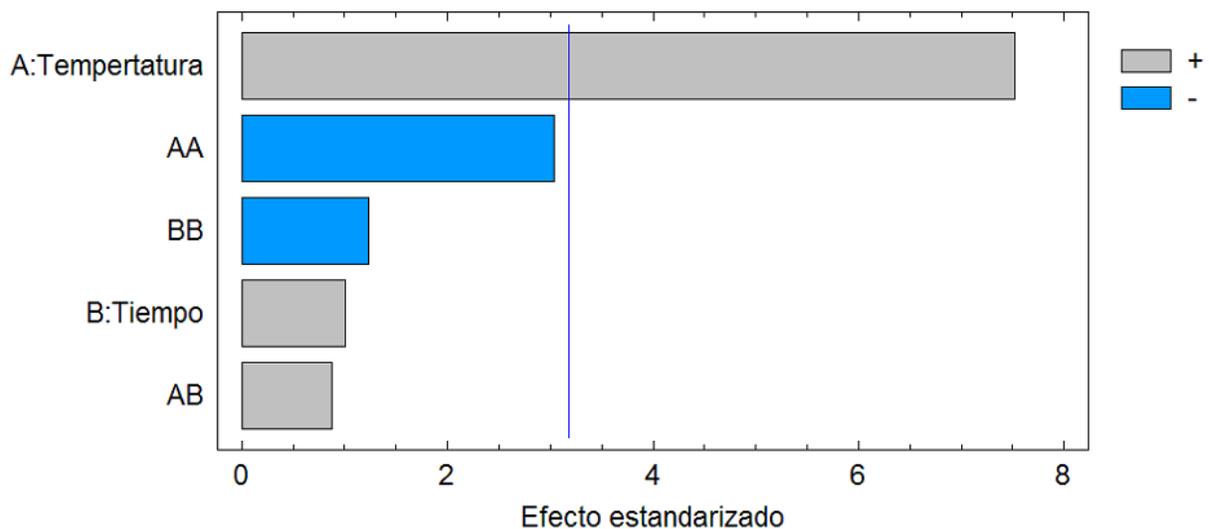
Tiempo	grp a 7 días, %	grp a 15 días, %
450 °C		
30	27,299	70,064
60	32,133	65,334
90	25,004	59,072
600 °C		
30	47,771	52,376
60	63,063	76,322
90	56,076	65,392
750 °C		
30	58,107	63,469
60	58,281	70,421
90	65,040	74,662

Los diagramas de Pareto fueron empleados para determinar los efectos significativos de las variables de entrada sobre la actividad puzolánica, como se muestra en la figura 3.5 y 3.7.

Los diagramas de superficie de respuesta es utilizada para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable de interés. En este caso, dicha variable es el grado de reactividad puzolánica (gp), que será medida utilizando el ensayo de puzolanidad como se muestra en la figura 3.6 y 3.8.

### 3.3.1 Análisis estadístico – matemáticos para la edad de 7 días.

Para el análisis estadístico se consideró primeramente la valoración integral de todas las variables de estudio en el intervalo analizado, mostrándose en el gráfico de Pareto (figura 3.8) que las variables e interacciones que influyen positivamente son la temperatura tiempo de calcinación y la interacción tiempo temperatura, pero es significativa solamente la variable temperatura ya que sus puntos máximos están en el lado derecho de la línea vertical marcada (línea de significatividad).



**Figura 3.8 Diagrama de Pareto para el tiempo y la temperatura de reactivación puzolánica en la edad de 7 días.**

Luego del tratamiento estadístico de los resultados experimentales mediante el diagrama de Pareto con el software STATGRAPHIC, se obtuvo el modelo estadístico que caracteriza el proceso de la reactividad puzolánica de las tobas vítreas del yacimiento El Picao para la edad de los 7 días. El cual se expresa en la siguiente ecuación:

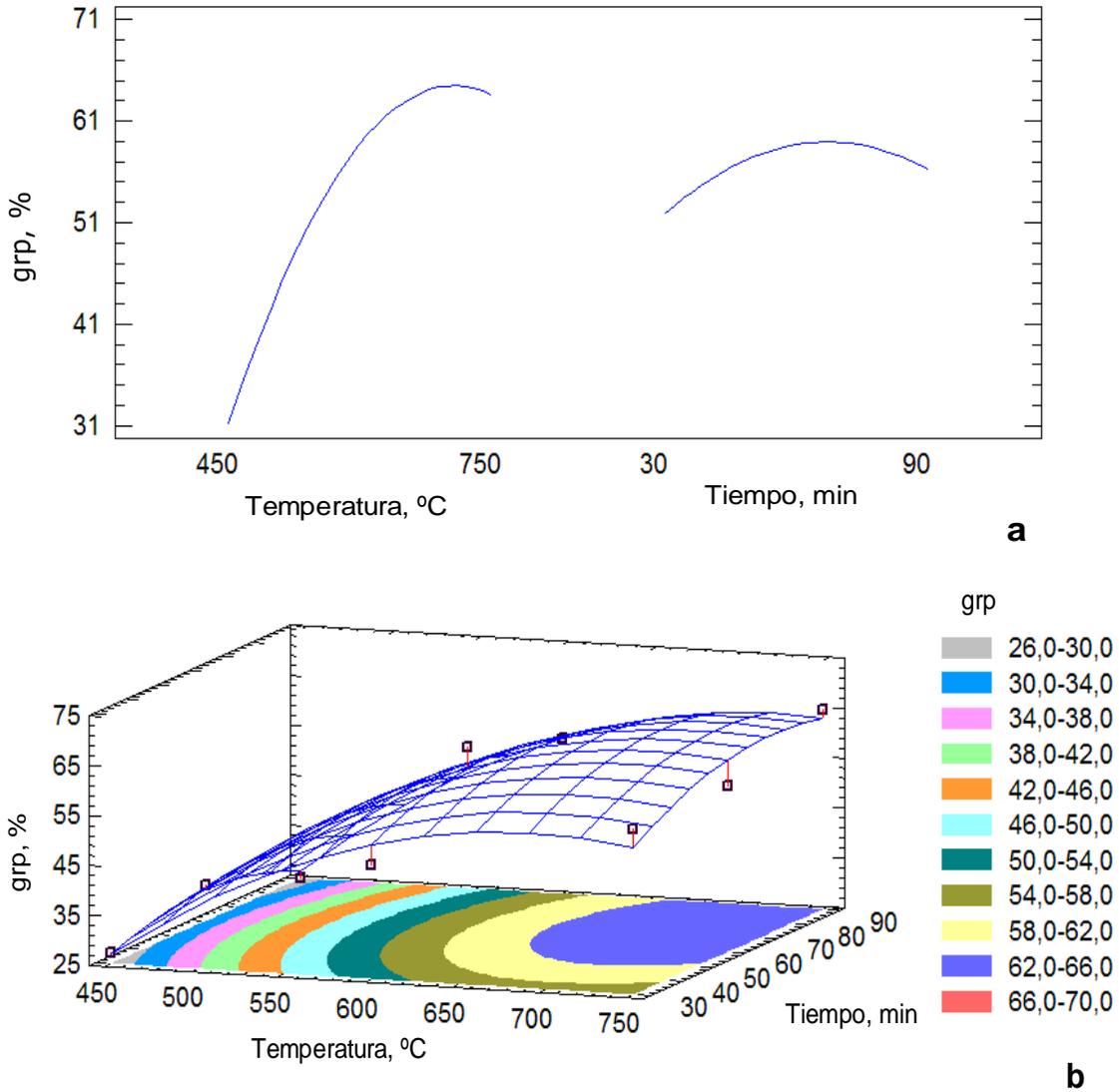
$$grp_7 = -191,464 + 0,681062 \cdot T + 0,378906 \cdot t - 0,000503378 \cdot T^2 + 0,000512667 \cdot T \cdot t - 0,00512167 \cdot t^2$$

El modelo expresa la influencia significativa de las variables de entrada del proceso (temperatura y tiempo) y sus interacciones sobre la reactividad puzolánica (variable de salida) de las tobas vítreas durante el método empleado de puzolanidad.

Una vez que han sido tratados los resultados es necesario realizar la interpretación de los factores que influyen en el proceso, para los cuales se construye un gráfico de superficie de respuesta y una de los efectos principales en el proceso a través del software Statgraphics los que se muestran en la figura 3.9.

La figura 3.9, (a) confirma que al aumentar la temperatura desde 450 hasta 750 mm el grado de reacción puzolanica incrementa desde 31 a 65 %, mientras que con un aumento del tiempo, el proceso describe una parábola con un máximo a los 60 min con valores de grp iguales a 59 %.

En la figura 3,9 (b) la superficie de respuesta para estos materiales a 7 días se observa que al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación se favorece el grado de reacción puzolánica, señalando que la zona donde se obtienen la mayor reactividad se encuentra entre los 700 y 750 °C y los tiempos de 50 a 90 min.

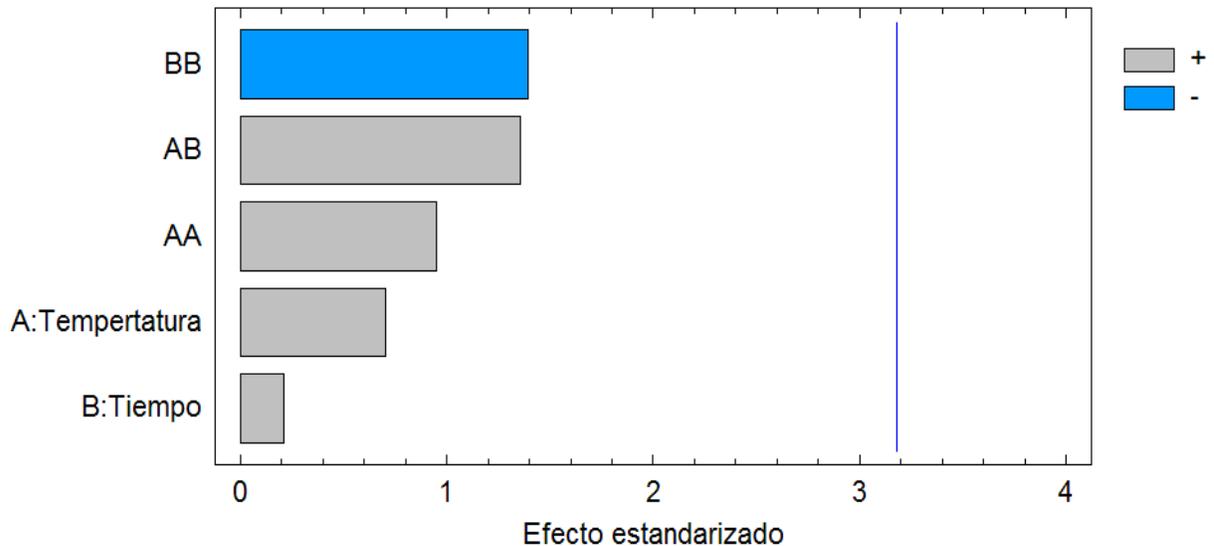


**Figura 3.9. a) Gráfica para los efectos principales; b) Diagrama de superficie de respuesta de las tobas vítreas a la edad de 7 días.**

### 3.3.2. Análisis estadístico - matemáticos para la edad de 15 días.

En el diagrama de Pareto (figura 3.10) puede observarse que no existe algún efecto significativo para la reactividad puzolánica de las tobas ya que no hay puntos máximos en el lado derecho de la línea vertical marcada (línea de significatividad). Se puede observar además que la interacción temperatura - tiempo, es el factor que

más influye positivamente en el grado de reacción puzolánica, mientras que la intersección del tiempo - tiempo tiene una influencia negativa sobre el proceso.

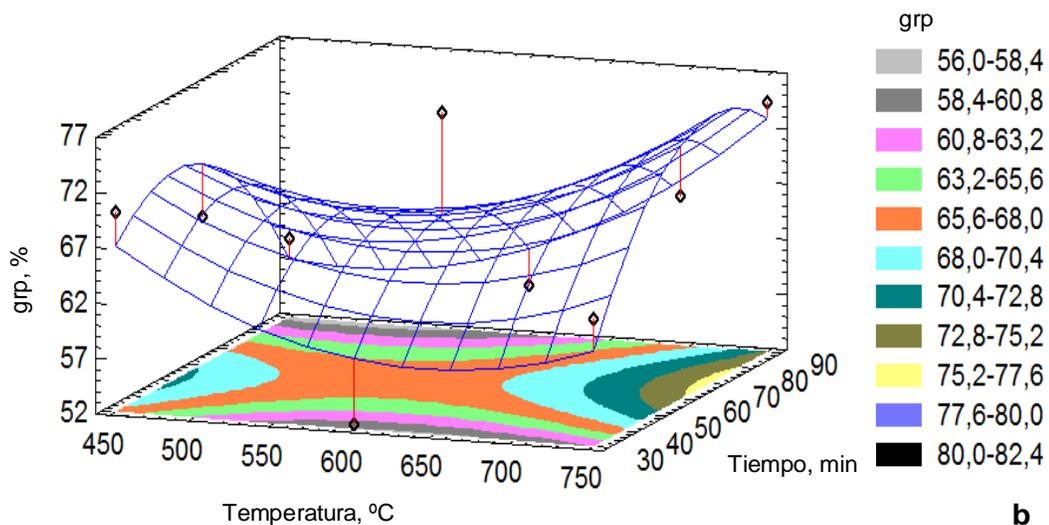
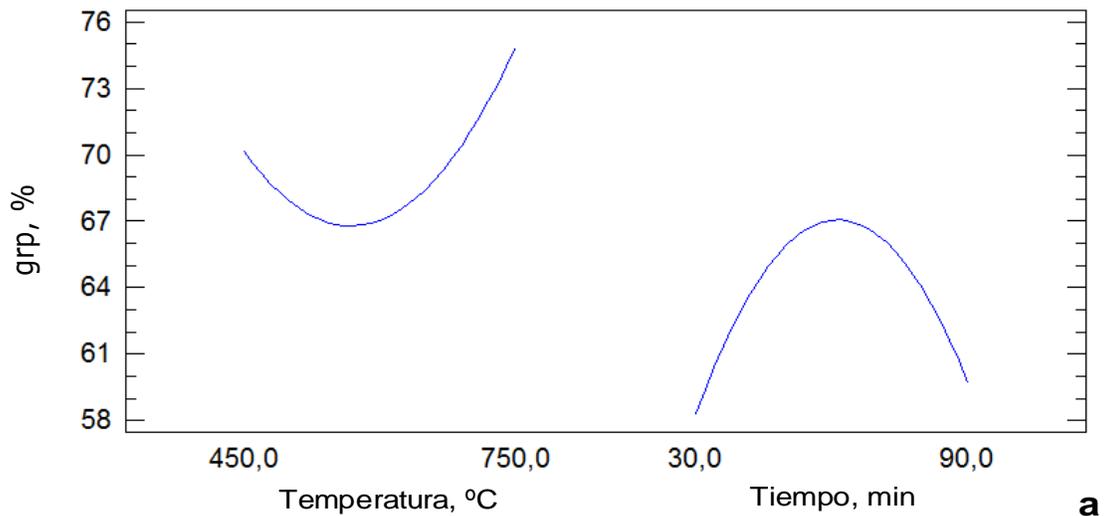


**Figura 3.10 Diagrama de Pareto para el tiempo y la temperatura de reactivación puzolánica para la edad de 15 días.**

El modelo estadístico-matemático que describe la influencia significativa de las variables de entrada del proceso y sus interacciones sobre el grado de reacción puzolánica de las tobas vítreas ensayados a 15 días se expresa por la siguiente ecuación.

$$grp_{15} = 155,866 - 0,349566 \cdot T + 0,356239 \cdot t + 0,00024283 \cdot T^2 + 0,00122917 \cdot T \cdot t - 0,00892204 \cdot t^2$$

En la figura 3.11 (a) se muestran los efectos principales para la reactividad puzolánica en las tobas. Se observa que al aumentar la temperatura desde 450 hasta 750 °C el proceso describe una curva que posee un mínimo a 600 °C para luego aumentar y obtener los mejores grp a los 750 °C (74 %). El tiempo describe un comportamiento parabólico con un máximo de grp a 60 min.



**Figura 3.11 a) Gráfica para los efectos principales del proceso; b) Diagrama de superficie de respuesta de las tobas vítreas a la edad de 15 días.**

En la figura 3.11 (b) se muestra la superficie de respuesta estimada a partir de la ecuación de regresión, donde se observa un comportamiento parabólico del grado de reacción con relación a la temperatura y tiempo. La superficie de respuesta señala

que a 750 °C y tiempos es de 60 a 70 min es la zona en la cual se obtiene mejor reacción puzolánica de las tobas.

### **3.4 Perspectivas de utilización de las tobas vítreas.**

#### **3.4.1 Análisis de los requisitos químicos y físicos para ser empleados como aditivo puzolánico**

Las tobas vítreas, dada su composición química, cumplen con las exigencias establecidas, en lo que respecta a sus contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cuyos valores superan el 70 % en todos los casos, que es el valor mínimo exigido. Los contenidos de  $\text{SO}_3$  y las pérdidas por ignición, también están en correspondencia con lo normalizado pues sus valores están por debajo del valor máximo establecido.

En cuanto a su composición granulométrica, el material analizado luego de una molienda en molinos de bolas durante 20 min, cumple con las normas establecidas para su utilización como aditivo puzolánico,

Los resultados obtenidos en los ensayos de Frattini realizado a las tobas vítreas natural y calcinadas a distintas temperaturas y tiempos, se puede afirmar que estos materiales tobáceos del yacimiento El Picao se pueden utilizar como material puzolánico natural, pero al activarlo térmicamente se puede aumentar la reactividad.

A 7 días se obtienen los mejores resultados en cuanto a temperatura a 750 °C seguidos de 600 y 450 °C en mientras que el tiempo de calcinación arroja los mejores resultados a 60 min, seguidos de 90 y 30 min en orden descendente.

Las temperaturas de activación a 15 días de reacción muestra como mejor variante 750 °C y con valores más discretos 350 y 650 °C en ese orden, mientras que los tiempos se comportan de forma similar que a 7 días, con 60 como mejor resultado seguidos de 90 y 30 min.

En la investigación realizada se observa que la mejor variante de activación de las tobas vítreas es a temperatura de 750 °C y tiempo de 60 minutos que es la muestra más reactiva ocupando la posición más profunda en el área ubicada bajo la curva

isoterma de solubilidad a 40 °C del hidróxido de calcio, y como condiciones menos favorables se encuentra a los 600 °C y 30 minutos.

No se descarta que a edades mayores sigan formándose ciertas cantidades de hidróxido de calcio en solución como producto directo de la reacción de la interfase cemento-puzolana-agua.

Estos datos reflejan que las citadas muestras de toba vítrea poseen la más alta capacidad para atrapar la cal libre existente en el clínquer del cemento pórtland, con el cual se han mezclado.

Como consideración adicional se debe añadir que las tobas vítreas, al poseer actividad puzolánica, podrían formar parte del cemento con propiedades ventajosas, tales como: mayor estabilidad química, menor calor de hidratación y mayor durabilidad. Se podrían mezclar el cemento Pórtland con puzolanas para su utilización en zonas donde se exijan adiciones resistentes a los sulfatos y al agua de mar, cementos puzolánicos con adiciones, idóneos para la construcción de zapatas, pisos, columnas, muros y registros y como cementos compuestos, que presentan una gran durabilidad.

### **3.4.2 Valoración socioeconómica y ambiental**

El actual trabajo establece un paso muy significativo para el perfeccionamiento de nuevos materiales con excelentes posibilidades de ser utilizado como materiales aditivos. Se ha podido constatar de manera particular que dentro de la provincia Holguín existen municipios con posibilidades de explotar recursos minerales para la construcción, uno de ellos es el municipio de Sagua de Tánamo. Lo cual puede ser de gran beneficio para el desarrollo local del mismo.

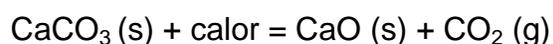
Las puzolanas como aditivos son de capital importancia dentro de la industria del cemento, ya que intervienen en la calidad del producto final, aumentan la eficiencia del proceso de fabricación, y reducen los costos de producción y las emisiones al medio ambiente.

Con los resultados obtenidos del trabajo y con el objetivo de tener una idea acerca de los aportes económicos de estos por concepto de sustitución de cemento por tobas calcinada y la reducción de gases nocivos a la atmósfera se tiene en cuenta lo siguiente:

La industria cubana de cemento presenta altos consumos de energía, tanto eléctricas como de portadores energéticos (combustibles), el consumo anual de las seis fábricas con las que cuenta el país, está alrededor de 240 000 MW·h y 250 000 t de combustible. Además plantea que en el proceso de clinkerización para producir una tonelada de clínquer se necesita consumir aproximadamente 150 kilogramos de combustible equivalente a 100 USD.

La adición de diferentes cantidades de puzolanas, ahorra combustible, ya que en el caso de su empleo de forma natural no se someten al proceso de calcinación, sino que se muelen al final conjuntamente con el clínquer, yeso y otros aditivos y además la molibilidad de estos materiales es buena. Algunos investigadores recomiendan la molienda por separado, con una mezcla final con el objetivo de controlar la molienda y ganar en calidad. Por otra parte, si las puzolanas son activadas, su temperatura de activación se reduce a la mitad, en comparación con la producción de cemento Pórtland, lo que se asumiría que los gastos de consumo de combustible se reducen a la mitad.

En cuanto a los beneficios ambientales que trae consigo el empleo de las puzolanas como adición mineral al cemento Portland. Tenemos que durante la fabricación del clinker de cemento, se despiden a la atmósfera, grandes cantidades de gases, entre ellos dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y uno de los responsables del efecto invernadero. Para producir un millón de toneladas de clinker se necesitan calcinar cerca de dos millones de toneladas de calizas o margas portadoras de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), por lo que se emitirán a la atmósfera un aproximado de medio millón de toneladas de CO<sub>2</sub>, al descomponerse el CaCO<sub>3</sub>



Otro de los gases nocivos que se emiten a la atmósfera durante la fabricación del clinker es el  $\text{SO}_2$  responsable de las lluvias ácidas, este gas es un producto de la quema de combustibles con determinados porcentajes de azufre (S).

De lo anterior se deduce que es vital desde el punto de vista económico y medio ambiental para la industria del cemento, reducir los volúmenes de materias primas minerales a calcinar y una de las formas de lograrlo es localizando y fomentando el uso de puzolanas naturales de alta calidad, lo cual elevaría los porcentajes de adición o mezclas sin afectar la calidad y prestaciones de los cementos producidos.

### **Conclusiones del capítulo**

- El material tobáceo del yacimiento analizado posee una composición química que la hace potencialmente apta para su uso como puzolana.
- Las principales fases mineralógicas de las tobas vítreas son la anortita, albita y feldespato, con presencia de fases arcillosas del grupo de las esmectitas en menor cuantía.
- La distribución granulométrica de las tobas vítreas del yacimiento El Picao de Sagua de Tánamo es adecuada de acuerdo a los requisitos normalizados para su utilización como puzolana.
- El material tobáceo del yacimiento El Picao posee actividad puzolánica tanto natural como activado térmicamente. Se alcanzan mejores resultados con el material activado
- La perspectiva de utilización de los materiales tobáceos activados muestra un campo de aplicación como puzolana en la industria de la construcción.

## CONCLUSIONES

Determinar la influencia de los parámetros de calcinación de las tobas del yacimiento El Picao permitió identificar que todos los materiales ensayados presentan actividad puzolánica y a temperaturas de 750 °C y tiempo de 60 min se obtienen los materiales cementicios suplementarios de mayor reactividad, lo que se fundamenta en que:

- Las tobas vítreas del yacimiento El Picao poseen un contenido total de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior al 70 %, la cual corresponde con la exigida para su utilización como puzolana. Las fases con mayor potencial de activación son las arcillosas del grupo de las esmectitas y algunos feldespatos con elevado grado de defectos en su estructura cristalina.
- Las ecuaciones de regresión que describen la influencia del tiempo y la temperatura de calcinación en la reactividad de las tobas a 7 y 15 días de reacción son:

$$grp_7 = -191,464 + 0,681062 \cdot T + 0,378906 \cdot t - 0,000503378 \cdot T^2 + 0,000512667 \cdot T \cdot t - 0,00512167 \cdot t^2$$

$$grp_{15} = 155,866 - 0,349566 \cdot T + 0,356239 \cdot t + 0,00024283 \cdot T^2 + 0,00122917 \cdot T \cdot t - 0,00892204 \cdot t^2$$

## **RECOMENDACIONES**

Analizar las muestras de tobas vítreas calcinadas a las diferentes temperaturas y tiempos, por técnicas (Difracción de Rayos X y Resonancia Magnéticas Nuclear) que se pueda observar los cambios estructurales que experimentan durante el proceso de calcinación.

Estudiar y proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local.

## BIBLIOGRAFÍA

1. AITCIN, P. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, 30: p. 1349-1359.
2. ALMENARES, R. 2011. Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como aditivo puzolánico. (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 78 p.
3. ALUJAS, A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente.* Universidad Central de Las Villas. p. 107.
4. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S., AND PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. Advanced Cement Based Materials, 1(4): p. 161-168.
5. ASTM 595 – 13, 2009. Standard Specification for Blended Hydraulic Cements, blended hydraulic cement, fly ash cement, hydraulic cement, portland blastfurnace slag.
6. ASTM C – 311, 2011. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete.
7. ASTM C – 618, 2008. Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.
8. ASTM C 897- 00, 2009. standard specification for aggregate for job-mixed portland cement-based plasters.

9. BANDERAS, D.; NARANJO., V.; RODRÍGUEZ., J. & ROJAS, J. 1997. Informe Prospección Preliminar y Detallada vidrio volcánico "Sagua de Tánamo". Prov. Holguín. Cálculo de Reservas realizado en Nov. 1997. Inédito. Inv. 4743, ONRM
10. BATISTA, R. 2007. Valoración del Potencial de Los Recursos Minerales para la Industria del Cemento en Cuba. Donis Pablo Cautín Correa (Tutor). Tesis de Maestría. Instituto de Geología y Paleontología. Universidad de Pinar del Río. 77 p.
11. BATISTA, R. 2009. El uso de las puzolanas naturales cubanas, una alternativa para el ahorro energetico y el cuidado del medio ambiente. Geociencias. La Habana, Cuba.
12. BATISTA, R. and COUTIN D.P. 2013. *Potencialidades de las puzolanas naturales y arcillas caoliniticas como aglomerantes en Cuba.* in *10mo Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia Y Materiales de Construcción..* Cayo Santa María
13. BLANCO, F. 2013. Generalidades del cemento pórtland ordinario Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo, Despacho: Laboratorio de Cementos.
14. CABRERA, J. and ROJAS M.F. 2001. *Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system.* Cement and Concrete Research, **31**
15. CABRERA, M. R. 2010. Valoración de las tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín para su utilización como puzolana natural en la construcción. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 40 p.
16. CALLEJA, J. 1974. Apología de los conglomerantes puzolánicos. Revista Cemento – Hormigón. (386): 3.

- 17.CSI, *Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> Performance "Getting the Numbers Right"*. 2010, World Business Council for Sustainable Development: [www.wbcscement.org](http://www.wbcscement.org). p. 42.
- 18.DE ARMAS, J. 2006: Reevaluación de las tobas vítreas del yacimiento Sagua de Tánamo como puzolanas naturales. Rolando Batista González (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 70 p.
- 19.FRAZAO, M. 2007. Concentración de fases zeolíticas de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. Alfredo Lázaro Coello Velásquez (Tutor). Tesis Doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 105 p
- 20.GUERRA, Y. 2015. Evaluación de los productos de calcinación de las tobas zeolitizadas del yacimiento caimanes como material puzolánico. Roger Samuel Almenares Reyes y Carlos Alberto Leyva Rodríguez (Tutores) Tesis de Maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 69 p.
- 21.HE, C., MAKOVICKY,E. y OSBAECK, B. 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin.*Applied Clay Science*,. 9(3): p. 165-187.
- 22.HE, C., MAKOVICKY,E. y OSBAECK,B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite.*Applied Clay Science*,. 10: p. 351-368.
- 23.HE, C., OSBAECK,B. y MAKOVICKY,E. 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, *Cement and Concrete Research* 25 1691– 1702
- 24.HELLER-KALLAI, L. *Handbook of clay science*. 2006: Elsevier Ltd.
- 25.HENDRIKS, C.A., et al. 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, in *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*.: Interlaken.
- 26.LÓPEZ P., L. M. 2006: Caracterización geológica de las materias primas mineras de los municipios Moa – Sagua de Tánamo para su empleo como

material de construcción. Carlos Leyva Rodríguez (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 87 p.

27. MARTIRENA, F. 2009. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínquer de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
28. MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., DÍAZ, A. A., LARA, R.C., OCA, J.M.D.M.D., ANDRÉS, L.M.V., MACHADO, Y.O., ROSSEN, J., ALVAREZ, B.F.M., BERRIEL, S.S., PÉREZ, R.B., BAYON, J.J. y RODRÍGUEZ, A.A.S. 2013. Activación de Arcillas de Bajo Grado para la Producción y Uso de Puzolanas como Sustitutos de clínquer en Sistemas Cementicios Ternarios clínquer-Metakaolín-Carbonato. *In: VILLAS, U. C. D. L.* (ed.). Santa Clara, Cuba.
29. MARTIRENA, J.F. 2003. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínquer de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Tesis en opción del grado de Doctor en Ciencias, in Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Construcciones., Universidad Central de Las Villas: Santa Clara.
30. MUXLANGA, R. J. 2009: Evaluación de las tobas vítreas del yacimiento Sagua de Tánamo para su utilización como árido y puzolana natural en la construcción. Roger Samuel Almenares Reyes (Tutor). Trabajo de Diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico 48 p
31. NC 178: 2002 Áridos. Análisis granulométrico.
32. NC 186: 2002 Arena. Peso específico absorción de agua Método de ensayo
33. NC 187: 2002 Árido grueso. Peso específico y absorción de agua Método de ensayo
34. NC 188: 2002 Áridos Gruesos. Abrasión. Método de ensayo

- 35.NC 189: 2002 Áridos Gruesos. Determinación de partículas planas y alargadas. Método de ensayo
- 36.NC 190: 2002 Áridos Gruesos. Determinación del Índice de triturabilidad. Método de ensayo
- 37.NC 200: 2002 Áridos Determinación del material más fino que el tamiz de 0,074 mm (No. 200)
- 38.NC TS 527 - 2007: Cemento hidráulico. Método de ensayo. Evaluación de las puzolanas.
- 39.NC/CTN22, NC 96: 2001 *Cemento con adición activa. Especificaciones*. 2011, Oficina Nacional de Normalización Impreso en Cuba.
- 40.Rosell, M. (2006). Zeolitas naturales cubanas. Reactividad puzolánica. Uso en adiciones para hormigones. Tesis Doctoral. Centro Técnico para el desarrollo de Materiales de Construcción. 123 p.
- 41.Rosell, M. (2007). Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. pp.1-9.
- 42.Rosell, M. y Gayoso, R. (2001). Utilización de la zeolita como material de construcción. Experiencia cubana. I Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Red CYTED XIII-C. 10 p. Rosell, M., Gayoso, R.
- 43.SABIR B.B., S.W., J. BAI, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 2001. 23: p. 441-454.
- 44.TREZZA, M. A; FERNÁNDEZ, L.I Y SCIAN, A.N. 2007: Molienda conjunta de toba calcinada con clínker de cemento pórtland, estudio de su acción puzolánica, Olavarría, Argentina, 4 – 7 Septiembre.
- 45.UNE-EN 1015-3: Determinación de la consistencia del mortero fresco por el método de sacudida.

46. UNE-EN 196-1:2005: Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
47. UNE-EN 196-3:1996: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
48. UNE-EN 196-5:2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos.
49. UNE-EN 197-1:2000. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
50. UNE-EN 197-1:2000: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
51. UNE-EN 933-1:1998: Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado.
52. UNE-EN 933-10:2001: Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 10: Evaluación de los finos. Granulometría de los fillers (tamizado en corriente de aire).
53. VALDEZ P. TAMEZ, K. TUSHAR, R. RIVERA VILLARREAL: "Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales- portlandita". Ciencia UANL, Vol. VII, nº2 (2004)

