



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

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE
ARCILLAS DEL SECTOR LA DELTA PARA SU
UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO
SUPLEMENTARIO**

Tesis en Opción al Título de Máster en Metalurgia

Lisandra Poll Legrá

**Moa
2016**



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

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE ARCILLAS DEL SECTOR LA DELTA PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO

Tesis en Opción al Título de Máster en Metalurgia

Autor: Lisandra Poll Legrá

Firma: _____

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

Firma: _____

Prof. Aux. Adrián Alujas Díaz, Dr. C.

Firma: _____

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

Firma: _____

**Moa
2016**

DEDICATORIA

A mi niña Nelvis Melany Fabré Poll, a mis padres Gladis Legra Amaro y Israel Poll Sánchez por su educación, amor y comprensión; además por siempre creer en mí.

A mi esposo Sandy Fabré Fonseca.

A todos los que creyeron y confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados del presente trabajo han sido fruto del esfuerzo conjunto dedicación y la colaboración de varias personas. Por esta razón es necesario agradecer a quienes de alguna manera contribuyeron al feliz término de la misma y a quienes estuvieron presentes en estos arduos años de estudio.

- *Especial agradecimiento a mi madre Gladis Legra Amaro y mi padre Israel Poll Sánchez por sus esfuerzos y apoyo en todo momento y por la simple razón de darme la vida.*
- *A mis tutores el MSc. Roger Samuel Almenares Reyes, Dr. C Carlos Leyva Rodríguez y Dr. C Adrián Alujas Díaz por transmitirme sus conocimientos.*
- *A a mi esposo Sandy Fabré Fonseca, por su dedicación, apoyo y comprensión.*
- *Agradezco a la Revolución Cubana, y a su líder indiscutible Fidel Castro Ruz por darme la oportunidad de formarme como un profesional competente.*
- *Al claustro de profesores del Departamento de Metalurgia – Química del ISMM por su entrega y dedicación en cada una de las materias impartidas en el transcurso de todos estos años, en especial al MSc. Evangelia García Peña por sus consejos y su incondicional apoyo brindado.*
- *A todos mis amigos y compañeros, gracias por su apoyo, comprensión y su ayuda en los momentos precisos.*
- *Mis más profundos agradecimientos a todas esas personas que me quieren bien.*

A Todos, MUCHAS GRACIAS.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el carácter puzolánico de las arcillas del sector La Delta como fuente de material cementicio suplementario para su utilización en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer. Se caracterizó desde el punto de vista químico y mineralógico a través de técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo el material arcilloso natural y el producto calcinado mediante el análisis del tamaño de partículas. La evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación de la resistencia a la compresión en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada y solubilidad alcalina a través de la determinación de aluminio, silicio y hierro por espectrometría de absorción atómica en el material arcilloso natural. Los componentes químicos principales identificados fueron, dióxido de silicio, aluminio y hierro, los cuales están asociados a las fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, cuarzo, goethita y gibbsita). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico, al obtenerse para todos los casos valores superiores al 75% de los mostrados por el cemento de referencia. Los mejores valores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 850 °C. El comportamiento físico mecánico de los morteros de cemento de base clínquer – arcilla calcinada - caliza – yeso, es similar al cemento PP-35. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso del sector La Delta posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario en la obtención de cemento de alto volumen de sustitución de clínquer.

ABSTRACT

In the present work, the pozzolanic character of clays of La Delta sector as source of supplementary cementitious material was assessed for its use in the cement formulation with high volumes of clinker substitution. Chemical and mineralogical composition point of view was characterized through techniques of X-ray fluorescence, X-rays diffraction, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy of the natural clayey material and the calcined product by means of particles size analysis. Assessing of the pozzolanic reactivity from the determination of the compressive strength in Portland cement– calcined clay system and alkaline solubility through the determination of aluminum, silicon and iron by atomic absorption spectrometry of in the original clay and calcined clays. Silicon, aluminum and iron dioxide, were identified as main chemical components, associate to the present mineral phases in the clayey material (kaolinite, quartz, goethite and gibbsite). Calcined clays under the different temperatures from calcination behaves as pozzolanic material; in all cases, values higher to 75 % were obtained. At calcination temperature of 850 °C, the best values were obtained. Compressive strength of base clinker – calcined clay - limestone – gypsum cement, is similar to PP-35 cement. Analysis concluding clayey material of La Delta sector has potentialities for its use as supplementary cementitious material in the cement production with high clinker substitution volume.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	7
1.1 Producción de cemento Pórtland. Generalidades	7
1.1.1 Producción de cemento en Cuba.Contexto actual	8
1.2 Materiales Cementicios Suplementarios. Generalidades	11
1.2.1 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland	14
1.3 Hidratación del cemento Portland y reacción puzolánica	16
1.3.1 Reactividad puzolánica en sistemas de arcilla calcinadas. Técnicas de evaluación	19
1.5 Arcillas activadas térmicamente como MCS	21
1.5.1 Arcillas. Generalidades.....	21
1.5.2 Activación térmica de arcillas	25
1.6 Empleo de las arcillas calcinadas como MCS en el contexto cubano	27
1.6.1 Disponibilidad de arcillas para la obtención de materiales puzolánicos.	27
1.6.2 Empleo de arcillas calcinadas en cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer.....	29
Conclusiones del capítulo	32
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
2.1 Selección y muestreo de la materia prima	34
2.2 Muestreo de la materia prima.....	36
2.4 Procesamiento y caracterización de la materia prima	36
2.4.1 Procesamiento de la materia prima.....	36
2.4.2 Diseño de experimento	38
2.4.3 Caracterización de la arcilla natural y calcinada. Técnicas y métodos	39
2.5 Determinación de la actividad puzolánica	40
2.5.1 Evaluación química de la actividad puzolánica	40
2.5.2 Reactividad puzolánica en morteros CPO- puzolana.	42

2.5.3 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica.....	43
2.5.3 Procedimientos y ensayos para determinar la resistencia a la compresión	45
2.6 Cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer	46
2.6.1 Preparación de las materias primas	46
2.6.2 Preparación de los cementos base clínquer-puzolana-caliza-yeso	48
2.6.3 Conformación de los morteros de cemento.....	49
Conclusiones del capítulo	50
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	52
3.1 Caracterización de los materiales arcillosos naturales.....	52
3.1.1 Caracterización química	52
3.1.2 Caracterización mineralógica y estructural.....	54
3.2 Caracterización del material arcilloso calcinado.....	56
3.2.1 Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada.....	56
3.2 Evaluación de la actividad puzolánica.....	58
3.2.1 Aluminio, silicio e hierro solubles en álcali	58
3.2.2 Resistencia a la compresión del material calcinado	60
3.3 Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes de base clínquer – arcilla calcinada– caliza.....	62
3.4 Potencialidades de utilización de las arcillas calcinadas como fuente de material puzolánico en Cuba.....	63
Conclusiones del capítulo	66
CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El cemento se mantendrá como un material necesario para satisfacer las necesidades de vivienda global con infraestructura moderna (Tironi, 2013), sin embargo la industria del cemento se enfrenta a desafíos cada vez mayores en todo el mundo debido a que es uno de los principales responsables de la contaminación ambiental del planeta (Hendriks *et al.*, 1998). Alrededor de una tonelada de CO₂ es emitida por cada tonelada de cemento fabricado. Los grandes volúmenes de cemento y concreto producidos son responsables del 5 a 8 % de las emisiones de CO₂ generadas en el planeta (Müller and Harnisch, 2008; CSI, 2010).

En el 2014 se produjeron alrededor de 4 millones de toneladas de cemento (Cembureau, 2014) y se pronostica que para el 2050 la demanda de este aglomerante supere las 5000 millones de toneladas (IEA-WBCSD, 2009), lo cual contribuiría a un incremento de las emisiones de CO₂ con respecto a los valores actuales de producción. Por otra parte, la producción de cemento es catalogada como una industria energéticamente alta consumidora de energía, lo que representa alrededor del 6 % de la energía total en el sector industrial (Taylor *et al.*, 2006; AEI, 2013).

Por lo tanto, existe una creciente presión para mejorar su sostenibilidad (Scrivener, 2007), lo que está relacionado con la conservación de los recursos minerales y energéticos, así como la reducción de emisiones de CO₂ (Schneider *et al.*, 2011).

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

tiempo, la utilización de materiales cementicios suplementarios, favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert *et al.*, 2009, 2010).

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

Los subproductos industriales como las cenizas volantes, las escorias de altos hornos y el humo de sílice son los MCS más utilizados pero no siempre están disponibles. Por tales razones es necesario la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos (Alujas, 2010b). Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por estar ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre y su facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer (Murray, 2000; Souza and Dal Molin, 2005).

Recientemente, diferentes investigaciones a escala de laboratorio y a escala de prueba piloto, han demostrado el potencial de la arcilla caolinítica del yacimiento Pontezuela, ubicado en la provincia de Camagüey, para la obtención de puzolanas altamente reactivas, capaces de ser utilizadas en la formulación de cemento con altos volúmenes de sustitución de clínquer (Vizcaino, 2014).

La introducción de la arcilla calcinada como MCS en producción de cemento de alto volumen de sustitución de clínquer en Cuba amplía el camino hacia nuevas fuentes de materiales puzolánicos del tipo arcilloso (Vizcaino, 2014), capaces de mantener e incluso superar las propiedades del cemento Portland con solo un contenido de caolinita de 40 % (Fernández, 2009; Alujas, 2010b; Castillo, 2010). Sin embargo, las

reservas estimadas para este tipo de recursos minerales no han sido calculadas de manera apropiada por parte de la Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM), pues hasta el momento no se han emprendido estudios de este tipo, dado el escaso interés que existía hacia este tipo de yacimientos por parte de la industria del cemento (Vizcaino, 2014). Por lo tanto, se desconoce si otros yacimientos de arcillas caoliníticas de baja pureza en el país presentan características que les permita ser utilizados igualmente como fuente de materia prima para la obtención de puzolanas de alta reactividad y de esta forma poder contribuir de forma preliminar a elevar la disponibilidad de estos materiales arcillosos.

En Cuba se identifican varios depósitos de arcillas caoliníticas con diferentes grado de pureza. La mayor cantidad de depósitos que contienen caolín se encuentran en el occidente del país, particularmente en la Isla de la Juventud y Pinar del Río; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila, Sancti Spíritus y más al oriente, Camagüey, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de forma diseminada (IGP, 2010). De los depósitos que posee la provincia de Holguín los más importantes para el estudio como material puzolánico, son los presentes en el municipio de Moa, tanto por su origen como por su composición (Pons and Leyva, 1996; Pons *et al.*, 1997; Njila *et al.*, 2010a; b).

De acuerdo a la valoración de disponibilidad y la posibilidad de utilizar las arcillas caoliníticas de baja pureza como fuente de materiales cementicios suplementarios en el desarrollo de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer, en la presente tesis se formula como **problema científico de la investigación**:

¿Es posible obtener un material puzolánico de alta reactividad para su utilización en la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer de base clínquer – arcilla calcinada – caliza – yeso con materiales arcillosos del sector La Delta?

El **objeto de estudio** se centra en los productos de calcinación de las arcillas caoliníticas de baja pureza del sector La Delta.

Y el **campo de acción** se enmarca en la reactividad de los productos de calcinación obtenidos a partir de las arcillas caoliníticas de baja pureza del sector La Delta.

Objetivo General: Evaluar el carácter puzolánico de las arcillas del sector La Delta como fuente de material cementicio suplementario para su utilización en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer.

Hipótesis: si se caracteriza desde el punto de vista químico y mineralógico el material arcilloso del sector la Delta y se determina su actividad puzolánica a partir de los ensayos de resistencia a la compresión y solubilidad alcalina, es posible entonces, determinar el carácter puzolánico de los productos de calcinación para su empleo como material cementicio suplementario en la formulación de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer.

Objetivos específicos:

1. Caracterizar desde el punto de vista químico, estructural y mineralógico del material arcilloso natural, y morfológico del material calcinado.
2. Evaluar la reactividad puzolánica a partir de la determinación de la resistencia mecánica y la solubilidad de aluminio y silicio en álcalis.
3. Evaluar el comportamiento de la resistencia mecánica de cementos con altos volúmenes de sustitución del clínquer donde se emplea como puzolana la arcilla calcinada del sector La Delta.

Tareas de la investigación

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con el empleo de arcillas calcinadas como fuente de material cementicio suplementario. Aglomerantes ternarios.
- Selección, toma y preparación de la materia prima.
- Caracterización de los materiales arcillosos
- Obtención a escala de laboratorio de materiales puzolánicos a partir de la activación térmica de la arcilla del sector La Delta a 650, 750 y 850°C.
- Molienda de los productos calcinados y caracterización granulométrica de los materiales arcillosos calcinados.

- Evaluación de la reactividad puzolánica de los productos obtenidos bajo diferentes condiciones de calcinación, a partir del análisis de la solubilidad de aluminio y silicio en álcalis y las propiedades físico-mecánicas.
- Preparación de aglomerantes de base clínker – caliza – arcilla calcinada – yeso con la siguiente proporción: 49 % de clínquer, 30 % de arcillas calcinadas, 15 % de caliza, 6 % de yeso.
- Determinación de las propiedades físico – mecánicas de los aglomerantes elaborados a partir de los productos de la calcinación del material arcilloso del sector la Delta.

1.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

1.1 Producción de cemento Pórtland. Generalidades

El cemento Portland (CP) fue descubierto como material cementante y patentado en el año 1824 por Joseph Aspdin (Martirena, 2003). Su producción es responsable de aproximadamente el 7 % de las emisiones de CO₂ a nivel mundial y del 5 % del consumo de energía en el sector industrial (Macphee *et al.*, 2010), que sin dudas, constituye una consecuencia negativa para el medio ambiente.

Durante los próximos 50 años, se prevé que el CP permanezca como el material de construcción más usado en el mundo (Aitcin, 2000). Razón que radica en que este producto es el principal constituyente del hormigón, sustancia más consumida a nivel mundial después de agua (States, 2015). La producción de cemento en la actualidad está asociada al creciente consumo demandado por el aumento de la población mundial y el desarrollo de las llamadas economías emergentes, que necesitan construir la infraestructura de base para la industrialización y urbanización en sus países, encabezadas por China, India, y Brasil. En el 2014 se produjeron más de 4,3 millones de toneladas, con un crecimiento del 6,7 % con respecto al 2013 (Cembureau, 2014).

Las predicciones para el 2050 de la World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) (IEA-WBCSD, 2009) indican que en un escenario de alta demanda el incremento de la producción alcanzará los 4400 millones de toneladas de cemento, otros pronósticos sitúan la demanda por encima de los 5000 millones (Vizcaino, 2014).

El constante incremento de la producción de cemento elevará los niveles de emisiones de CO₂, si se mantienen las condiciones de producción actuales. La

reducción de los consumos de clínquer para la producción de diversos y nuevos tipos de cemento se ha convertido en una temática de gran interés por parte de productores e investigadores (Vizcaino, 2014).

En la elaboración del CP, la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂, más del 50 % del CO₂ liberado se debe a la descomposición de la caliza durante su proceso de fabricación (CSI, 2010). Varios han sido los estudios con el fin de crear tecnologías más efectivas para la reducción de las emisiones de CO₂, a partir de la sustitución del clínquer por puzolanas que trabajen como un material cementicio suplementario, manteniendo y en ocasiones mejorando, las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los hormigones (Massazza, 1993; Macphee *et al.*, 2010; VanderWerf, 2012). Teniendo en cuenta las ventajas y disponibilidad de diferentes materias primas para la obtención de puzolanas, se prevé un escenario donde los materiales puzolánicos comenzarán a ser explotados con más intensidad, garantizando un futuro de producciones cada vez más económicas y ecológicas (Alujas, 2010a).

El uso de materiales alternativos se ha desarrollado como la alternativa más viable con vistas a cumplir con los estándares de eficiencia energética y económica, así como sostenibilidad ambiental (Castillo *et al.*, 2010b).

1.1.1 Producción de cemento en Cuba.Contexto actual

El 7 de julio de 1895 se inauguró en La Habana la primera fábrica de cemento gris tipo Portland de Iberoamérica, con una capacidad de 6 mil t/año, por vía seca. Se comercializaba con la marca “Cuba”, dejó de fabricar en el año 1910. Entre los años 1900-1901 comienza a producir otra fábrica con el nombre de “Almendares” la cual fabricó cemento Portland por vía seca y tenía una capacidad de 50 mil t/año que terminó su producción en 1921. Se comercializaba mediante la marca comercial “Volcán” (Batista, 2007).

Luego de estas plantas fueron surgiendo nuevas fábricas de producción del aglomerante, a continuación se hace un resumen de cada planta de acuerdo a los datos reportados por de las Cuevas Toraya, 1993, 2001; Batista *et al.*, 2009

La fábrica de cemento “René Arcay” del Mariel que inició su producción el 15 de mayo de 1918 con tecnología por vía húmeda y una capacidad de 68,5 mil t/año. En la actualidad la fábrica cuenta con 2 líneas de producción por vía seca.

En 1919 comienza su producción la fábrica de cemento “Mártires de Artemisa” en Artemisa por vía húmeda. En la actualidad esta fábrica de cemento esta descapitalizada, el estado técnico no le permite producir clínquer y se dedica a la molienda de clínquer de otras fábricas para producir cemento Portland y Pórtland Puzolánico.

En 1980 comienza a producir cemento Portland por proceso seco con una capacidad de 1,65 millones t/año la fábrica de cementos “Carlos Marx” de Cienfuegos. En el 2005 la fábrica es recapitalizada y entra a operar como empresa Mixta (Cementos Cienfuegos S.A.), que actualmente posee dos líneas de producción por proceso seco, considerada la de mayor producción y más eficiente de Cuba.

En 1971 la fábrica de cemento de Siguaney en Sancti Spíritus, comienza a producir por proceso húmedo con una capacidad de 670 mil t/año. Actualmente posee tres líneas de producción, dos de ellas de cemento gris y una de cemento blanco. Es una de las dos plantas de tecnología húmeda que funciona actualmente.

La fábrica de cemento “26 de Julio” de Nuevitas comienza a producir en 1968 con una tecnología antigua de la RDA por vía húmeda. Cuenta con dos líneas de producción que actualmente se mantienen en operación, pero con baja eficiencia de los procesos de calcinación, lo que la convierte en largos períodos en el año como moledora de clínquer de otras fábricas.

En 1956 comienza su producción la fábrica de cemento “José Mercerón” de Santiago de Cuba, con la marca “Titán” y una capacidad de 350 mil t/año. Actualmente solo se considera para la molienda de clínquer, pues está en mal estado técnico, por lo que se está valorando la construcción de una nueva fábrica por vía seca y una capacidad de más de dos millones de toneladas anuales.

Actualmente el país cuenta con seis plantas de cemento (Figura 1), con una capacidad disponible de aproximadamente 2869 millones de toneladas de clínquer por año (Guerra González, 2015), según datos suministrados por la Dirección técnica del Grupo Empresarial de Cemento en Cuba (GECEM). Del total de fábricas en operación, 2/3 poseen tecnología de producción mediante proceso húmedo. Debido a la alta ineficiencia de estas fábricas, el 71 % del clínquer de cemento gris se produce en las fábricas con proceso seco (en las provincias de Artemisa y Cienfuegos), mientras que el resto son explotadas en mayor medida como plantas de molienda (Batista *et al.*, 2009).

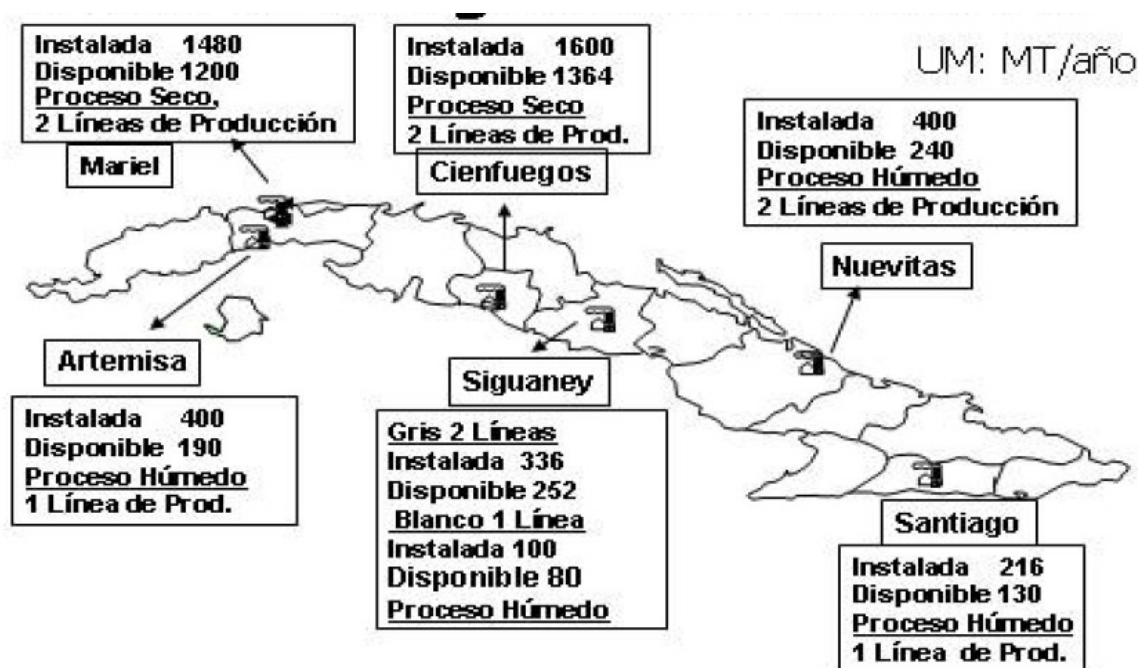


Figura.1 Fábricas de cemento en operación en Cuba y tipos de procesos tecnológicos de producción. Fuente: (Batista *et al.*, 2009)

El incremento de la producción de cemento que se pronostica para los próximos años en Cuba, necesita medidas para disminuir su negativo impacto ambiental, mantener una producción racional y garantizar los niveles de producción exigidos. Dentro de la vía más acertada para lograr esta empresa, es la sustitución de clínquer por materiales cementicios suplementarios.

1.2 Materiales Cementicios Suplementarios. Generalidades

Los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) se definen como materiales que contribuyen a las propiedades físico-químicas del hormigón endurecido. Se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes y aglomerantes puzolánicos (Snellings, 2011). Las puzolanas son materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismo poseen poco o ningún valor cementicio pero que finamente molido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el Ca(OH)_2 a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes (ACI, 2000). Las puzolanas pueden ser de origen natural o artificial (Massazza, 1993) como se puede observar en la figura 1.2. De acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM C 618-03 del 2003 (ASTM, 2003) para puzolanas naturales o artificiales y su empleo en hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 expresados como por ciento en masa, sea superior al 70 %. Las características estructurales y morfológicas también influyen en el potencial carácter puzolánico. La presencia de fases aluminosilíceas con un alto grado de desorden estructural (criterio estructural) y con una elevada superficie específica (criterio morfológico), son características que, actuando de manera combinada, determinan de forma directa la capacidad de reacción puzolánica de un material dado (Alujas, 2010a).

La mayor parte de los materiales empleados como sustitutos de clínquer a escala industrial lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias granuladas de alto horno (subproducto de la producción de hierro) y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Ramezianpour, 2014). No obstante debe destacarse que a largo plazo la existencia de subproductos no satisface la creciente demanda de materiales cementicios suplementarios que estará asociada al aumento en la producción de cemento en los próximos años (Lothenbach *et al.*, 2011). Sin embargo, existen abundantes reservas de materiales

puzolánicos que permanecen prácticamente inexploradas, como se muestra en la figura 1.1.

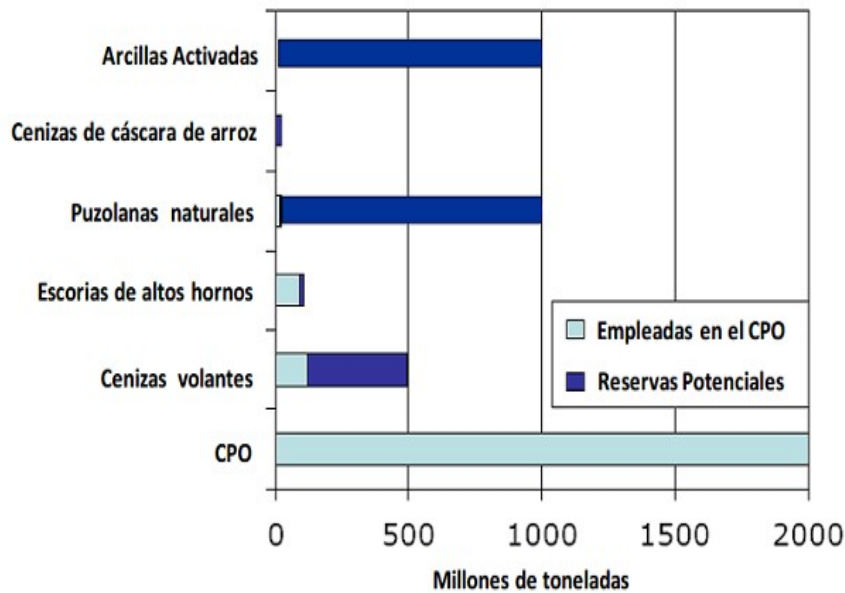


Figura 1.1 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del cemento Pórtland. Fuente: (Scrivener, 2007)

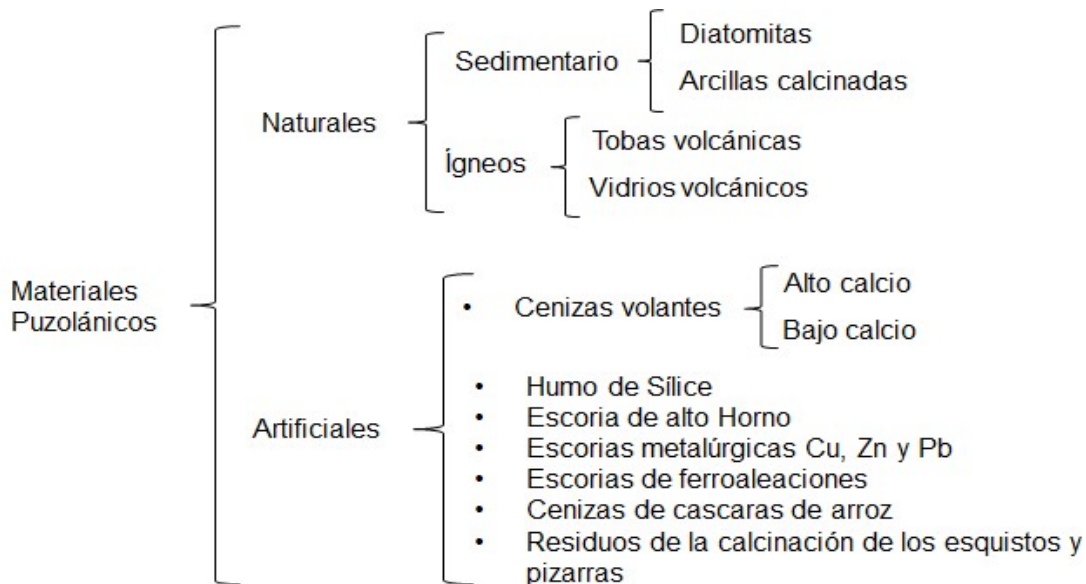


Figura 1.2 Clasificación de las puzolanas. Fuente: (Guerra González, 2015)

Los dos grandes grupos de materiales puzolánicos se describen a continuación:

Puzolanas Naturales: Son productos minerales con características composicionales (sílico-aluminosos), estructurales (estructura imperfecta o amorfa) y texturales (grano fino) que los hacen aptos para su uso como aditivos activos en la industria del cemento ya sea de forma natural o alteradas (activación química mecánica o térmica), entre éstas están: Las acumulaciones de cenizas generadas durante las erupciones volcánicas explosivas, que por su alto contenido de materiales vítreos son propensas a sufrir reacciones como las requeridas para las puzolanas. Más tarde por procesos geológicos de enterramiento estas cenizas se convierten en tobas, las cuales son rocas volcánicas bastante porosas, característica que les confiere una gran superficie interna, lo que favorece su reactividad, entonces, como puzolana sirve tanto el sedimento como la roca.

Cuando se habla de rocas y materiales volcánicos, hay que considerar dos factores controladores de la actividad puzolánica; por una parte, la composición química del magma originario que determina la de los productos, y por otra, la constitución y textura de los minerales de dichas rocas, las cuales dependen de la velocidad de enfriamiento y de los procesos de meteorización que los hallan afectado. En las rocas volcánicas son especialmente interesantes las rocas ácidas (ricas en cuarzo y feldespato).

Puzolanas Artificiales: Son materiales que deben su condición puzolánica a un tratamiento térmico adecuado. Dentro de esta denominación se incluyen los subproductos de determinadas operaciones industriales; tales como, residuos de bauxita, polvos de chimeneas de altos hornos, cenizas volantes, etc. Las de mayor uso en la actualidad, en el mundo, son las cenizas volantes en función de las ventajas económicas y técnicas que ofrecen, ya que es un material residual y los cementos aumentan sus propiedades y disminuyen el calor de hidratación por sus excelentes propiedades puzolánicas.

Mineralógicamente las cenizas volantes se componen de:

- Sílico-aluminatos vítreos

- Compuestos cristalinos de hierro, sodio, potasio y magnesio entre otros
- Carbón no quemado

La reactividad de las cenizas volantes como puzolanas depende del tipo y origen del carbón, composición química y mineralógica de éste, del contenido de la fase vítrea después de quemado y de la granulometría principalmente.

1.2.1 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Pórtland

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

- Reemplazan una buena porción del cemento Pórtland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clínquer y más económica de moler.
- Reduce el calor generado durante la hidratación, la cual es una reacción exotérmica.
- Evita el agrietamiento del concreto por la acción expansiva de la cal al hidratarse y compresiva al secarse.
- Rebajan en cierto porcentaje los aluminatos que son inestables en medios sulfatados y absorben álcalis, los cuales normalmente entran a reaccionar de manera perjudicial con los agregados del concreto.
- Aligera las mezclas, debido a la disminución de su densidad. A partir del análisis de los efectos que las puzolanas provocan sobre el cemento se puede utilizar en:
 - Morteros de albañilería (colocación de ladrillos, bloques, entre otros).
 - Estabilización de suelo en bloques prensados.

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

El resultado del remplazo parcial de un por ciento de clínquer por un material puzolánico puede ser descrito como la combinación lineal de varios efectos físicos y químicos (Zhang *et al.*, 2000; Paya *et al.*, 2001). Uno de los efectos físicos que ocurren producto de la adición de una puzolana al CP, es el aumento de la compacidad por efecto filler y la nucleación heterogénea por el aporte de las puzolanas de una superficie adicional que favorece la nucleación y crecimiento a edades tempranas de los productos de hidratación del CP. Estos efectos no dependen de la reactividad química de la adición mineral, sino de la cantidad de superficie disponible y del por ciento de sustitución. Otro efecto muy importante, es el de dilución, debido al cual se produce un mayor espacio para la formación y crecimiento de las fases hidratadas, lo que favorece la reacción de hidratación (Cyr *et al.*, 2006) El efecto químico fundamental está dado por la reactividad puzolánica de la adición mineral. Las puzolanas pueden reaccionar con parte del Ca(OH)_2 , también denominado portlandita (CH), presente en la pasta hidratada, densificando la microestructura de la pasta y refinando la estructura de poros, con la disminución de la permeabilidad y el aumento de la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, como la CH presente en la pasta es susceptible a formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos como los sulfatos, su reducción favorece la resistencia al ataque químico (Frías *et al.*, 2000; Kadri El-H. Ezzjane, Siddique R., De Schutter G., 2008).

Para el caso de sistemas con altos volúmenes de sustitución por puzolanas muy reactivas también pueden manifestarse fenómenos asociados al agotamiento de la CH, con la consiguiente desestabilización de las fases hidratadas ricas en Ca y, para el caso de hormigones reforzados, la desestabilización de la capa pasiva que protege al acero como consecuencia de la disminución del pH (Martirena, 2003).

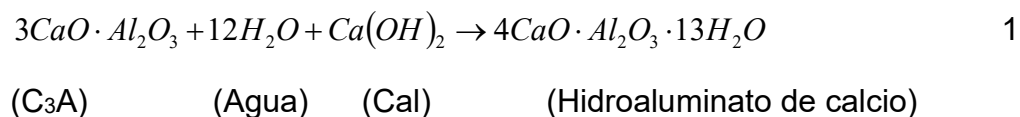
Puede afirmarse que con la sustitución del CP por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad, sin embargo las

principales desventajas reportadas para el empleo de puzolanas son las bajas resistencias mecánicas alcanzadas a edades tempranas y la necesidad del empleo de superplastificantes o de relaciones agua/aglomerante mayores que para la pasta que contiene solo CP, si se quiere mantener una laborabilidad constante de la mezcla (Castillo *et al.*, 2010b). Los resultados de varias investigaciones mostraron que las arcillas calcinadas superan las resistencias mecánicas a edades tempranas comparadas con los materiales de origen natural donde el silicio es la fase principal reactiva (Fernández, 2009; Alujas, 2010a; Castillo, 2010; González Verdecia, 2015).

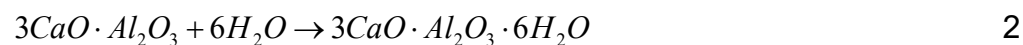
1.3 Hidratación del cemento Portland y reacción puzolánica

Luego de mezclarse el cemento con el agua utilizada para el amasado, ocurren una serie de fenómenos asociados a los procesos de hidratación, los más importantes, sin dudas, son el fraguado y el endurecimiento, ocurriendo diversas reacciones de modo más o menos independiente, aunque unas se desarrollen más rápido que otras. A continuación se muestra una secuencia de reacciones que demuestran el comportamiento de las fases cementicias al hidratarse según lo reportado por (Betancourt, 2010).

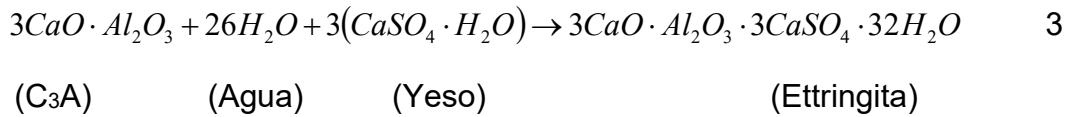
Entre las fases que reaccionan más rápido están el aluminato tricálcico (C₃A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente



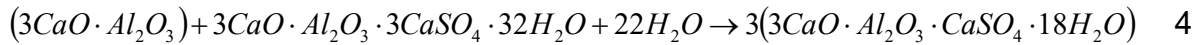
La forma metaestable del hidroaluminato cristaliza como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua.



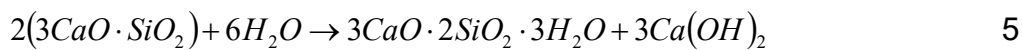
Para retardar el fraguado del cemento, durante la molturación del clínquer se agrega una pequeña proporción de yeso natural (de 3 – 5 % de la masa del cemento). El yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita)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



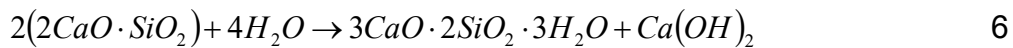
La ettringita es la que condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasarse el cemento con el agua reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces el monosulfato cálcico.



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

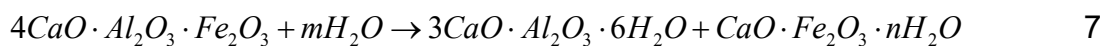


(Alita) (Agua) (tobermorita) (portlandita)



(Belita) (Agua) (tobermorita) (portlandita)

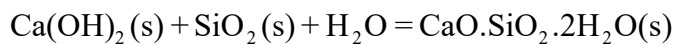
En ambos casos se puede apreciar la formación de dos compuestos básicos, la tobermorita y la portlandita. El primero de ellos constituye la fase más importante de los productos de hidratación del CPO, y es precisamente el mineral que aporta las buenas propiedades mecánicas y químicas que posee el cemento.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



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

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

Cuando al sistema cementicio se le añade puzolanas, las reacciones de hidratación se hacen más complejas, pues los aluminosilicatos de la puzolana reaccionan con el hidróxido de calcio producto de la hidratación del cemento para formar productos cementantes. La reacción principal que tiene lugar en estos sistemas, en los cuales las fases de sílice reactiva juegan el papel fundamental, es la que se describe en la reacción (I), donde se obtiene como producto el hidróxido de calcio hidratado, también comúnmente formulado en esta rama con las siglas C-S-H:



8

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

En la figura 1.3 se plantean las ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín, donde el aluminio es la principal fase activa, esta secuencia es de forma idealizada pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución, impiden asignarles una estequiometría fija. Es importante resaltar también el carácter exotérmico de estas reacciones y por tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del CPO y el calor generado (Alujas, 2010a).

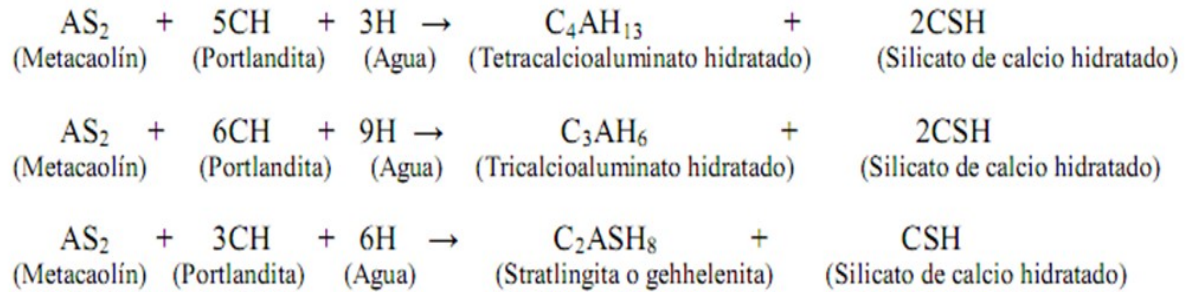


Figura 1.3 Ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín. Fuente: (Alujas, 2010a)

En esencia, cuando se está en presencia de arcillas calcinadas o metacaolín la actividad puzolánica está directamente relacionada con las fases de alúmina activa.

La actividad puzolánica no se ha podido comprender con claridad debido a la estructura heterogénea de las puzolanas y a la compleja naturaleza de la hidratación (Erdogdu, 1996), no obstante, los principales factores que intervienen en su actividad son área superficial, composición química y mineralógica (Erdogan, 2002).

1.3.1 Reactividad puzolánica en sistemas de arcilla calcinadas. Técnicas de evaluación

La reactividad puzolánica de materiales provenientes de la activación térmica de las arcillas, dependen casi en su totalidad del tamaño de la partícula, el área de superficie específica y la mineralogía de las fases arcillosas. Se han empleado diferentes métodos para la medición de la reactividad de las puzolanas, clasificándolos como métodos directos e indirectos. Los métodos indirectos son aquellas técnicas que detectan los cambios de volumen y de porosidad del material así como la solubilidad de las puzolanas relacionadas con la cuantificación de los productos de hidratación, por ello la conductimetría, sorptividad, pruebas mecánicas, entre otras han sido las principales técnicas utilizadas para estos estudios. A diferencia de estos métodos, los directos están relacionados con el consumo de portlandita, entre ellas la técnica de termogravimetría, análisis de difracción de rayos X y análisis de calorimetría isotérmica. En dependencia de las propiedades a evaluar o de los tiempos de ensayo requeridos, pueden ser empleados sistemas CPO-

Puzolana, o Ca(OH)_2 -Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones (Pane and Hansen, 2005; Alujas, 2012; Guerra, 2013).

De gran importancia son los ensayos de resistencia mecánica, pues los datos que brindan están relacionados con las características del material y muestran cómo influyen las puzolanas como material cementicio suplementario en la práctica. Sin embargo por la poca información que ofrecen estos métodos, no pueden ser utilizados como la única manera de evaluar la reactividad puzolánica, motivo por el cual modernas técnicas de caracterización han ido ganando importancia en el estudio de las reacciones puzolánicas (Paya *et al.*, 2001; Rojas and Cabrera, 2001)

La ensayos de consumo de Ca^{2+} en solución de Ca(OH)_2 por espectroscopia de absorción atómica se define como un método analítico basado en la absorción de energía radiante por átomos no combinados químicamente (átomos neutros) del elemento que se analiza, y en la correlación cuantitativa entre esta absorción y la concentración de los iones originalmente presentes en la disolución de la muestra en cuestión. El empleo de esta técnica ha sido reportado para la caracterización de soluciones de poros en el cemento, y en diferentes ensayos para monitorear reacciones de hidratación, incluyendo ensayos de reactividad puzolánica (Ramachandran, 2001).

También ha cobrado mucha importancia en los estudios de la hidratación del CPO, la calorimetría isotérmica. Esta es una técnica de análisis térmico que se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico, aprovechando el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CPO y de las reacciones puzolánicas (Pane and Hansen, 2005). De esta forma, la cantidad de calor total acumulado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema. La velocidad o flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación (Sha and Pereira, 2001).

Otros métodos como conductividad y contracción química también son muy empleadas para la evaluación de la reactividad puzolánica, y a pesar de cada uno

ofrezcan información sobre el potencial carácter de las puzolanas, la intensa búsqueda por explorar en otras técnicas, parece ser incansable (Guerra, 2013). El espectro de imágenes de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) constituye una huella digital para cada mineral. Ofrece información acerca de la estructura molecular a partir de los modos de vibración de los enlaces, teniendo en cuenta las características de los grupos de minerales a los que pertenece, la regularidad dentro de la estructura y la presencia de impurezas cristalinas y no cristalinas. Esta técnica fundamentalmente ha sido estudiada en arcillas puras y los intentos por tratar de monitorear el proceso de deshidroxilación han demostrado que a temperaturas cerca de los 500 °C la intensidad de las bandas OH⁻ desaparecen, sin llegar a alcanzar el sistema la completa deshidroxilación y por tanto la máxima reactividad puzolánica (Frost and Vassallo, 1996)

Los estudios por microscopía electrónica de barrido (MEB) son muy útiles para identificar y evaluar la estructura de los hidratos formados en las pastas de CPO y de CPO con adiciones puzolánicas (Andersen *et al.*, 2003; Nayak and Singh, 2007). Los recientes avances reportados por Scrivener (Scrivener, 2004) en el estudio de la microestructura de pastas y morteros mediante MEB en su modo de electrones de retrodispersión permiten no solo la identificación y descripción de los productos de hidratación, sino también su cuantificación, haciendo uso de modernos software para el análisis y procesamiento estadísticos de las imágenes.

Son varias las técnicas para evaluar la reactividad puzolánica, la mayoría basadas en la medición, durante un intervalo de tiempo, de distintas propiedades físicas o químicas relacionadas directamente con la reacción puzolánica. Por ello el uso combinado de estas técnicas daría una información más completa del fenómeno de actividad puzolánica.

1.5 Arcillas activadas térmicamente como MCS

1.5.1 Arcillas. Generalidades

En 1995 la AIPEA (Asociación Internacional Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) definieron el término "arcilla" como un material "natural" compuesto

fundamentalmente por “mineral de grano fino”, el cual es generalmente “plástico” con apropiada cantidad de agua, que se endurece cuando se seca al aire o se calcina. Generalmente, la arcilla está constituida por “filosilicatos” pero puede contener otros materiales que imparten plasticidad y que endurecen con el secado. Las arcillas son, por definición, sólidos de granos finos y muchas de sus aplicaciones derivan de ello. Son “filosilicatos” porque los iones de su estructura están arreglados en series de planos paralelos, los cuales están fuertemente unidos en forma de láminas.

Los minerales arcillosos pueden definirse como aluminosilicatos hidratados con cantidades variables de metales alcalinos, alcalinotérreos y otros cationes. Sus propiedades físico-químicas derivan de su composición y de su particular estructura interna en forma de capas. Los minerales arcillosos son usualmente de grano fino, con un tamaño estándar de la partícula de 2 a 4 μm (Ruan and Ward, 2002; Bergaya and Lagaly, 2006). Los minerales arcillosos pertenecen al grupo de los filosilicatos. Dentro de estos se destacan el grupo de la caolinita, la illita y las esmectitas, además de los minerales arcillosos de capas mixtas interestratificadas. El criterio esencial para distinguir entre los diferentes minerales de arcilla es la estructura de la red cristalina.

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros como se observa en la figura 1.4.

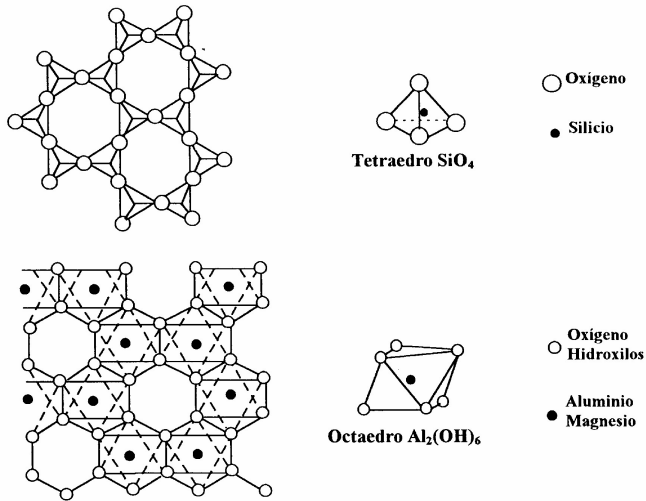


Figura 1.4. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

El Comité Internacional para Estudios de arcillas (CIPEA), recomienda las siguientes divisiones y subdivisiones para los minerales de arcillas cristalinas:

a) Silicatos laminares:

con empaquetamiento 1:1;

con empaquetamiento 2:1

con empaquetamiento 2:2

b) Silicatos fibrosos:

sepiolita

paligorskita

Los silicatos laminares (filosilicatos) se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos como se muestra en la tabla 1. Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 1. Clasificación de los minerales de arcilla según el tipo de empaquetamiento.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T : O 1:1		Caolinita		Antigorita	
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	X = 0
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1		Pirofilita		Talco	X = 0
		Montmorillonita		Saponita	X = 0,2-0,6
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
		Vermiculitas		Vermiculitas	X = 0,6-0,9
		Illitas			X = 0,9
		MICAS	Moscovita Paragonita	MICAS	Biotita Flogopita Lepidolita
T : O . T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

Dentro de los minerales más comunes de arcillas encontrados en los depósitos arcillosos, se destacan la caolinita, montmorillonita e illita, cuya estructura se muestran en la figura 1.5.

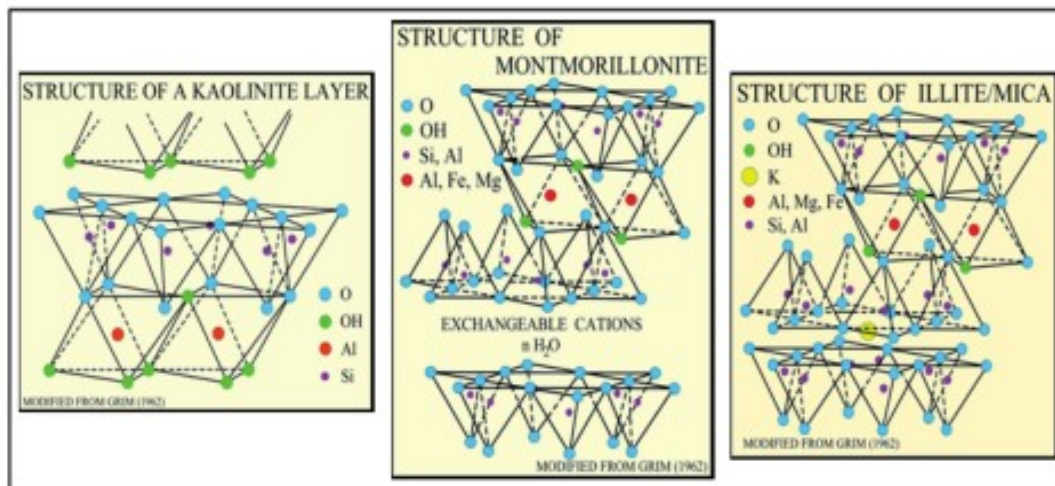


Figura 1.5. Estructura de la caolinita, montmorillonita e illita Fuente: (Danner, 2013)

Las arcillas constituyen casi el 70 % de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida (Bergaya *et al.*, 2006). La

facilidad para modificar sus propiedades, adecuándolas a las necesidades concretas de cada aplicación a las que son destinadas, justifica su utilización.

1.5.2 Activación térmica de arcillas

El carácter puzolánico de las arcillas no se logra con estas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Su estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material cementicio, mientras que su alta capacidad de absorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas, afectando las propiedades tecnológicas del hormigón (Heller - Kallai, 2006). Por lo tanto es necesario modificar estructuralmente a las arcillas, a través de la calcinación a altas temperaturas, para que estas puedan ser utilizadas como materiales puzolánicos (Alujas, 2010a). El proceso de activación puede hacerse a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales es la activación térmica la forma más efectiva y empleada para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Shi and Day, 2001).

La calcinación de arcillas es una importante vía para la producción de puzolanas, la cual tiene como objetivo eliminar los grupos hidroxilos que contiene dicho material asociados a la capa octaédrica, modificándose la estructura cristalina original y provocando que se vuelva muy reactivo (Shi and Day, 2001). Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y almacenada en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación) (Heller - Kallai, 2006). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH⁻ estructurales (deshidroxilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química. La pérdida de los OH⁻ desestabiliza eléctricamente la estructura, especialmente en la zona de la capa octaédrica (Heller-Kallai, 2006). En las arcillas calcinadas las fases de aluminio activas juegan un papel

importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación.

Otro factor de importancia para alcanzar la temperatura de calcinación es la presencia de impurezas de tipo no arcilloso como cuarzo y feldespatos, pues en las arcillas tienden a reducir la temperatura a la cual ocurre la deshidroxilación, acortando el intervalo para el cual es posible la activación térmica, sin embargo la presencia de otras fases no arcillosas con carácter refractario elevará el consumo energético durante la calcinación del material, sin comprometer un aumento de la reactividad puzolánica (He *et al.*, 1994, 1995, 2000). De este modo, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la deshidroxilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica (Alujas, 2010a).

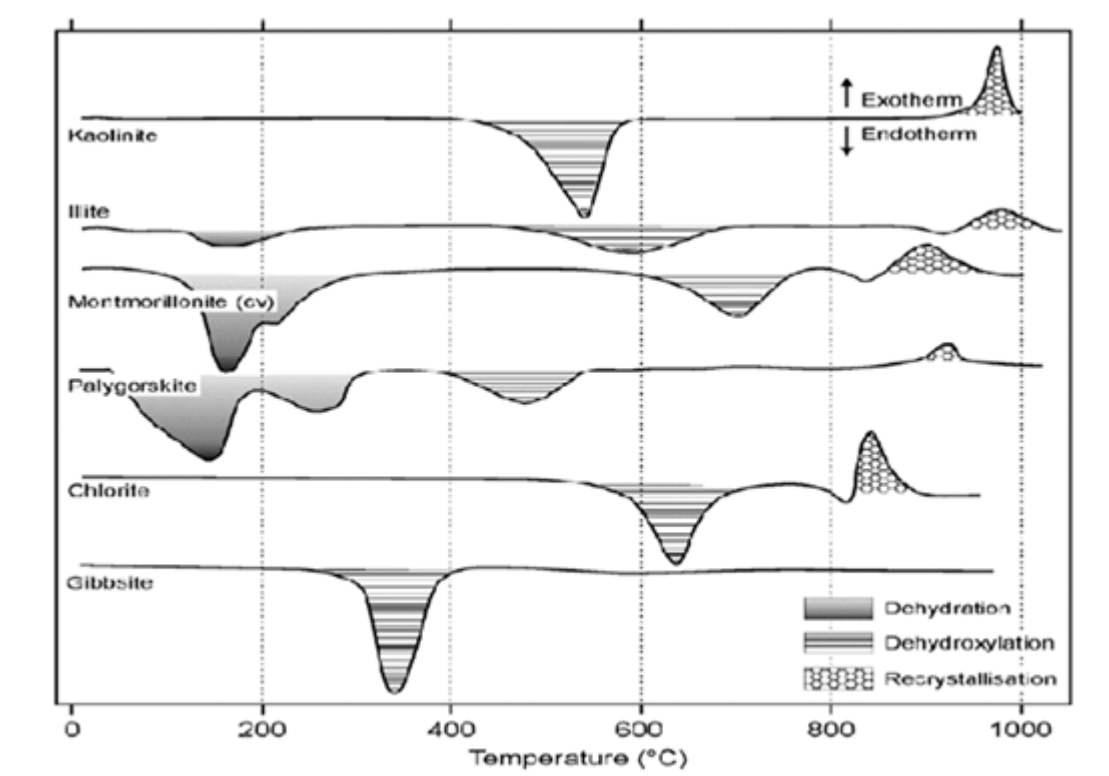


Figura 1.6 Comportamiento térmico de los minerales arcillosos. Fuente: (Snellings, 2011)

La reactividad puzolánica de las arcillas está altamente relacionada con la naturaleza de la materia prima, composición mineralógica y grado de cristalinidad de los minerales que la forman, las condiciones del proceso térmico (temperatura y tiempo de deshidroxilación) y su morfología.

1.6 Empleo de las arcillas calcinadas como MCS en el contexto cubano

1.6.1 Disponibilidad de arcillas para la obtención de materiales puzolánicos.

La necesidad de nuevos materiales cementantes suplementarios en Cuba, así como en muchos países donde no hay disponibilidad de materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria, ceniza volante) o la localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas) que ocasiona un importante consumo de energía, impacto ambiental negativo y elevado costo, debido al transporte.

Cuba no cuenta con grandes reservas de caolinitas de alta pureza. Sin embargo, posee otras reservas de arcillas multicomponentes con bajo contenido de caolinita (Batista *et al.*, 2010). Investigaciones precedentes han demostrado estas pueden ser aprovechadas como material puzolánico después de activación térmica, aún con contenidos bajos o moderados de arcillas caoliníticas, capaces de ser empleado en la sustitución parcial del CPO en mezclas aglomerantes, con reactividad tal que le permita mantener e incluso incrementar las propiedades mecánicas y de durabilidad (Alujas, 2010a). Por tanto, este tipo de materia prima puede ser considerada como una potencial fuente para la obtención de materiales puzolánicos, siempre que el contenido de las fases pertenecientes a la familia de las caolinitas sea igual o mayor de 40 % (Fernández, 2009; Alujas, 2010a; Castillo, 2010), pues estas fases son las que presentan temperaturas de deshidroxilación más bajas y donde el desorden estructural provocado por la remoción de los OH⁻ estructurales es mayor (He *et al.*, 1995; Fernandez *et al.*, 2011) y mayor será su reactividad.

Los recursos minerales que consume la industria del cemento, fundamentalmente calizas, arcillas comunes o arcillas caoliníticas, minerales de hierro, yeso y tobas zeolitizadas, son en su mayoría de carácter local, debido a los altos costos asociados al transporte de las materias primas (Batista and Coutin, 2013). La ubicación de las

fábricas de cemento en el país responden en parte a un análisis detallado del Potencial de Recursos Minerales para la producción de Cementos (PRMC) vinculado a cada región, dado por los recursos minerales concesionados y no concesionados que tributan o pudieran tributar a la industria del cemento. Sin embargo, el emplazamiento actual de las fábricas de cemento en el país responde en la mayoría de los casos a estudios de prospección geológica donde no se consideró el empleo de arcillas calcinadas como fuente de materiales puzolánicos (Batista *et al.*, 2009). Por lo tanto, la posible explotación de un yacimiento arcilloso no está condicionada solo por sus características químicas y mineralógicas, sino también por las reservas calculadas y su ubicación geográfica, relativamente cercana a alguna de las fábricas de cemento existentes en el país.

Ante los problemas de disponibilidad de yacimientos arcillosos en diversas áreas geográficas del territorio nacional, el empleo de las arcillas calcinadas como fuente de MCS es una alternativa viable para Cuba dado que estas constituyen la materia prima necesaria para su fabricación. Por lo tanto, es necesario el estudio de nuevos yacimientos enfocados a su empleo como material cementicio suplementario para ampliar las posibilidades de reservas, suficientes para la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer.

En Cuba se encuentran más de 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con bajo grado de caolín con reservas inferidas en más de 65 millones de toneladas, ampliamente distribuidas por toda la isla, con perspectivas de ser empleadas para estos fines (Batista and Coutin, 2013). Estas reservas pueden incrementarse ostensiblemente si también se tienen en cuenta otros yacimientos arcillosos donde esta fase mineral está presente en bajas o moderadas cantidades.

La mayor cantidad de depósitos de caolín se encuentra en el occidente del país, particularmente en la Isla de la Juventud y Pinar del Río; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila y Camagüey y, más al oriente, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de forma diseminada (IGP, 2010).

De los depósitos que poseen mayor perspectivas para la producción de materiales cementicios suplementarios, determinado fundamentalmente por su disponibilidad, fácil acceso, cercanía a las plantas productoras de cemento y, como característica principal, su composición química y mineralógica y poca competencia de uso con otras ramas priorizadas del país, se puede mencionar: Cayo Guam, en la provincia de Holguín; Pontezuela, en Camagüey; Yaguajay, de la formación Bamburanao, en Sancti Spíritus; y en un grupo de sectores pertenecientes a la región de Gaspar, en Ciego de Ávila, los más importantes son La Loma y Loma Sur, de los cuales, a partir de algunos trabajos de exploración y caracterización, se ha detectado cantidades considerables de caolinita y otros minerales arcillosos.

Cuba se ha beneficiado de las potencialidades y ventajas que presentan actualmente las arcillas calcinadas como fuente de puzolana. Actualmente se realizan investigaciones para continuar profundizando en sus aplicaciones en la industria del cemento como puzolanas de alta reactividad teniendo en cuenta los minerales arcillosos que la componen. La industria nacional cubana destinada específicamente a la producción de aglomerados, está en la antesala de incorporar las arcillas calcinadas con bajo contenido de caolinita, como fuente de puzolanas muy reactivas para la sustitución de clínquer.

1.6.2 Empleo de arcillas calcinadas en cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer

Los cementos mezclados o también llamados cementos compuestos no son más que cementos con incorporación de adiciones de diferentes tipos para la sustitución parcial del clínquer en el aglomerante. Entre estos se encuentran los conocidos cementos puzolánicos (Castillo, 2010). De manera general las adiciones minerales realizan una importante contribución a la formación de productos de hidratación (He *et al.*, 1995).

Los cementos mezclados propician como ventaja respecto a los cementos Portland la transformación de la portlandita, la cual se forma mediante la hidratación del cemento Portland, en hidrosilicato de calcio a través de la reacción puzolánica. Paralelamente

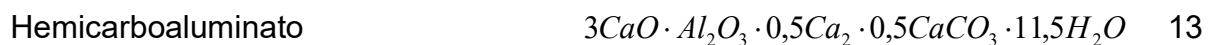
ocurre la reducción del desprendimiento de calor durante la hidratación y un refinamiento de la porosidad en la pasta de cemento (Feldman, 1984)

Desde su surgimiento hasta la actualidad, los cementos mezclados han incrementado su variabilidad y tipología. En el caso de regiones como el continente europeo la industria cementera tiene recogido en sus requerimientos normativos 26 tipos de cementos mezclados (Al-Akhras, 2006). En su origen, los cementos mezclados conformaban sistemas binarios al combinar el cemento Portland con un material cementicio suplementario. En la actualidad, el estudio e incorporación de nuevas adiciones ha devenido en el surgimiento de formulaciones más complejas como son los sistemas ternarios y los cuaternarios (Castillo, 2010).

El sistema base clínquer-arcilla calcinada-caliza-yeso emplea el metacaolín como puzolana rica en alúmina. La reacción puzolánica del metacaolín en cementos mezclados puede describirse como:



Si adicionalmente se suministra además carbonato de calcio al sistema a través de una fuente externa, por ejemplo, piedra caliza, las fases alumínicas reaccionan con este y forman las siguientes fases:



Sobre este principio, es posible sustituir parcialmente el clínquer por una masa similar de una mezcla de relación 2:1 de metacaolín y carbonato de calcio, para formar productos de hidratación capaces de rellenar el sistema de poros de la matriz y contribuir a la resistencia. Investigaciones recientes basadas en la modelación termodinámica (Rossen and Scrivener, 2010) muestran que es posible sustituir hasta un 60% de clínquer sin que se produzca una significativa disminución del volumen de productos de reacción que se produce en la hidratación del cemento, por lo que no

se compromete la resistencia del material. Las fases alumínicas reaccionan más rápido, de forma que la resistencia a edades tempranas no se afecta. Este nuevo sistema cementicio puede elevar los límites de sustitución de clínquer y permitir el empleo de arcillas de bajo contenido de caolinita, que permiten obtener cementos con propiedades muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Scrivener *et al.*, 2010; Antoni, 2013).

La adición de piedra caliza a la mezcla de cemento influye en las características físicas del producto. Las partículas de carbonato de calcio actúan como *filler*, supliendo las discontinuidades en la granulometría del clínquer y acelerando la velocidad de hidratación en presencia de partículas muy finas (Pakbaz and Alipour, 2012). De acuerdo con (Matschei *et al.*, 2007), en pequeñas concentraciones, la piedra caliza (calcita) reacciona completamente para formar varias fases de carboaluminatos. La cantidad de sulfato en el sistema controla la extensión de la reactividad de la piedra caliza. Cuando el contenido de sulfato aumenta, la probabilidad de que la calcita no reaccione también aumenta.

La formulación de cementos de base clínquer-arcilla calcinada-caliza-yeso permiten disminuir considerablemente el contenido de clínquer en el aglomerante. Este sistema favorece la producción de varias fases de aluminatos hidratados, en contraposición con los sistemas tradicionales donde los principales productos de reacción son los silicatos hidratados. Los aglomerantes base clínquer-arcilla calcinada-caliza-yeso han demostrado propiedades similares al P-35 (Vizcaino, 2014).

Las ventajas que presentan las arcillas calcinadas como fuente de puzolanas, unido a las deficiencias que se presentan en la producción de cemento a nivel nacional las hace poseer la mayor perspectiva de utilización para la producción de materiales cementicios suplementarios que permita orientar su desarrollo de acuerdo con las condiciones establecidas para su uso, no solo su empleo como adición puzolánica al CPO, sino también su empleo en la elaboración de nuevas fórmulas aglomerantes, evaluadas actualmente a escala industrial para el caso del yacimiento Pontezuela

con mezclas de clínquer- caliza -yeso, alcanzando a los 7 y a los 28 días resistencias a la compresión en morteros superiores a las de la serie control, con una reducción en el contenido de clínquer de casi 50 % en masa (Martirena *et al.*, 2012; Vizcaino, 2014).

Conclusiones del capítulo

- Los minerales arcillosos multicomponentes con bajo contenido de caolinita constituyen una importante alternativa como fuente de materiales puzolánicos debido a su mayor disponibilidad con respecto a las arcillas puras, y sus particulares características químicas y mineralógicas que permiten su transformación en materiales puzolánicos reactivos a partir de su activación térmica.
- Cuba no cuenta con grandes reservas de caolinitas de alta pureza por lo que el empleo de los productos de calcinación de arcillas multicomponentes con bajos contenidos de caolinita representa la mejor alternativa para la producción de materiales puzolánicos. Su estudio permitirá continuar aumentando la disponibilidad de los depósitos con potencialidades de explotación como fuente de material cementicio suplementario.
- La compleja naturaleza de las arcillas multicomponentes presentan una amplia ventana de activación, debido a la presencia de otras fases que modifican su comportamiento durante la activación térmica. El rango de transformación térmica de estos materiales arcillosos se encuentra entre 350 y 950 °C.
- El empleo de sistemas ternarios permite extender los niveles de sustitución del clínquer en el aglomerante con respecto a los sistemas mezclados tradicionales CPO-puzolana.

2.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El comportamiento puzolánico de las arcillas activadas térmicamente está influenciado tanto por las características químico – mineralógicas y morfológicas de la materia prima, como por las condiciones del proceso de calcinación. En este capítulo se exponen los procedimientos referidos a la caracterización química y mineralógica de los diferentes materiales arcillosos utilizados como materias primas en esta investigación, el proceso de activación térmica y la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación a diferentes temperaturas.

2.1 Selección y muestreo de la materia prima

Cuba no cuenta con abundantes reservas de arcillas caoliníticas de alta pureza, sin embargo, se encuentran numerosos depósitos con diferentes contenidos de caolinita y otras fases arcillosas que podrían ser aprovechadas para la obtención de puzolanas de alta reactividad (IGP, 2010). Estos depósitos presentan diferentes grados de estudio desde el punto de vista geológico y en la mayoría de los casos no se ha reportado su evaluación como fuente de adiciones activas al cemento. Sin embargo, un proyectado incremento de la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer demanda de una profundización en el estudio de los yacimientos arcillosos cubanos con potencialidades para ser utilizados como fuente de materiales puzolánicos, tomando como principales criterios de selección un contenido moderado o relativamente alto de minerales arcillosos, principalmente caolinita, la existencia de reservas que garanticen su explotación a escala industrial, y su relativa cercanía a las fábricas de cemento de forma tal que se disminuyan los costos asociados a la transportación de la materia prima. Mediante un estudio preliminar realizado de manera conjunta por especialistas de la Empresa Geominera Centro, la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas y el Instituto Superior

Minero - Metalúrgico de Moa, el depósito La Delta fue identificado con potencial para su evaluación como material puzolánico.

El depósito ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, a unos 6 km de la carretera Moa - Baracoa, siguiendo por el camino a La Melba. Se considera un depósito de origen residual (Figura 2), producto de la meteorización de los gabros. Se puede observar a simple vista que el afloramiento está constituido fundamentalmente por un material arcilloso de color rosado a rojo intenso. En la base del depósito afloran gabros muy alterados a un material de color blanco y aspecto terroso-arcillosos, muy deleznable y con una alta plasticidad. Por sus características geotecnológicas y ubicación se convierte en un depósito de alto interés científico, con perspectivas de explotación como fuente de puzolanas de alta reactividad para la proyectada inversión de un calcinador para producir arcillas calcinadas en el municipio de Moa.



Figura 2. Fotografía del corte del depósito

2.2 Muestreo de la materia prima

En el área donde se encuentra el depósito existe un movimiento de tierra antiguo que permite facilitar la selección de la muestra y su representatividad, al dejar expuesta la materia prima en grandes taludes artificiales. La selección de la materia prima se realizó escogiendo la mayor parte de la potencia del perfil de meteorización. Se abarcó toda la regularidad de la mineralización y coloración, desechando el mineral laterítico arrastrado por el agua.

La muestra de arcilla se tomó mediante el método por surcos, estos se realizaron desde la base hasta la superficie, ya que a partir de este tipo de muestreo se abarca toda la potencia del afloramiento. Se aplicaron cinco surcos, las muestras de éstos fueron mezcladas para constituir una muestra compuesta homogénea de 100 kg que fue trasladada hasta el laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para ser homogeneizada y preparada.

2.4 Procesamiento y caracterización de la materia prima

2.4.1 Procesamiento de la materia prima

Una vez colectadas las muestras y homogeneizadas, fue necesario realizarle un proceso de tamizado para la separación de los aglomerados de arcilla y lograr una buena homogeneidad en el tamaño de partículas. Para ello se utilizó un tamiz de 3,15 mm donde el material cernido fue empleado en los procesos posteriores. La arcilla beneficiada fue sometida a un proceso de secado en una estufa, la cual se muestra en la figura 2.1, durante 24 h a una temperatura de 120 °C con el objetivo de eliminar el agua externa que contenía la muestra. Luego fue sometida a un proceso de tratamiento térmico para ser activada, a las temperaturas de calcinación de 650, 750 y 850 °C. La activación térmica se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española que se muestra en la figura 2.2; el mismo cuenta con un rango de calentamiento de 25 a 1000 °C.

La arcilla calcinada fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Portland PP-35, (material aglomerante de referencia empleado en la investigación). Para ello se

empleó el molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud que se encuentra en el laboratorio de beneficio del ISMM que se muestra en la figura 2.3. Se introdujo al molino 500 g de arcilla según las temperaturas prefijadas y se estableció 10 minutos para cada corrida, tiempo en el que se obtienen la granulometría deseada.



Figura 2.1 Estufa DHG 9146A



Figura 2.2 Horno eléctrico J.P Selecta 2000



Figura 2.3 Molino de bolas

2.4.2 Diseño de experimento

En la presente investigación solo se pretende determinar el carácter puzolánico al variar la temperatura de activación, y su efecto se evalúa en las propiedades mecánicas de los morteros con sustitución parcial del 30 % de cemento Portland por arcilla calcinada, manteniendo los demás factores constantes. De esta forma se selecciona como método para ser utilizado en esta investigación el método tradicional de experimentación. El mismo consiste en variar solamente un parámetro y se mantienen constantes todos los demás. De este modo, la variación de las respuestas se puede atribuir entonces a un solo factor, que es la temperatura.

Tabla 2.1. Factores prefijados en la investigación.

Material	Factores			
	Temperatura de calcinación, °C	Tiempo de calcinación, min	Porcentaje de sustitución, %	Granulometría
Muestra de arcilla	650, 750 y 850	60	30	66 % < 45 μm

La sustitución de cemento Portland por puzolana para la producción de cemento Portland Puzolánico, se encuentra entre un 15 y 40 %, de acuerdo a lo establecido

en la ASTM C 595 (ASTM, 2000), no obstante, los cementos puzolánicos más difundidos llegan hasta un 30 % en contenido de puzolana. Por otro lado, la cantidad de material utilizado como aditivo varía frecuentemente según su actividad puzolánica y su cantidad óptima de material puzolánico depende de dónde va a ser utilizado y las especificaciones requeridas (ACI, 2001). Sin embargo, las investigaciones realizadas en el campo de las arcillas calcinadas, es comúnmente aceptado, porcentajes de sustitución de 30 % (He *et al.*, 1995; Alujas, 2010b; Castillo, 2010; Tironi, 2013; Vizcaino, 2014), bajo lo cual se fundamenta la selección en la presente investigación. Por lo tanto, al considerar que no es objetivo de este trabajo encontrar la dosificación óptima de material a ser empleado como aditivo sino determinar la existencia de propiedades puzolánicas en estos materiales activados térmicamente, se tomó un porcentaje de sustitución de 30 %, el cual compita con otros aluminosilicatos al ser sustituidos en iguales porcentajes.

La selección de la temperatura se fundamenta en los estudios realizados por (Murat and Comel, 1983), que reportan la ventana de activación para la caolinita en el rango de 600 – 850 °C. En investigaciones realizadas por (Guerra, 2013) con materiales similares se tomaron las temperaturas seleccionadas en este estudio.

En análisis previos realizados, se toma la granulometría exigida por la norma ASTM C- 618 (ASTM, 2005b), para materiales puzolánicos con un porcentaje máximo retenido en el tamiz 45 μm de 34 %.

2.4.3 Caracterización de la arcilla natural y calcinada. Técnicas y métodos

La caracterización química y mineralógica de la materia prima para el material empleado en la investigación se realizó en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil y con la colaboración del Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ). La identificación de las fases arcillosas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Simens-D5000. Las muestras fueron leídas entre los 5 y los 80° (2θ), a un paso angular de 0,05 ° y un tiempo por paso de 1,5 segundos y radiación de Cu. Los difractogramas fueron procesados empleando el software X'Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del

2011. Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD) se utilizó un instrumento equipado con termobalanza Shimadzu -TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu -DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 1000 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min. Los análisis por Espectroscopía de Infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Perkim Elmer FTIR. El equipo opera con un láser de He-Ne, en el rango de los 400 a los 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración. El grado de cristalinidad de la caolinita en el material arcilloso, fue determinado por FTIR, de acuerdo a la metodología evaluada por (Kakali *et al.*, 2001; Bich *et al.*, 2009; Chakchouk *et al.*, 2009). El análisis granulométrico, de la arcilla calcinada y el cemento, se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partículas; HORIBA LA – 910, con una velocidad de circulación de 6 mL/s y agitación de 6 rps y forma de distribución estándar. Las determinaciones de la composición química mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) fueron realizadas utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46 °; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 ° para el resto de los elementos analizados.

2.5 Determinación de la actividad puzolánica

2.5.1 Evaluación química de la actividad puzolánica

El método para la medición de aluminio y silicio solubles en álcalis, utilizado para la evaluación química de la actividad puzolánica se basa en los estudios reportados en la literatura por (Surana and Joshit, 1990; He *et al.*, 1994, 1995).

El hierro también juega un papel fundamental en la reactividad puzolánica, tal es así que todas las normas existentes para la evaluación de la actividad puzolánica, incluyen al hierro como parte importante para considerar un material como puzolana (ASTM, 2005; NC/CTN22, 2007). En investigaciones como las desarrolladas por

(Dilnesa et al., 2011), el hierro forma hidratos que están presentes en el material cementicio, lo que confirma que forma parte de la reacción puzolánica. Es por ello que al método propuesto también se considera el hierro soluble.

La muestra de arcilla se descompone mediante la solución de NaOH al 0,5N. De la muestra se pesa 0,2 g en un beaker de 200 mL, se lleva a la plancha de calentamiento a 250 °C por un periodo de 3 min, luego se enfría y se trasvasa a un volumétrico de 250 mL donde llega a su volumen final. Se homogeniza y se toma una alícuota de 20 mL de la solución anterior y se transfiere a un volumétrico de 50 mL donde se le añaden 5 mL de HCl 1:1 y se enraza con agua destilada y se vuelve a homogeneizar.

La medición espectrofotométrica se realiza por absorción atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNICAM, empleando como fuentes de radiación lámparas de cátodo hueco y la longitud de onda fundamental de cada elemento (Tabla 2.2) y como fuente de atomización, llama de óxido nitroso – acetileno para el silicio y el aluminio, y aire - acetileno para el hierro.

Tabla 2.2 Condiciones instrumentales para los elementos Al, Fe, Si

Elemento	Dilución	λ	Flujo A.Atm	Estándar	Programa
Al	0,2/250 20/50	251,7	4,2	10-20	Al Cenizas. Par
Fe	0,2/250 20/50	240,2	1,1	1-2-4	Fe Cenizas. Par
Si	0,2/250 20/50	251,7	4,2	10-20	Si Cenizas. Par

Luego de haber leído las muestras, se calcula la concentración de los elementos en porcentaje de acuerdo a la ecuación (2.1).

$$\%Me = PPM \cdot \frac{V_f}{p} \cdot \frac{50}{x} \cdot \frac{100}{10^6} \quad 2.1$$

Me - Metal (Al, Fe y Si).

PPM - Concentración leída en el equipo.

p - Peso de muestra tomada.

Vf- Volumen al que se lleva la muestra fundida, mL.

x - Alícuota tomada.

Va - Volumen al que se lleva la alícuota x, mL

2.5.2 Reactividad puzolánica en morteros CPO- puzolana.

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

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

donde:

IAR: índice de actividad resistente

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

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

El método se recoge en la ASTM C 311 (ASTM, 2005a) y la norma cubana NC TS 527 (NC/CTN22, 2011c).

Dado que para determinar el índice de puzolanidad se necesita conocer la resistencia a la compresión de las probetas tanto de los morteros con adición como de los morteros de referencia. Se realizaron pruebas de resistencias mecánicas que tributan a su determinación.

2.5.3 Preparación de los morteros para determinar la actividad puzolánica

Para la confección de los morteros las materias primas empleadas son: arcilla calcinada, arena normalizada, cemento Portland PP-35 y agua. La arcilla y la arena normalizada se prepararon según el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527 (NC/CTN22, 2011c) para que pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarles los ensayos.

Se elaboraron 6 probetas (morteros) para cada material arcilloso calcinado a 650, 750 y 850 °C. Se confeccionaron además, seis probetas (patrones o de referencia) sin adición de arcillas.

Para la elaboración de los morteros se usó la mezcladora que aparece en la figura 2.4, en la cual se vertió el agua previamente medida con una probeta graduada en correspondencia con la cantidad a utilizar en cada una de las mezclas diseñadas que aparecen en la tabla 2.3. Se realizó la adición del cemento en las cantidades previamente calculadas, según la sustitución del 30 % de material arcilloso y con el 100 % para la elaboración de los morteros de referencia, y se procedió a la mezcla de los mismos hasta lograr la mezcla homogénea, luego se vertió la arena y se mezcló nuevamente hasta que permitió una buena homogenización de los materiales.

Tabla 2.3 Dosificación de los componentes para la conformación de los morteros

Material	Porcentaje de sustitución, %	Dosificación				Relación Agua/aglomerante
		Cemento (g)	Arena (g)	Arcillas (g)	Agua (mL)	
Patrón		450	1350		225	0,5
AC650	30	315	1350	135	225	0,5
AC750	30	315	1350	135	225	0,5

El material mezclado se vertió en dos capas en el molde (figura 2.5). La primera capa permite que a los 60 segundos se expulse el aire atrapado en el material y la humedad ascienda a la superficie. La segunda capa permite emparejar y enrasar los moldes.



Figura 2.4 Mezcladora



Figura 2.5 Moldes para morteros

Estos moldes se colocaron en el equipo que se muestra en la figura 2.6, para ser compactados. Luego fueron situados en un local donde se garantizaba buena conservación de los mismos, y pasadas 24 horas se extrajeron los morteros y se colocaron en el área de curado hasta las edades correspondientes a los ensayos de resistencia aplicados a los 7 y 28 días (figura 2.7)



Figura 2.6 Compactadora eléctrica



Figura 2.7 Morteros a edades de curado de 7 y 28 días

2.5.3 Procedimientos y ensayos para determinar la resistencia a la compresión

De acuerdo con la literatura consultada, la principal prueba que determinan la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas es la resistencia a la compresión (ASTM, 2005b; Alujas, 2010b; NC/CTN22, 2011d), siendo este el de mayor importancia a la hora de analizar el índice de actividad resistente y es el que se acerca más al comportamiento del cemento en la práctica, necesario para garantizar las resistencias adecuadas para cumplir con los requerimientos de sus prestaciones de servicios.

La determinación de la resistencia a la compresión de las arcillas se realizó a través de pruebas de morteros, con una prensa hidráulica de 10 t (Figura 2.8).



Figura 2.8 Prensa hidráulica de 10 t

En el ensayo de resistencia a la compresión, cada probeta se sometió a un esfuerzo sobre las dos caras laterales de la misma. Para ello se utilizaron dos placas de acero de dureza no inferior a HRC 60, de $40 \pm 0,1$ mm de ancho y largo, y de espesor mínimo de 10 mm, las cuales son planas con un error menor de 0,02 mm. El conjunto se colocó entre los platos de 10x10 cm de la prensa que aparece en la figura 2.9, cuya rótula está centrada sobre el eje de las secciones sometidas a compresión.



Figura 2.9 Aditamento para la compresión.

2.6 Cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer

2.6.1 Preparación de las materias primas

Para determinar la resistencia a la compresión del cemento de base clínquer – arcilla calcinada - caliza – yeso, primeramente se prepararon las materias primas para

formular el cemento con arcillas calcinadas a temperaturas 850 °C y estos se comparan con cementos elaborados con tobas vítreas y zeolitizadas, materiales puzolánicos naturales, donde el componente activo fundamental es el SiO₂ tomados de los datos reportados por (González Verdecia, 2015). Como referencia se tomó cemento PP-35.

La preparación y tratamiento de las arcillas fue similar al procedimiento empleado en el acápite 2.4.1. Se utilizó clínquer elaborado en la fábrica de cemento Siguaney, como regulador de fraguado se utilizó yeso del yacimiento Punta Alegre en Ciego de Ávila, la muestra natural presenta diámetro de partícula entre 5 y 30 mm y valores superiores al 31 % de SO₃, según las exigencias conciliadas por la Industria de Materiales de la Construcción para la fabricación de cemento. La caliza empleada para la formulación de los cementos fue tomada del yacimiento Pílon en Mayarí, con tamaño máximo de

10 a 12 mm. El yeso y la caliza fueron sometidos a un proceso de trituración en una trituradora de mandíbulas hasta alcanzar tamaños máximos de partículas de aproximadamente de 3 mm. Las muestras de caliza, clínquer y yeso fueron sometidos a un proceso de molienda, cada uno por separado, en el molino de bolas de la figura 2.3 hasta lograr valores de finura en el rango de 90 % pasado por el tamiz de 90 µm, con diferentes intervalos de tiempo según la dureza del material (arcilla y yeso 10 minutos y caliza y clínquer 20 y 25 minutos respectivamente). La composición química de los referidos materiales se presenta en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Composición química del yeso, clínquer y caliza utilizados.

Material	Composición química								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PPI	SO ₃	RI	CaCO ₃
Clínquer	20,81	5,01	4,37	65,70	0,90	0,50	0,34	0,21	-
Yeso	8,10	2,03	1,97	30,27	2,81	20,91	31,39	9,91	-
Caliza	3,02	0,94	0,49	51,49	0,71	41,74	-	-	91,90

2.6.2 Preparación de los cementos base clínquer-puzolana-caliza-yeso

La formulación de los cementos estuvo basada en el cemento de baja emisión de carbono con la siguiente designación LC³, en sus siglas en inglés *Limestone Calcined Clay Cement*. Al que designaremos como LC³ - 850. La cantidad de cada material que constituye el cemento se pesó en una balanza de 2000 g que se muestra en la figura 2.10, se envasaron en bolsas de *nylon* para su posterior mezclado y homogeneización. Los materiales que constituyen este cemento fueron mezclados, cada conjunto por separado, durante 5 minutos. Para el mezclado de los constituyentes del cemento fue empleado el molino de figura 2.3. El material fue envasado y preservado en bolsas de *nylon* para su utilización en la fabricación de los morteros. La dosificación de los cementos se muestra en la tabla 2.5. Los aglomerantes de comparación de tobas vítreas y zeolitizadas elaborados por (González Verdecia, 2015) se ha formulado también con la dosificación del LC³ – 850.

Tabla. 2.5. Formulación de los aglomerantes base clínquer – arcilla calcinada – caliza – yeso

Aglomerantes	Caliza, g	Clínquer, g	Arcilla calcinada, g	Yeso, g	Masa total, g
	15 %	49 %	30 %	6 %	
LC ³ - 850	67,5	221	135	27,0	450



Figura 2.10. Balanza técnica

2.6.3 Conformación de los morteros de cemento

Una vez preparado el LC³-850 se elaboraron 9 probetas (morteros) y 9 de referencia con las dosificaciones que se muestran en la tabla 2.5. Para la elaboración de los morteros se utilizó el mismo procedimiento que el empleado en la determinación de la reactividad puzolánica en morteros CPO – puzolana. Posteriormente, los morteros ya confeccionados y curados a las edades de 3, 7 y 28 días fueron sometidos a pruebas de resistencias a compresión mediante el procedimiento mostrado en el acápite 2.5.3.

Tabla 2.6. Dosificación para la conformación de los morteros

Material	Dosificación			Relación Agua/aglomerante
	Cemento(g)	Arena (g)	Agua(ml)	
Patrón PP-35	450	1350	225	0,5
LC ³ -850	450	1350	225	0,5

Conclusiones del capítulo

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

3.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La reactividad puzolánica de las arcillas caoliníticas depende de varios factores, siendo los más importantes el contenido de caolinita, la temperatura de activación, que a su vez está relacionada con el tiempo de residencia, y la superficie específica, así como las condiciones en que el material es procesado también constituye una variable a tener en cuenta. Sobre esta base, en el estudio se realiza una caracterización de las arcillas en su forma natural y la determinación de la actividad puzolánica a través de ensayos químico – físicos, variando la temperatura de activación. Analizar este factor determinará su influencia en la resistencia de los morteros con sustitución de 30 % de arcilla en lugar de cemento, y en los aglomerantes del tipo LC³, lo cual permitirá conocer las perspectivas de utilización de estos materiales en la industria cementera.

3.1 Caracterización de los materiales arcillosos naturales

3.1.1 Caracterización química

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

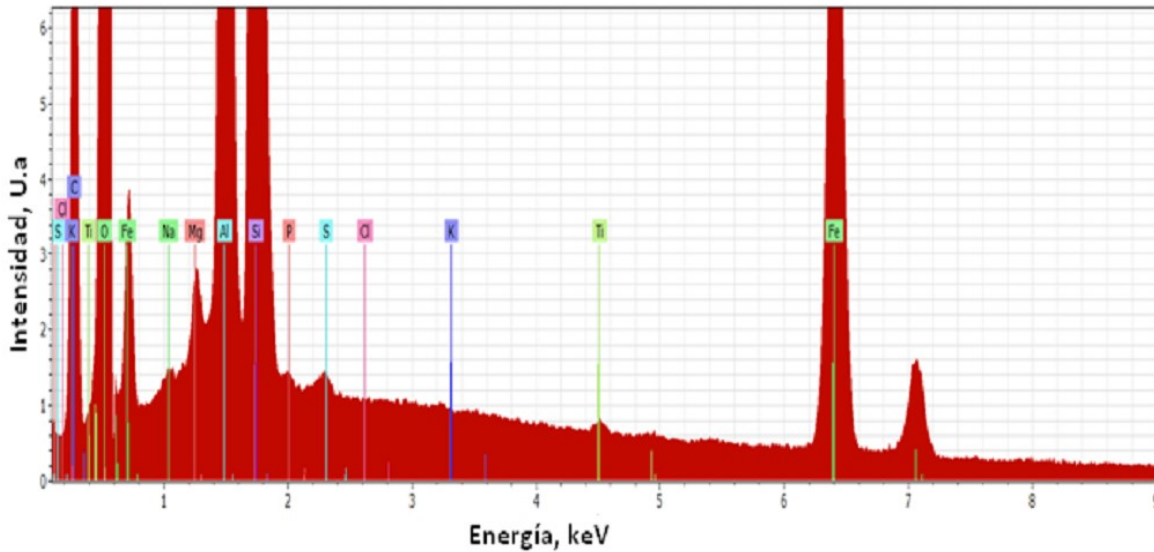


Figura 3.1. Espectro MEB - EDS de la composición química cualitativa superficial de la arcilla.

En la tabla 3.1 se muestra la composición química cuantitativa por FRX de la arcilla del sector La Delta en su estado natural. El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C 618 (ASTM, 2005b) y NC TS 528 (NC/CTN22, 2011d) para materiales puzolánicos. La alta relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, está asociado a la presencia de fases arcillosas del tipo estructural 1:1, y la contribución del aluminio aportado por la presencia de gibbsita. El alto contenido de hierro reportado, indica la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Afirmaciones que se corroboran en el difractograma de rayos X que aparece en la Figura 3.2.

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de arcilla del sector La Delta en su estado natural.

Compuestos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	PPI
Composición %	43,1	29,11	11,6	0,05	0,53	0,13	0,17	0,14	14,37

3.1.2 Caracterización mineralógica y estructural

En el difractograma de la figura 3.2, se reportan las principales fases minerales identificadas en la materia prima. Para el material arcilloso estudiado se reporta como fase arcillosa la caolinita, que corresponde al grupo estructural 1:1 y como fases no arcillosas o acompañantes cuarzo, gibbsita y goethita. Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 son la principal fuente de material puzolánico (Fernandez *et al.*, 2011), porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva y alcanza el mayor desorden estructural durante la activación por la liberación de los grupos OH (Habert *et al.*, 2009; Fernandez *et al.*, 2011; Alujas *et al.*, 2015). No se debe descartar para las arcillas del sector La Delta la contribución del aluminio de la gibbsita.

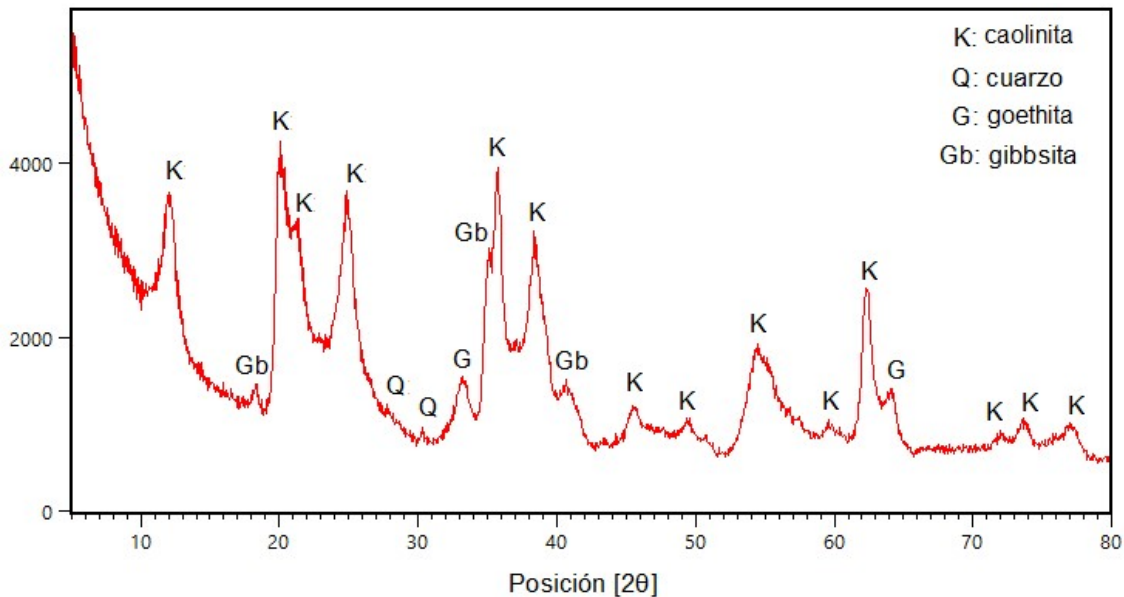


Figura 3.2. Principales fases minerales identificadas por DRX. K: caolinita, Q: cuarzo, G: goethita, Gb: gibbsita.

La figura 3.3 muestra el espectro del material arcilloso de La Delta en estado natural. La posición e intensidad de las bandas a 3624 y 3690 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones simétricas de los hidroxilos estructurales asociados a la capa octaédrica, indican la presencia de caolinita (Kakali *et al.*, 2001; Bich *et al.*, 2009; Tironi *et al.*, 2012b), como se puede observar en el anexo 1 y 2, para una caolinita pura. Las bandas a 3518 y 3446 cm^{-1} , están relacionadas con la

presencia de goethita y gibbsita, como fases acompañantes de la caolinita en el material arcilloso (Yusiharni and Gilkes, 2010). En las bandas correspondientes a las vibraciones de Si-O y Al-O, entre los 400 y los 1200 cm^{-1} también se puede verificar la presencia de caolinita (Bich *et al.*, 2009). En ambos casos se pueden presentar pequeñas interferencias asociadas a la presencia de minerales no arcillosos que se solapan y contribuyen al desplazamiento y cambio de intensidad de las vibraciones en el espectro (Bich *et al.*, 2009). El resultado obtenido para P_0 (0,86), indica que estamos en presencia de una caolinita con estructura desordenada (Bich *et al.*, 2009; Tironi *et al.*, 2014).

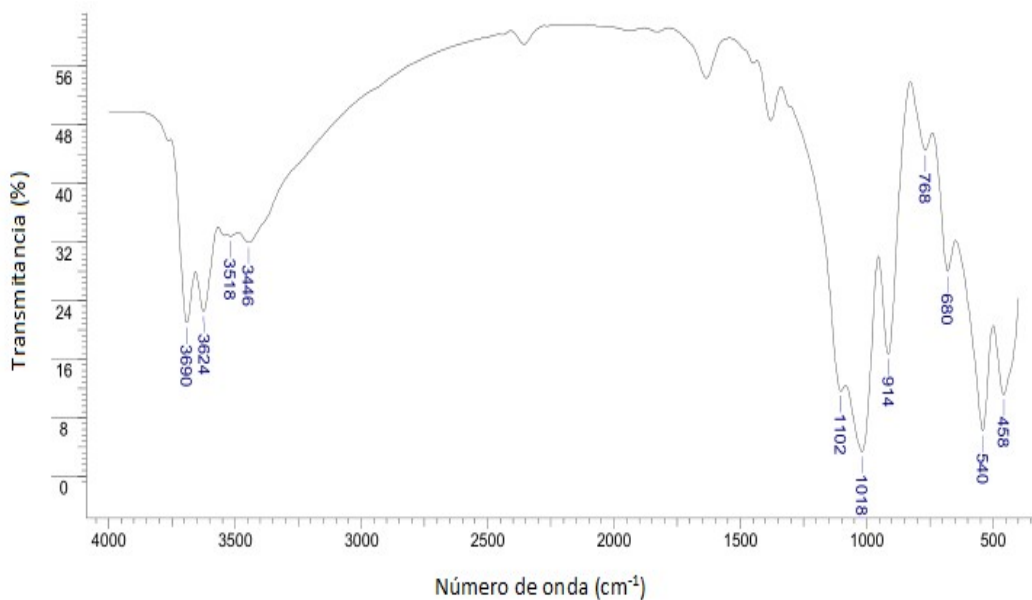


Figura 3.3. Espectro infrarrojo del material arcilloso natural

En la figura 3.4 se observa que entre 30 y 180 $^{\circ}\text{C}$ existen efectos endotérmicos de pérdida de masa debido a la deshidratación del sistema. Este efecto va seguido de otros menos intensos entre los 180 y 370 $^{\circ}\text{C}$, asignados a la descomposición de los hidróxidos de hierro y aluminio (Todor, 1976), identificadas por difracción de rayos X.

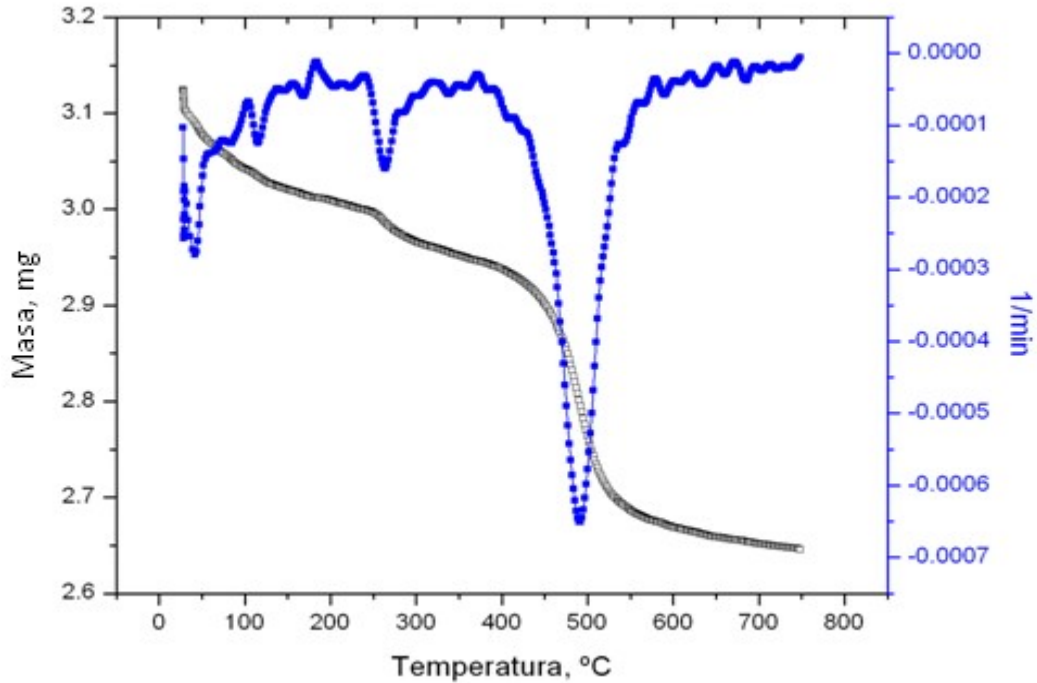


Figura 3.4. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del material arcilloso La Delta

La pérdida de masa en el rango de los 370 a los 570 °C y con una temperatura de pico cercana a los 485 °C, se debe en su mayor parte a la deshidroxilación de las fases del grupo de la caolinita (Fernandez *et al.*, 2011), aunque puede aparecer la contribución de la gibbsita (Todor, 1976).

3.2 Caracterización del material arcilloso calcinado

3.2.1 Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada

Se puede apreciar en la figura 3.5, que la arcilla calcinada a 650 °C presenta tamaño máximo de partículas 678 μm y diámetro medio de 86 μm , mientras que la arcilla calcinada a 750 °C se presentan con una distribución de tamaño de partículas más fina, la cual posee tamaño máximo de 517 μm y diámetro medio de partícula de 67 μm . Para la arcilla calcinada a 850 °C el tamaño máximo de partículas de 592 μm y diámetro medio de 75 μm .

Sus rangos de tamaños en el 50 % del material cernido es similar para el material calcinado a 650, 750 y 850 °C, los cuales oscilan entre 21,86, 21,65 y 19,7 μm . Las

pequeñas diferencias en la distribución de tamaño de partículas de los materiales, no tendrá mayor influencia sobre el comportamiento de la reactividad a las tres temperaturas de ensayo.

En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material más fino que las arcillas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm , no obstante se comporta como el material más grueso hasta los 11 μm , a partir de aquí comienza a superar en finura a las arcillas calcinadas.

La distribución granulométrica de los materiales evaluados pueden contribuir a desarrollar elevadas resistencias a edades tempranas, debido a que predomina el efecto de relleno inerte sobre la resistencia mecánica (Cyr *et al.*, 2005; Tironi *et al.*, 2012a; b).

En comparación con el valor máximo de 34 % retenido en el tamiz 45 μm establecido por la norma ASTM C 618 (ASTM, 2005b) para su utilización como puzolana natural se puede plantear, que las tres muestras analizadas presentan características granulométricas adecuadas, que le confieren perspectivas para ser empleados como aditivos puzolánicos al cemento, dado que el cernido en el tamiz 45 μm es 66,3, 67,2 y 68,9 % para las arcillas calcinadas a 650, 750 y 850 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

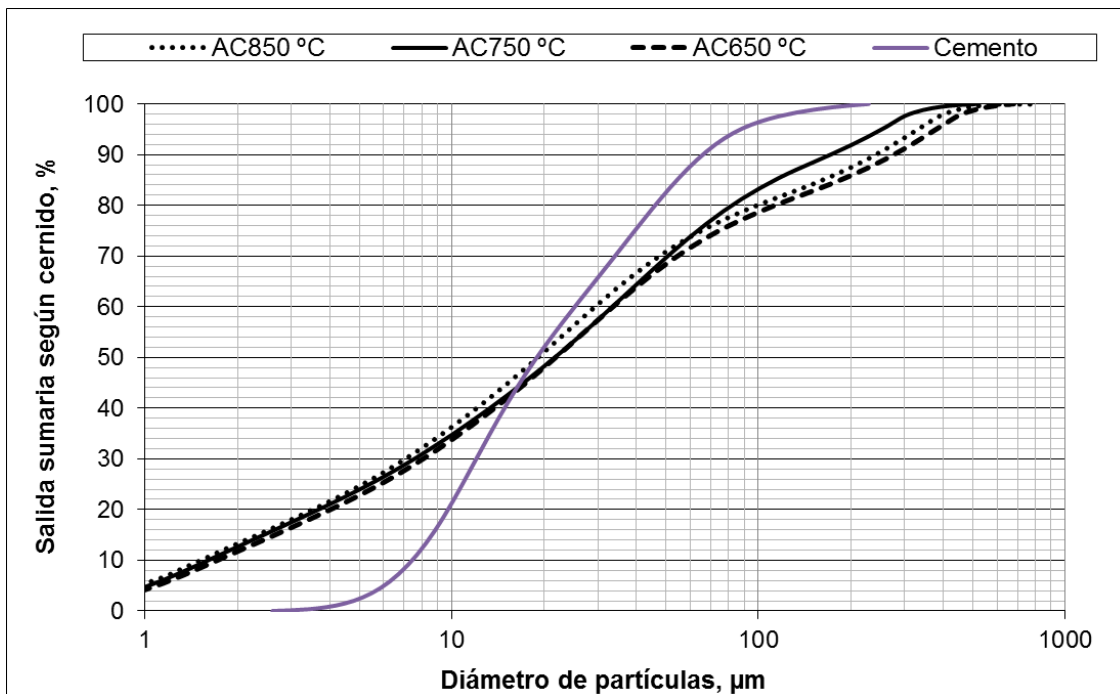


Figura 3.5. Característica de tamaño de la arcilla calcinada y el cemento

3.2 Evaluación de la actividad puzolánica

3.2.1 Aluminio, silicio e hierro solubles en álcali

La cantidad de aluminio y silicio solubles en álcali, reflejan los contenidos de aluminosilicatos activos en un material con capacidad para reaccionar con cal (Surana and Joshit, 1990). El hierro también juega un papel fundamental en la reactividad puzolánica, tal es así que todas las normas existentes para la evaluación de la actividad puzolánica, incluyen al hierro como parte importante para considerar un material como puzolánico (ASTM, 2005b; NC/CTN22, 2011d). En investigaciones como las desarrolladas por (Dilnesa *et al.*, 2011), el hierro forma hidratos que están presentes en el material cementicio, lo que confirma que forma parte de la reacción puzolánica.

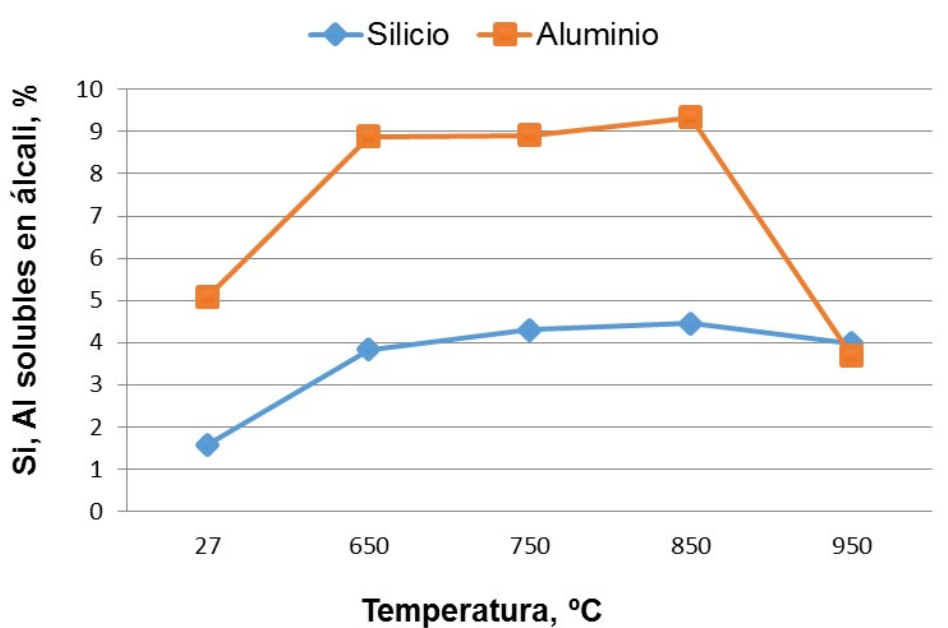


Figura 3.6. Aluminio y silicio solubles en álcali

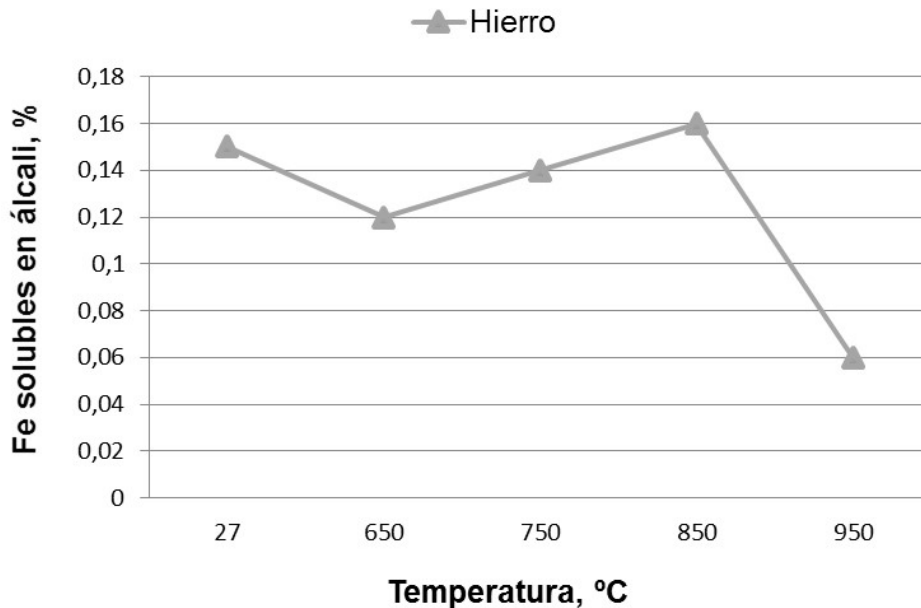


Figura 3.7. Hierro soluble en álcali

En la figura 3.6 y 3.7, se muestra la solubilidad de silicio, aluminio y hierro en álcali. El silicio, aluminio y hierro solubles en su estado natural son 1,58, 5,09 y 0,15, respectivamente. Después de la calcinación hasta 650 °C los valores de silicio y aluminio se incrementan a 3,84 y 8,88, respectivamente, sin embargo para el hierro disminuye a 0,12. Desde 650 a 850 °C, hay un pequeño incremento de los valores de aluminio, silicio e hierro soluble, con un comportamiento en el mismo orden de magnitud para el silicio; el aluminio tiende a incrementarse más desde 750 a 850 °C. Para el caso del hierro (Figura 3.7), en el rango de temperatura desde 650 a 850 °C la pendiente es mucho mayor, lo que muestra su mayor solubilidad en este intervalo. A la temperatura de 950 °C la cantidad de aluminio y hierro disuelta cae abruptamente hasta 3,68 y 0,06, respectivamente, mientras el silicio decrece pero con menor intensidad hasta 3,99 debido a la reorganización de nuevas fases cristalinas, que en el caso de la mullita (A_3S_2), consume tres veces más aluminio que silicio (He *et al.*, 1994, 1995). Para las arcillas, el componente activo mayoritario es la alúmina, por lo que el aluminio comienza a reaccionar más rápido que el silicio, debido a la capacidad de reacción entre la alúmina y los álcalis (He *et al.*, 1994; Antoni *et al.*, 2012). De acuerdo a los resultados de este ensayo se puede concluir

que el material de La Delta puede comportarse como puzolana en el rango de temperatura de 650 a 850 °C.

3.2.2 Resistencia a la compresión del material calcinado

La evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de un 30 % de arcillas del sector La Delta, calcinadas a 650, 750 y 850 °C se muestra en la Figura 3.8. Como valores de referencia se utilizan las resistencias mecánicas de la serie de cemento PP- 35.

Entre las series evaluadas, la arcilla calcinada a 850 °C es la que exhibe la mayor resistencia mecánica, seguida de la arcilla calcinada a 750 °C y luego a 650 °C. Este comportamiento no solo puede estar relacionado con el incremento del grado de desorden estructural producto a completa deshidroxilación a 850 °C (Shvarzman *et al.*, 2003; Bich *et al.*, 2009), sino que también está directamente relacionado con la solubilidad mostrada por aluminio a esa temperatura (He *et al.*, 1994, 1995), lo que corrobora el importante papel del aluminio en la reactividad de las arcillas calcinadas. Los resultados reportados por Fernández (Fernandez *et al.*, 2011) para la caolinita muestran que los cambios de coordinación del aluminio (de VI a V) a partir de 600°C, producen un incremento del contenido de alúmina reactiva en el mineral arcilloso y el aumento de la resistencia a la compresión.

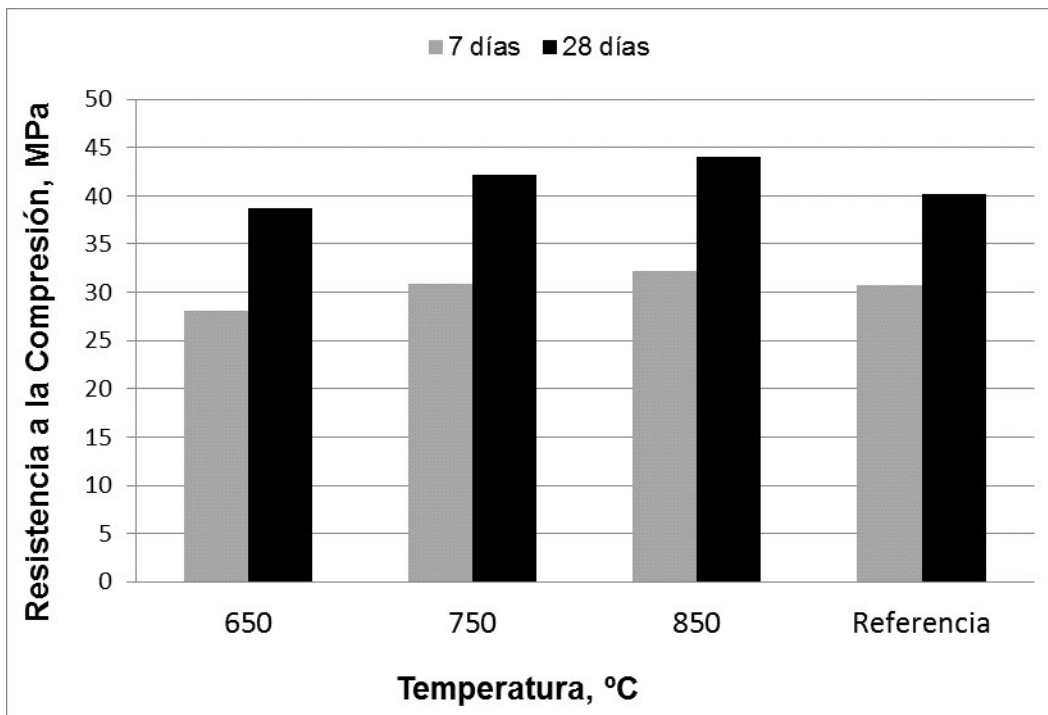


Figura 3.8. Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución de 30% de cemento Portland por arcilla calcinada.

En la tabla 3.2 se representan los valores de los diferentes índices de actividad resistente para cada material analizado. De acuerdo a los resultados presentados, las arcillas calcinadas a las tres temperaturas, poseen actividad puzolánica, dado que el índice de actividad resistente es superior a 75 % a los 7 y 28 días de fraguado, valor mínimo que exige la norma ASTM C-618 (ASTM, 2005b) y NC-TS 528 (NC/CTN22, 2011d), para que un material sea considerado puzolánico. El mayor índice de actividad resistente lo posee la arcilla calcinada a 850 °C, seguida de la 750°C y 650 °C, lo que corrobora los resultados de actividad química reportados en el ensayo de aluminio y silicio en álcali.

Tabla 3.2. Índice de actividad resistente

Material	Índice de Actividad Resistente (IAR), %		
	650	750	850
La Delta	650	750	850
7 días	91	101	105
28 días	96	105	109

Se debe enfatizar que la reacción puzolánica prevalece en el tiempo, lo que podría seguir aumentando la actividad a edades superiores a los 28 días; mientras se produzca hidróxido de calcio y exista material activo proveniente de la puzolana, la acción inhibitoria de esta persiste, por lo que se puede considerar un proceso de larga duración (Rabilero, 1988).

3.3 Comportamiento físico – mecánico de los aglomerantes de base clínquer – arcilla calcinada– caliza

Para la evaluación del comportamiento de la resistencia mecánica en cementos, se tomó la arcilla calcinada a 850 °C, pues fue la que mostró los mejores resultados de reactividad puzolánica.

De acuerdo a la evolución de la resistencia a la compresión que se muestra en la figura 3.9, se puede afirmar que el cemento donde se emplea como material puzolánico arcilla calcinada cumplen con lo establecido para la clasificación de cemento PP-35 en la NC 95 (NC/CTN22, 2011a), la cual establece para 3, 7 y 28 días, valores mínimos de resistencia a la compresión de 17, 25 y 35 MPa, respectivamente.

Los aglomerantes con tobas vítreas (LV) y zeolitizadas (LZ) se comportan como cementos de clasificación PP-25 (NC/CTN22, 2011a), que muestra valores mínimos de resistencia a la compresión de 17 y 25 MPa a los 7 y 28 días, respectivamente. Se puede señalar que el aglomerante LZ posee valores de resistencia intermedias entre el PP-25 y el PP-35, comportándose como un PP-35 a los 28 días.

La mayor resistencia la presenta el aglomerante LC³, seguido de LZ y LV, este comportamiento está relacionado con la reactividad que poseen los materiales puzolánicos constituyentes de estos cementos, que de acuerdo a las investigaciones de Almenares (Almenares Reyes, 2011) y González (González Verdecia, 2015), el orden de reactividad de los materiales puzolánicos utilizados en este trabajo es el siguiente: arcilla calcinada>> toba zeolitizada>toba vítrea. Las arcillas calcinadas poseen el mayor potencial de reactividad pues al calcinarse produce un desorden

estructural en el proceso de deshidroxilación (Alujas, 2010b), mientras que la actividad de las tobas zeolitizadas naturales depende del contenido de zeolita y de la forma estructural que esta posea en su forma natural, por otro lado la actividad de las tobas vítreas depende de la sílice amorfa contenida en su estructura (Almenares Reyes, 2011).

El mejor potencial como fuente de material cementicio suplementario para la producción de cementos con alto nivel de sustitución de clínquer con resistencias similares o superiores al cemento PP-35, lo tiene las arcillas calcinadas.

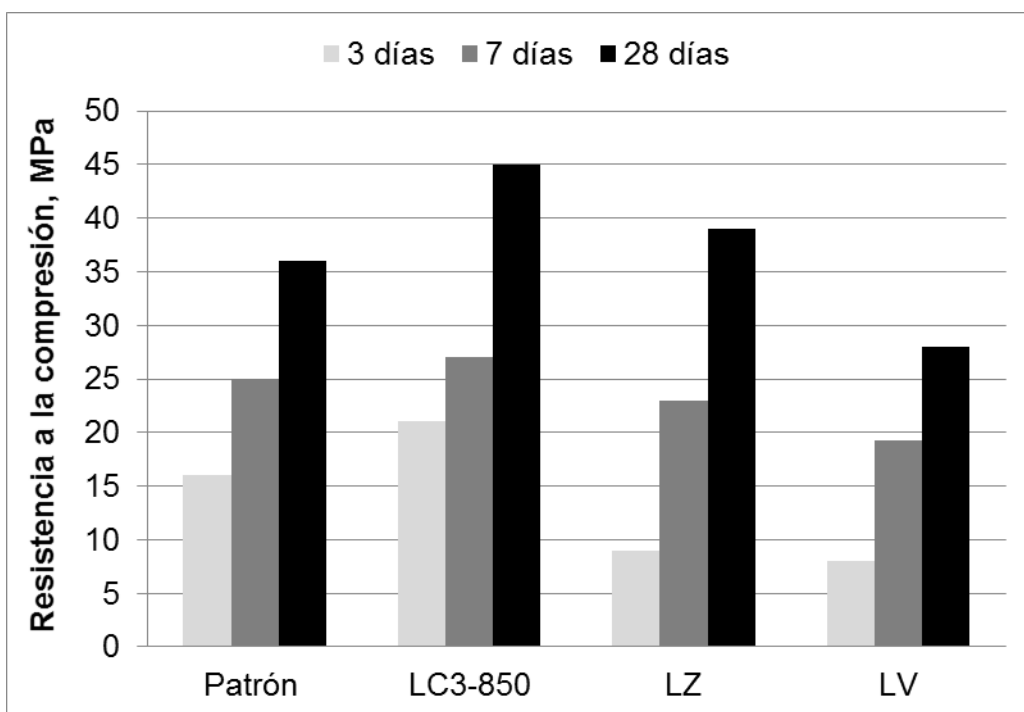


Figura 3.9 Resistencia a la compresión de los morteros de cemento

3.4 Potencialidades de utilización de las arcillas calcinadas como fuente de material puzolánico en Cuba

La reducción del factor clínquer y el aumento de la producción de cementos mezclados representa una buena alternativa, no solo para mitigar el impacto ambiental sino para incrementar los volúmenes de producción de cemento y ayudar a suplir la demanda nacional; ello requiere de pequeñas inversiones amortizadas a corto plazo (Vizcaino, 2014).

Diferencia de las tendencias internacionales, en Cuba la producción de cemento Portland sin adiciones representa el 75 % de las producciones totales, mientras que los cementos mezclados significan aproximadamente el 23 % (Vizcaino, 2014).

El empleo de MCS en Cuba como extensores de clínquer para cubrir el 23 % de la producción de cemento mezclados se centra solo en la utilización de tobas zeolitizadas (Rabilero, 1988) y la gran disponibilidad de reservas, que se estiman en el orden de los 360 millones de toneladas de recursos identificados y hasta 500 millones inferidos (Batista and Coutin, 2013). Estas se emplean normalmente como adiciones al clínquer de cemento Portland en cantidades del 10 – 35 % para la producción de cementos PP-25, PP-35 y Pz-25, según establece la norma cubana NC 96 (NC/CTN22, 2011b); cantidades superiores pueden provocar una drástica disminución de las propiedades mecánicas (Poon *et al.*, 1999).

Las limitantes para la producción de cementos mezclados con tobas radica en a las bajas resistencias iniciales que no garantizan la eficiencia de los procesos de producción de pre-fabricados, el sector de mayor demanda de cemento en Cuba (Rosell, 2010). A ello se suma el estado tecnológico deficiente de la mayoría de las plantas productoras, y la propia indisciplina tecnológica presente en las empresas constructoras. Y por otro lado, la diversidad de usos de las zeolita demandada por industrias como la agropecuaria, farmacéutica, la medicina, en el tratamiento de aguas residuales y potabilizadoras, incluso en sustitución del dióxido de titanio en la fabricación de pinturas, hace del mineral un renglón altamente exportable.

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

Las limitaciones del usos de arcillas calcinadas como puzolanas en Cuba, se centra en la disponibilidad de materias primas. En el territorio nacional se encuentran

identificados 45 depósitos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con diferentes grados de pureza, con reservas estimadas en más de 65 millones de toneladas, ampliamente distribuidas por toda la isla, con perspectivas de ser empleadas para estos fines, sin embargo compite con otros sectores industriales de mayor valor agregado como la industria cerámica y de refractarios.

Estas reservas pueden incrementarse claramente si también se tienen en cuenta otros yacimientos arcillosos donde la caolinita está presente en bajas o moderadas cantidades, por lo que generalizar los resultados de la presente investigación a otros yacimientos de bajo grado contribuye de forma positiva a incrementar las reservas existen de arcillas que puedan ser empleadas como puzolanas en la formulación de cementos del tipo LC³.

La producción de un cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza – yeso a nivel industrial ha colocado a la industria nacional cubana en la antesala de incorporar las arcillas calcinadas con bajo contenido de caolinita, como fuente de puzolanas muy reactivas para la sustitución de clínquer.

Las ventajas que presentan las arcillas calcinadas como fuente de puzolanas, unido a las deficiencias que se presentan en la producción de cemento a nivel nacional las hace poseer la mayor perspectiva de utilización para la producción de materiales cementicios suplementarios que permita orientar su desarrollo de acuerdo con las condiciones establecidas para su uso, no solo su empleo como adición puzolánica al CPO, sino también su empleo en la elaboración de nuevas fórmulas aglomerantes, evaluadas actualmente a escala industrial para el caso del yacimiento Pontezuela con mezclas de clínquer- caliza -yeso, alcanzando a los 7 y a los 28 días resistencias a la compresión en morteros superiores a las de la serie control, con una reducción en el contenido de clínquer de casi un 50 % en masa (Vizcaino, 2014).

Basado en los estudios previos donde se demuestra las potencialidades de los materiales arcillosos y los resultados obtenidos en la presente investigación es posible sugerir su empleo en la fabricación de aglomerantes con características similares a los cementos PP -35.

La producción local de estos materiales podría constituir también otra excelente alternativa para disminución de los costos de ventas del cemento y por ende de las obras constructivas.

Conclusiones del capítulo

- La arcilla estudiada presenta una composición química y mineralógica adecuada para ser considerada con potencial para su evaluación como material puzolánico de alta reactividad. La principal fase mineral con potencial de activación es la caolinita.
- La resistencia a la compresión de los morteros con adición de arcillas calcinadas para los 7 y 28 días, arroja un índice de actividad resistente superior al 75 %. El material arcilloso calcinado a 850 °C mostró mejor carácter puzolánico, seguido del material arcilloso calcinado a 750 °C y 650 °C, lo que está relacionado con la solubilidad del aluminio en álcali.
- El comportamiento de la resistencia a la compresión del aglomerante LC³-850 fue superior al cemento PP – 35 para todas las edades de ensayo. Por lo que los cementos con arcillas calcinadas poseen mayor potencial de utilización que los cementos con adición de tobas vítreas y zeolitizadas.

CONCLUSIONES

Obtenidos los resultados de la evaluación del carácter puzolánico del material arcilloso del sector La Delta, se concluye que es posible obtener un material puzolánico de alta reactividad para su utilización como material cementicio suplementario en la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer de base clínquer – arcilla calcinada – caliza – yeso, lo que se fundamenta en lo siguiente:

- La composición química de la muestra de arcilla: $\text{SiO}_2= 43,10 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3= 29,11 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3= 11,60 \%$, $\text{MgO}= 0,53 \%$, $\text{Na}_2\text{O}= 0,14 \%$ y $\text{K}_2\text{O}= 0,17 \%$, se encuentra en el rango de la composición química de materiales trabajados y reconocidos como puzolánico en la norma ASTM C-618 y NC TS 528.
- La principal fase arcillosa identificadas por DRX en la arcilla natural del sector La Delta es la caolinita con alto desorden estructural. Como minerales asociados se presentan cuarzo, goethita y gibbsita.
- La arcilla calcinada a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ mostró la mejor actividad puzolánica, seguida de la arcilla calcinada a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y después la fracción arcillosa calcinada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que está directamente relacionado con la solubilidad mostrada por aluminio a estas temperaturas de activación. El índice de actividad puzolánica en todos los casos supera el 75% , mínimo requerido para que el material pueda ser utilizado como aditivo puzolánico.
- El aglomerante con alta sustitución de clínquer con arcilla calcinada del sector La Delta se comporta como cemento de clasificación PP-35 de acuerdo con los valores de resistencia a la compresión establecidos en la NC 95: 2011, con perspectivas de utilización como fuente de materias primas para la obtención de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza – yeso.

RECOMENDACIONES

A partir de la valoración de los resultados obtenidos se recomienda:

- Analizar las muestras de arcillas calcinadas a las diferentes temperaturas por técnicas que permitan observar los cambios estructurales que experimentan durante el proceso de calcinación.
- Realizar un análisis microestructural con técnicas adecuadas para verificar los mecanismos y formación de fases durante el fenómeno de hidratación y reacción puzolánica.
- Elaborar un proyecto para la determinación de la reserva de arcillas de la región de Moa con potencialidades para el desarrollo de materiales cementicios suplementarios.
- Proponer la tecnología de explotación de estos materiales puzolánicos para su producción local.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACI. (2000) *Cement and concrete terminology*. ACI - 116R. American Concrete Institute, Detroit, Mich, 73 pp.
- ACI. (2001) *ACI Committee Report 232.1R-00 Use of raw or processed natural pozzolans in concrete*.
- AEI. (2013) *International energy outlook 2013*. Agency Energy International. <<http://www.eia.gov/forecasts/ieo>> (15 December 2015).
- Aitcin, P.-C. (2000) Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, **30**, 1349–1359.
- Al-Akhras, N.M. (2006) Durability of metakaolin to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, **36**, 1727–1734.
- Almenares Reyes, R.S. (2011) Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como aditivo puzolánico. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba, 78 pp.
- Alujas, A. (2010a) Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba, 106 pp.
- Alujas, A. (2010b) Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Universidad Central de Las Villas, 107 pp.
- Alujas, A. (2012) Rapid methods to assess pozzolanic reactivity. UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
- Alujas, A., Almenares, R.S., Betancourt, S., and Leyva, C. (2015) Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Mineralogical Composition. Pp. 339–345 in: *Calcined Clays for Sustainable Concrete* (K. Scrivener and A. Favier, editors). RILEM Book. Springer Netherlands, Lausanne.

- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., and Skibsted, J. (2003) Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation. *Inorganic Chemistry*, **42**.
- Antoni, M. (2013) Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone. *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 254 pp.
- Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., and Scrivener, K. (2012) Cement substitution by a combination of calcined clay and limestone. *Cement and Concrete Research*, 1579–1589.
- ASTM. (2000) C 595 – 00a1 Standard Specification for Blended Hydraulic Cements. www.astm.org.
- ASTM. (2003) C 618 03 Standard specification for coal fly ashes and raw or calcined pozzolan for use in concrete. www.astm.org.
- ASTM. (2005a) ASTM C 311: 05. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete. Annual book of ASTM standards, Philadelphia, PA.
- ASTM. (2005b) C618-05 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates, vol. 04.02., USA.
- Batista, R. (2007) Valoración del Potencial de Los Recursos Minerales para la Industria del Cemento en Cuba. Universidad de Pinar del Río., Pinar del Río, Cuba, 77 pp.
- Batista, R. and Coutin, D. (2013) Potencialidades de las puzolanas naturales y arcillas caolínificas como aglomerantes en Cuba. in: *10mo Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia Y Materiales de Construcción*. Cayo Santa María.
- Batista, R., Coutin, D.P., Jordán, R., and Gallo, R. (2009) Valoración del potencial de los recursos minerales para la industria del cemento en Cuba. Pp. 484–510 in: *III Convención Cubana de Ciencias de La Tierra-Geociencias*. La Habana, Cuba.
- Batista, R., García, M.A., and González, E.M. (2010) *INFOYAC. Sistema Informativo para Los Recursos Minerales de Cuba*. La Habana.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. (2006) General Introduction: clays, clays minerals and clay science. Pp. 1–18 in: *Handbook of Clay Science*. (F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, editors). Vol. 1. Elsevier Ltd.

- Bergaya, F., Theng, B.K.G., and Lagaly, G. (eds.). (2006) *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd., 1224 pp.
- Betancourt, S. (2010) Fraguado y endurecimiento del cemento Pórtland. Villa Clara. *Aglomerantes* . .
- Bich, C., Ambroise, J., and Péra, J. (2009) Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, **44**, 194–200.
- Castillo, R. (2010) Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza. Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 105 pp.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Alujas, A., Scrivener, K., and Martirena, J.F. (2010a) Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción*.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Scrivener, K., Alujas, A., and Martirena, J.F. (2010b) Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción*, **25**, 329–352.
- Cembureau. (2014) *ACTIVITY REPORT 2014*. Brussels, 44 pp.
- Chakchouk, A., Trifi, L., Samet, B., and Bouaziz, S. (2009) Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, **23**, 1365–1373.
- CSI. (2010) Cement Industry Energy and CO2 Performance “Getting the Numbers Right.” World Business Council for Sustainable Development, www.wbcscement.org.
- Cyr, M., Lawrence, P., and Ringot, E. (2005) Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, **35**, 719–730.
- Cyr, R., Lawrence, P., and Ringot, E. (2006) Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 264 – 277.
- Danner, T. (2013) Reactivity of Calcined Clays. University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 251 pp.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., and Filinchuk, Y. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. *Cement and Concrete Research*, 311–323.

- Erdogan, T.Y. (2002) *Materials of construction*. Press, Ank. Middle East Technical University, Ankara.
- Erdogdu, K. (1996) Effects of pozzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of pozzolanic cements of different fineness values. Middle East Technical University, Ankara.
- Fernandez, R., Martirena, F., and Scrivener, K.L. (2011) The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, **41**, 113–122.
- Fernández, R. (2009) Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. École Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Suiza, 178 pp.
- Frías, M., Rojas, M.I.S. De, and Cabrera, J. (2000) The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **30**, 209–216.
- Frost, R.L. and Vassallo, A.M. (1996) The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 635–651.
- González Verdecia, R.A. (2015) Evaluación de materiales puzolánicos como fuente de materia prima para la producción de cemento de bajo carbono. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba, 59 pp.
- Guerra González, Y. (2015) EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CALCINACIÓN DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO CAIMANES COMO MATERIAL PUZOLÁNICO. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Guerra, I. (2013) Evaluación de la mineralogía y composición química en la reactividad puzolánica de arcillas caoliníticas cubanas. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba, 75 pp.
- Habert, G., Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D., and Montel, J.M. (2009) Clay content of argillites : Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, **43**, 322–330.
- Habert, G., Billard, C., Rossi, P., Chen, C., and Roussel, N. (2010) Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 820–826.
- He, C., Makovicky, E., and Osback, B. (1994) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, **9**, 165–187.

- He, C., Osbaeck, B., and Makovicky, E. (1995) Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, **25**, 1691–1702.
- He, C., Makovicky, E., and Osbaeck, B. (2000) Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. *Applied Clay Science*, **17**, 141–161.
- Heller - Kallai, L. (2006) Thermally modified clay minerals. Pp. 289–308 in: *Handbook of Clay Science* (F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, editors). Developmen. Elsevier Ltd.
- Hendriks, C.A., Worrell, E., Martin, N., Ozawa Meida, L., de Jager, D., and Riemer, P. (1998) EMISSION REDUCTION OF GREENHOUSE GASES FROM THE CEMENT INDUSTRY. in: *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Interlaken.
- IEA-WBCSD. (2009) *Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050*. International Energy Agency and World Business Council For Sustainable Development.
- IGP, C. (2010) *Arcillas caoliniticas cubanas. Estado Actual*. La Habana, Cuba.
- Kadri El-H. Ezzjane, Siddique R., De Schutter G., K.S. (2008) Influence of MK and Silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Cement & Concrete Research*.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S., and Badogiannis, E. (2001) Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, **20**, 73–80.
- De las Cuevas Toraya, J. (1993) *La Industria Cubana de Materiales de Construcción*. Ministerio de la Industria de Materiales de la Constucción, La Habana.
- De las Cuevas Toraya, J. (2001) *500 años de construcciones en Cuba*. Servicios Gráficos y Editoriales, La Habana.
- Lothenbach, B., Hooton, R.D., and Scrivener, K. (2011) Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, **41**, 1244–1256.
- Macphee, D.E., Lodeiro, I.G., and Sinthupinyu, S. (2010) Alternative Cementitious binders chemical perspectives.
- Martirena, F., Scrivener, K., Fernández, R., Antoni, M., Alujas, A., Castillo, R., Dopico, J.J., Vizcaíno, L., Rossen, J., Oquendo, Y., Median, F., Sánchez, S., Borrajo, R., Bayon, J.J., and Sánchez, A. (2012) Activación de Arcillas de Bajo Grado para la

Producción y Uso de Puzolanas como Sustitutos de Clínquer en Sistemas Cementicios Ternarios Clínquer-Metakaolín-Carbonato. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.

- Martirena, J.F. (2003) Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Universidad Central de Las Villas, Santa Clara.
- Massazza, F. (1993) Pozzolanic cements. *Cement and Concrete Composites*, **15**, 185–214.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007) The role of calcium carbonate in cement hydration. **37**, 551–558.
- Müller, N. and Harnisch, J. (2008) *A blueprint for a climate friendly cement industry*. WWF. Lafarge Conservation Partnership, www.panda.org/climatesavers.
- Murat, M. and Comel, C. (1983) Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and Concrete Research*, **13**, 631–637.
- Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science*, **17**, 207–221.
- Nayak, P.S. and Singh, B.K. (2007) Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials Science*, **30**, 235–238.
- NC/CTN22. (2011a) NC 95: 2011 Cemento Portland. Especificaciones. Oficina Nacional de Normalización , Impreso en Cuba.
- NC/CTN22. (2011b) NC 96: 2011 Cemento con adición activa. Especificaciones. Oficina Nacional de Normalización , Impreso en Cuba.
- NC/CTN22. (2011c) NC TS 527:2011 Cemento Hidráulico-Métodos de Ensayo-Evaluación de las Puzolanas. La Habana.
- NC/CTN22. (2011d) NC TS 528:2011 Cemento hidráulico - Puzolanas-Especificaciones. Oficina Nacional de Normalización (NC), Habana, Cuba.
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., and Rojas, L.A. (2010a) An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba Un acercamiento a las cortezas de meteorización no níquelíferas del nordeste de Cuba. *Revista Minería y Geología*, **26**, 14–34.

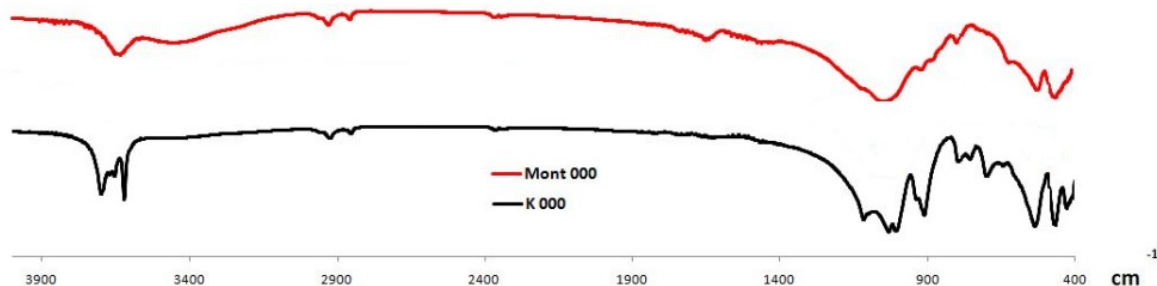
- Njila, T., Díaz, R., Proenza, J., and Orozco, G. (2010b) Semi-quantitative mineralogical valuation of the non-nickeliferous weathering crusts in the northeast of Cuba Evaluación mineralógica semi-cuantitativa de las cortezas de meteorización no níquelíferas en la región nororiental de Cuba. *Minería y Geología*, **26**, 1–15.
- Pakbaz, M.S. and Alipour, R. (2012) Influence of cement addition on the geotechnical properties of an Iranian clay. *Applied Clay Science*, **67–68**, 1–4.
- Pane, I. and Hansen, W. (2005) Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, **35**, 1155–1164.
- Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V, Mellado, A., and Ordonez, L.M. (2001) Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, **31**, 227–231.
- Pons, J. and Leyva, C. (1996) Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geología*, **13**, 93–97.
- Pons, J., Pérez, O., Ramírez, B., and Ramírez, M. (1997) Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. *Minería y Geología*, **14**, 19–23.
- Poon, C.S., Lam, L., Kou, S.C., and Lin, Z.S. (1999) A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, **13**, 427–432.
- Quintana, C.E. (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Universidad Nacional de Córdoba, 308 pp.
- Rabilero, A. (1988) *Las Puzolanas. Cinética de las reacciones*. Editorial Oriente, Stgo de Cuba, Cuba.
- Ramachandran, V.S. (2001) Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. William Andrew Publishing/Noyes Publications, New York, U.S.A. *Building Materials Science Series*. .
- Ramezaniapour, A.A. (2014) *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 336 pp.
- Rojas, Â. and Cabrera, J. (2001) Mechanism of hydration of the metakaolin ± lime ± water system. **31**, 1–6.

- Rosell, M. (2010) Zeolita Natural Cubana del Tipo Clinoptilolita-Heulandita como Material Cementicio Suplementario en Hormigones. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas Facultad de Construcciones.
- Rossen, J. and Scrivener, K. (2010) Ternary cement blends based on metakaolin and limestone. EPFL, Lausanne, 60 pp.
- Ruan, C.-D. and Ward, C.R. (2002) Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods. *Applied Clay Science*, **21**, 227–240.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., and Bolio, H. (2011) Cement and Concrete Research Sustainable cement production — present and future. *Cement and Concrete Research*, **41**, 642–650. Elsevier Ltd.
- Scrivener, K. (2007) Durability course. EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Scrivener, K.L. (2004) Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. **26**, 935–945.
- Scrivener, P.K., H, P.J.F.M., and Antoni, M. (2010) Tackling social housing through the commercial use low clinker cementitious systems . Innovation on the use of calcined clay as Supplementary Cementitious Material.
- Sha, W. and Pereira, G.B. (2001) Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement and Concrete Composites*, **23**, 455–461.
- Shi, C. and Day, R.L. (2001) Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, **31**, 813–818.
- Shvarzman, a., Kovler, K., Grader, G.S., and Shter, G.E. (2003) The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, **33**, 405–416.
- Snellings, R. (2011) Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites. Chapter 2- Supplementary cementitious materials. Section 2.3.2.1- Burned clays and shales. Katholieke Universiteit Leuven, Heverlee, Belgie, 18-21 pp.
- Souza, P.S.L. and Dal Molin, D.C.C. (2005) Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research*, **35**, 1993–1998.

- States, U. (2015) WORLD ENERGY OUTLOOK 2015 FACTSHEET Global energy trends to 2040 WORLD ENERGY OUTLOOK 2015 FACTSHEET The energy sector and climate change in the run-up to COP21. 2014–2016.
- Surana, M.S. and Joshit, S.N. (1990) Estimating reactivity of pozzolanic materials by a spectrophotometric method. *Advances in Cement Research*, **3**, 81–83.
- Taylor, M., Tam, C., and Dolf, G. (2006) Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry. P. 12 in: *Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*, (IEA, editor). IEA-WBCSD, Paris.
- Tironi, A. (2013) Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica. Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina, 165 pp.
- Tironi, A., Trezza, M. a., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2012a) Incorporation of Calcined Clays in Mortars: Porous Structure and Compressive Strength. *Procedia Materials Science*, **1**, 366–373.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2012b) Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, **28**, 276–281.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2014) Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science*, **101**, 468–476.
- Todor, D. (1976) *Thermal Analysis of Minerals*. 1st edition. Abacus press, Tunbridge Wells, Kent, 255 pp.
- VanderWerf, P. (2012) Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that withstands chemical attack and high temperatures.
- Vizcaino, L.M. (2014) Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer - arcilla calcinada - caliza. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, 157 pp.
- Yusiharni, B.E. and Gilkes, R. (2010) Do heated gibbsite, kaolinite and goethite rehydroxylate? Pp. 131–134 in: *21st Australian Clay Minerals Conference*. Brisbane, Australia.
- Zhang, Y.M., Sun, W., and Yan, H.D. (2000) Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, **22**, 445–452.

ANEXOS

Anexo 1. Espectro infrarrojo de la montmorillonita y caolinita



Anexo 2. Comparación de las bandas de los OH⁻ de la arcilla del sector La Delta con los espectros referenciados en la literatura. Caolinita ordenada y Montmorillonita.

