



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

CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL CAMINO A LA MELBA PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Ailet Fuentes Mariño

Moa
2018



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

CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL CAMINO A LA MELBA PARA SU UTILIZACIÓN COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Ailet Fuentes Mariño

Firma: _____

Tutores: Prof. As. Roger Samuel Almenares Reyes, Dr. C.

Firma: _____

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

Firma: _____

**Moa
2018**

DEDICATORIA

A mi mamá y mi papá que con su amor, dedicación y sacrificio me han convertido en lo que soy.

A mis hermanos, sobrinos, y familia en general

A mi novio por su confianza y apoyo

A todos los que creyeron y confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores Dr. C. Roger Almenares Reyes y Dr. C. Carlos Alberto Leyva Rodríguez por su apoyo y dedicación en la realización de la tesis.

A mi mamá Dania Mariño y a mi papá Alexis Fuentes por siempre guiarme y apoyarme a seguir mis sueños.

A mis hermanos Alexeis Fuentes y Leodanis Fuentes, mis sobrinos Dargel y Duanis por su amor y cariño, y a Elkis Olivero por su apoyo.

A mi novio Ngombo Ambrósio Dombaxe Rafael por su amor, cariño, inspiración, su ayuda incondicional en la preparación de mi tesis, por ser el guía que tanto necesitaba y siempre estar a mi lado.

A toda mi familia por siempre estar a mi lado.

A mis compañeros de aula por los momentos compartidos durante los 5 años.

A mis amistades, en especial Koffy que desde muy lejos siempre me ha ayudado.

A mis profesores de los 5 años de la carrera, que supieron impartirme buenas clases.

PENSAMIENTO

RESUMEN

En el presente trabajo se caracterizó el material arcilloso del Camino a la Melba para su utilización como material cementicio suplementario en la formulación de aglomerantes ternarios de base cemento, arcilla calcinada y caliza. La caracterización química y mineralógica fue realizada mediante Espectrometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico. La arcilla fue calcinada a 850 °C, durante una hora y molida hasta alcanzar un 66 % pasado por el tamiz 45 µm. La reactividad puzolánica se determinó a partir de la determinación del índice de actividad de resistencia en sistema cemento Portland – arcilla calcinada. Fueron evaluadas las propiedades físicas - mecánicas de cementos ternarios en mezcla de cemento Portland, arcilla calcinada y caliza. Los componentes químicos principales identificados fueron dióxido de silicio, aluminio e hierro, los cuales están asociados a las fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, hematita, gibbsita). Los morteros de arcilla calcinada se comportan como material puzolánico, al obtenerse a los 28 días un índice de actividad de resistencia superior a 75 %. Los morteros de aglomerantes ternarios, superan los valores de resistencia a la compresión del cemento P-35 desde los 7 días, comportándose como un cemento ternario TAC-35, lo que presenta a este material con perspectivas para ser utilizado en la industria de materiales de construcción como adición activa.

ABSTRACT

In the present work the clay material of the Camino a la Melba was characterized for its use as a supplementary cementing material in the formulation of ternary blend of based on cement, calcined clay and limestone. With the Atomic Absorption Spectrometry, X-ray Diffraction and Thermogravimetric Analysis carried out the chemical and mineralogical characterization. The clay was calcined at 850 ° C, for one hour and milled until reaching 66 % passed through the 45 µm sieve. The pozzolanic reactivity was determined from the determination of the resistance activity index in Portland cement-calcined clay system. The physical and mechanical properties of ternary cements in a mixture of Portland cement, calcined clay and limestone were evaluated. The main chemical components identified were silicon dioxide, aluminum and iron, which are associated to the mineral phases present in the clay material (kaolinite, hematite, gibbsite). The calcined clay mortars behave as a pozzolanic material, obtaining a resistance activity index higher than 75 % after 28 days. Mortars of ternary blends exceed the values of compressive strength of P-35 cement from 7 days, behaving as a ternary cement TAC-35, which presents this material with prospects to be used in the materials industry of construction as an active addition.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	5
1.1 Producción del cemento Pórtland. Generalidades	5
1.2 Materiales cementicios suplementarios.....	7
1.3 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario	8
1.3.1 Características generales, composición química, estructura y clasificación	8
1.3.2 Activación de arcillas mediante la calcinación.....	10
1.4 Reactividad puzolánica	11
1.4.1 Reacción puzolánica.....	11
1.4.2 Evaluación de la reactividad puzolánica.....	13
1.5 Sistema ternario clínquer-arcilla calcinada-caliza.....	14
1.6 Disponibilidad de arcillas caoliníticas en Cuba.....	16
Conclusiones del capítulo 1	18
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
2.1 Características generales del depósito de arcilla	19
2.2 Selección, toma y preparación de la muestra.....	20
2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural.....	22
2.4 Determinación de la reactividad mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados	23
2.5 Evaluación del comportamiento físico-mecánico de los aglomerantes ternarios de base cemento – arcilla calcinada - caliza	23
2.5.1 Elaboración de los cementos	23
2.5.2 Ensayo de resistencia a la compresión de los cementos	24
Conclusiones del capítulo 2	25
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	26
3.1 Resultados de la caracterización química y mineralógica	26
3.2 Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada.....	29

3.3 Índice de actividad de resistencia en sistema CPO-Puzolana.....	30
3.4 Resistencia físico - mecánica en Cementos Ternarios.....	32
3.5 Valoración del empleo de arcillas calcinadas en la producción de cemento	33
Conclusiones del capítulo 3	35
CONCLUSIONES	36
RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA	38

INTRODUCCIÓN

El uso de arcillas calcinadas como adición activa al cemento ha recibido considerable atención en años recientes. Este particular interés es debido a la expansión de estrategias de sustitución de clínquer por materiales cementicios suplementarios (MCS) para minimizar el impacto medioambiental provocado por las emisiones de CO₂ durante la producción de cemento (Juenger and Siddique, 2015; Scrivener, 2014).

Se conoce que el uso de MCS mantiene o incrementa la resistencia mecánica y la durabilidad de la matriz cementicia (Alujas et al., 2015; Sabir et al., 2001; Samet et al., 2007), y al mismo tiempo favorece la disminución del consumo energético por cantidad de aglomerante (Alujas et al., 2015).

El desarrollo y empleo de arcillas calcinadas como puzolanas en la industria del cemento han sido muy estudiados, aunque los mayores esfuerzos han estado encaminados al estudio de minerales de alta pureza, donde el contenido de caolinita es mayor del 70 % (Drits, 2003). Algunos investigadores han demostrado las potencialidades del uso de minerales arcillosos con bajo contenido de caolín activados térmicamente para producir materiales puzolánicos de alta reactividad (Alujas et al., 2015; Castillo et al., 2010; Martirena et al., 2011).

En Cuba se identifican varios depósitos de arcillas caoliníticas con diferentes grados 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 (Batista and Coutin, 2013). De los depósitos que posee la provincia de Holguín los más

importantes para el estudio como material puzolánico, de acuerdo a su composición son los presentes en el municipio de Moa (Almenares Reyes et al., 2018; Njila et al., 2010a).

Los materiales arcillosos presentes en las cortezas de intemperismo no ferroniquelíferas de la región de Moa, han sido recomendados como materia prima de productos refractarios y de ladrillos cerámicos para la construcción (Pons y Leyva 1996; Pons *et al.* 1997; Njila *et al.* 2010a; b; Njila & Díaz-Martínez 2016). Sin embargo, sus potencialidades van más allá de los usos y aplicaciones señaladas como lo han mostrado recientes investigaciones en el campo de los MCS (Almenares-Reyes, 2017; Almenares-Reyes et al., 2016; Almenares Reyes et al., 2018; Poll-Legrá et al., 2016) y otros encaminados a beneficiar las arcillas a fin de eliminar las impurezas de hierro y obtener caolinitas más puras para su utilización en la industria cerámica (Cabo de Villa-Figueiral et al., 2017). Estas investigaciones han abierto el camino para el desarrollo de investigaciones con vistas a evaluar los recursos de la región con posibilidades de ser empleados como MCS en el desarrollo futuro de la región de Moa.

Se ha reportado el desarrollo y uso de un nuevo sistema cementicio mediante la combinación de materiales arcillosos multicomponentes calcinado, caliza y clínquer que permite la sustitución del 50 % del clínquer (Vizcaíno-Andrés et al., 2015). Este sistema es denominado como *Limestone Calcined Clay Cement* por sus siglas en inglés (LC³) que en Cuba recientemente fue publicado en la norma NC 1208: 2017 con la denominación de cemento TAC (NC 1208, 2017), y se presenta como alternativa para ser producida no solo a escala industrial, sino también a pequeña escala. La evaluación de materias primas para este uso se considera un factor fundamental para potenciar el desarrollo de sistemas cementicios LC³.

A partir de una valoración de la disponibilidad de esta materia prima arcillosa y la posibilidad de utilizarlas como MCS, se plantea la siguiente **situación problémica**:

Las investigaciones realizadas sobre las arcillas del Camino a la Melba corresponden a un trabajo exploratorio, que solo tuvo en cuenta parámetros físico-mecánicos en sistemas cemento arcilla calcinada, en el que el material no fue caracterizado desde

el punto de vista químico-mineralógico, ni evaluado en sistemas ternarios cemento-arcilla calcinada-caliza.

Como **problema de la investigación** se plantea: la insuficiente caracterización del material arcilloso del Camino a la Melba limita su valoración como fuente de materiales cementicios suplementarios.

El **objeto de estudio lo constituyen** arcillas del Camino a la Melba, y el **objetivo general** es caracterizar el material arcilloso del Camino a la Melba para su utilización como material cementicio suplementario en la formulación de aglomerantes ternarios de base cemento, arcilla calcinada y caliza.

Por lo cual, se parte de la siguiente **hipótesis**: Si se caracteriza el depósito arcilloso del Camino a la Melba, es posible valorar su empleo como material cementicio suplementario en la formulación de aglomerantes ternarios de base cemento, arcilla calcinada y caliza.

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

- Caracterizar desde el punto de vista químico y mineralógico el material arcilloso del depósito Camino a la Melba.
- Determinar la reactividad puzolánica a partir de la determinación del índice de actividad de resistencia en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada.
- Evaluar las propiedades físicas - mecánicas de cementos ternarios basados en la mezcla de cemento Portland, arcilla calcinada y caliza.

El **campo de acción** está determinado por:

- Reactividad de los productos de calcinación.

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

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con los materiales puzolánicos, aglomerantes ternarios y la activación térmica de las arcillas para su empleo como puzolanas.
- Selección y preparación de la muestra.

- Caracterización química y mineralógica de la materia prima natural mediante Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico.
- Calcinación de las arcillas a 850 °C en una mufla de laboratorio y molienda del material calcinado hasta alcanzar 66 % del material pasado por el tamiz 45 µm.
- Determinación del índice de actividad de resistencia de los morteros con adición de los productos calcinados.
- Evaluación de los aglomerantes ternarios basado en la mezcla de cemento Portland, arcilla calcinada y caliza.
- Análisis de las perspectivas de utilización de las arcillas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En el presente capítulo se realiza una búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con los materiales puzolánicos y la activación térmica de las arcillas para su empleo como puzolanas.

1.1 Producción del cemento Pórtland. Generalidades

El cemento Portland (CP) es un aglomerante hidráulico inorgánico, polifásico artificial, que se obtiene a partir de un producto intermedio denominado clínquer, el cual se produce mediante la cocción a, aproximadamente, 1450 °C, de una mezcla en proporciones preestablecidas de carbonato de calcio proveniente de la caliza y de aluminosilicatos procedentes de arcillas o margas, u otros materiales de una composición global similar, previamente molidos y homogeneizados. Durante el proceso de cocción se produce una fusión parcial y una recombinación de los componentes de las materias primas dando lugar a nódulos de clínquer de 5-50 mm de diámetro, que esencialmente consisten en silicatos de calcio hidratados. Posteriormente el clínquer mezclado con, aproximadamente, 5 % de yeso, se somete a un proceso de molienda del cual resulta el cemento Portland. En la figura 1.1 se presenta el esquema general de producción del cemento Portland por vía seca.

Este cemento es fabricado aproximadamente en 150 países, fundamentalmente asiáticos, europeos y del medio Oriente, es uno de los productos más usados y con mayor nivel de producción internacional, por su amplio uso en labores constructivas de carácter estructural o no. Es el responsable de aproximadamente el 7 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a nivel mundial y del 5 % del consumo de energía en el sector industrial, sin dudas, una negativa consecuencia ambientalista (IEA/CSI-WBCSD, 2018; Macphee et al., 2010).



Figura 1.1. Proceso de obtención del cemento Portland. Fuente: <http://www.canacem.org.mx/>

En la elaboración del CP, la producción de clínker representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO₂. Se han realizado varias investigaciones con el fin de disminuir estas emisiones por parte de la industria del cemento. La sustitución del clínker a partir del empleo de materiales cementicios suplementarios es la alternativa que a corto plazo ha sido considerada por la industria y por las instituciones responsables del cambio climático (IEA/CSI-WBCSD, 2018; Macphee et al., 2010; VanderWerf, 2012).

La reducción del factor de clínker en el cemento a través del empleo de otros productos reactivos constituye una de las líneas de trabajo establecidas por la industria del cemento en su camino hacia la sostenibilidad ambiental. Se calcula que del total de emisiones de CO₂, aproximadamente el 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica, mientras que el 60 % restante es causado por la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de fabricación del clínker (IEA/CSI-WBCSD, 2018; WBCSD, 2015).

Ante un futuro con un desarrollo socioeconómico mayor, se impone la fabricación de cementos donde se sustituya el clínquer en función del uso constructivo, convirtiéndose en la alternativa más eficiente y sustentable para esta industria.

1.2 Materiales cementicios suplementarios

Los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) son compuestos que se agregan al cemento o al hormigón e influyen en sus propiedades químico-físicas y físico-mecánicas. Se pueden clasificar de acuerdo a su actividad en materiales con actividad hidráulica o materiales con actividad puzolánica.

Los materiales hidráulicos son aquellos que reaccionan directamente con agua y forman hidratos con propiedades cementantes, dentro de estos se encuentran escorias de alto horno. Y como materiales puzolánicos se define a aquellos materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismos posee poca o ninguna propiedad cementante, pero finamente divididos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio y forma compuestos de propiedades cementantes (Snellings et al., 2012).

Las puzolanas pueden ser de origen natural, que comprenden fundamentalmente materiales de origen volcánico o sedimentario, o artificial, en cuyo caso algunas corresponden a subproductos y desechos industriales (cenizas volantes, humo de sílice, ceniza de cascarilla de arroz, entre otros.). La composición química debe ser tal que la suma de los contenidos de los óxidos de silicio (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe) expresados como por ciento en masa, sea superior al 70 % (Juenger et al., 2012; Snellings et al., 2012).

El empleo de los MCS y el nivel de sustitución del clínquer que estos pueden lograr dependen de la naturaleza y características químico - físicas de cada material, así como de su variable disponibilidad en cada región. El factor de reducción de clínquer es limitado por la disminución de la resistencia, sobre todo a edades tempranas, y la baja cinética de reacción de muchos MCS en comparación con la dilución del cemento. Algunos MCS provocan un incremento en la demanda de agua, que tiene un efecto negativo en la reología (Lawrence et al., 2005; Turanli et al., 2004). Todo ello restringe los niveles de sustitución de cemento aprobados en las normas europeas,

por adiciones puzolánicas, hasta el 35 %, en dependencia del tipo de material cementicio utilizado (UNE-EN 197-1, 2011).

Por el impacto que causa con respecto a la reducción de las emisiones de CO₂, al mismo tiempo que posibilitan el aumento de los volúmenes de producción de cemento sin grandes costos de inversión asociados (IEA/CSI-WBCSD, 2018; WBCSD/IEA, 2009), el empleo de MCS como sustitutos del clínquer en la producción de cementos mezclados constituye una de las alternativas ecológicas por excelencia.

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la sustitución del clínquer lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de alto hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Scrivener, 2014). Estos materiales no están presentes en nuestro país, por lo que es necesario valorar otras alternativas.

Los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados con más intensidad, y las reservas y potencial de producción de los productos tradicionalmente más empleados como puzolanas no podrán suplir su creciente demanda, es necesario potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a encontrar, caracterizar y desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, basadas principalmente en el aprovechamiento de los recursos disponibles en cada región o país (Vizcaíno, 2014), que a su vez está en concordancia con la política de desarrollo sustentable. En este contexto, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente por constituir presentar recursos potenciales en todo el mundo.

1.3 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario

1.3.1 Características generales, composición química, estructura y clasificación

Bajo el término arcillas se engloba un vasto grupo de minerales cuyos elementos predominantes son el Si, el Al y el O, y cuyas propiedades físico-químicas

derivan de su composición química, de su particular estructura interna en forma de capas (filosilicatos) y de su tamaño de grano muy fino (Brown, 1961).

Las arcillas están ampliamente distribuidas como constituyente esencial de los suelos y sedimentos, debido a que son mayoritariamente los productos finales de los distintos procesos de degradación de los aluminosilicatos formados a mayores presiones y temperaturas, y que constituyen más del 70 % de la corteza terrestre (Bergaya et al., 2006; Meunier, 2005).

Cuando los minerales arcillosos están presentes en gran cantidad se presentan bajo la forma de rocas arcillosas. La presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral arcillosa es poco frecuente, y solo se da para orígenes muy específicos del yacimiento, como los de tipo hidrotermal. Es más frecuente encontrarlos bajo la forma de depósitos donde se mezclan más de un tipo de fases minerales arcillosas con otros minerales no arcillosos como cuarzo y feldspatos (Velde, 2013).

A los yacimientos, en cuya fracción arcillosa no existe un claro predominio de una fase arcillosa en particular, se les denomina yacimientos arcillosos multicomponentes (Alujas, 2010).

En dependencia de las condiciones de intemperismo y de la composición química de la roca original, varios minerales arcillosos son favorecidos en su formación. Dentro de ellos, los más comunes son la caolinita, las esmectitas y las illitas.

Las illitas son formadas predominantes en climas fríos o templados, las esmectitas en climas mediterráneos y zonas tropicales con diferencias entre las estaciones, mientras que la formación de caolinita es más común bajo condiciones húmedas tropicales y ecuatoriales (Danner, 2013; Meunier, 2005; Velde, 2013).

Tomando en cuenta las fases minerales presentes en las materias primas arcillosas, estas se pueden clasificar en los siguientes grupos de arcillas más comunes (Brigatti et al., 2006; Murray, 2007):

- Grupo caolinita: incluye los minerales caolinita, dickita, haloisita y nacrita.
- Grupo esmectita: incluye pirofilita, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita, hectorita.
- Grupo illita: incluye a las micas arcillosas y estos minerales generalmente provienen de la alteración hidrotermal de las rocas ígneas.

De acuerdo a la manera en que se conforman las capas de los filosilicatos (en que en 2 o 3 capas), las arcillas se dividen en dos grupos principales, según se presenta en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1 Clasificación de los minerales arcillosos más comunes. Modificado a partir de Fernández (Fernández, 2009).

Grupo	Principales minerales arcillosos
1:1	Caolinita, nacrita, dickita, halloysita
2:1	Montmorillonita, Illita

1.3.2 Activación de arcillas mediante la calcinación

Las arcillas no pueden ser empleadas como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica (Muller, 2005). Por esta razón es necesario su activación.

El proceso de activación se puede realizar a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales es la activación mediante la calcinación 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).

Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación). 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 (Heller - Kallai, 2006). Es por eso que en las arcillas calcinadas las fases de alúmina juegan un papel muy importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas de la estructura las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación. Independientemente del tipo de mineral arcilloso, se ha observado que alrededor de los 950 °C toma lugar la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas (Chakraborty, 2014). Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la deshidroxilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica.

1.4 Reactividad puzolánica

1.4.1 Reacción puzolánica

Las bases para el empleo de los materiales puzolánicos como sustitutos parciales del clínquer en el cemento Portland ordinario (CPO) o como materiales mezclados con el propio CPO, se fundamentan en las reacciones ácido-base en su concepción más general. El ataque químico de los iones OH⁻ que provienen de la disolución del hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CPO (componentes básicos) a las redes aluminosilíceas (componentes ácidos) que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas, provoca la ruptura de los enlaces SiO y AlO y la liberación de oxianiones a la solución. Ya que la solución de poros del cemento es esencialmente alcalina, el producto inmediato de la reacción es un gel amorfo donde el K⁺ y el Na⁺ son los cationes dominantes. Sin embargo, la abundante presencia de Ca²⁺ y la baja solubilidad de los CSH y de

las fases AFt y AFm aseguran que este gel sea solo un producto intermedio. Los nuevos productos de hidratación, formados a partir de la reacción de las puzolanas con la CH generada durante la hidratación del CPO, son los responsables de la mejora en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1997).

La composición de los CSH formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los CSH formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja. Si existen apreciables cantidades de alúmina reactiva en la puzolana, tal y como es el caso de las arcillas calcinadas, esta tiende a favorecer no solo la formación de fases de aluminato de calcio, sino también la sustitución parcial del Si por Al en la estructura de los CSH, incrementando así la relación Al/Ca en los CSH, en cuyo caso se refiere a estas fases como CASH (Taylor, 1997).

Al igual que las principales reacciones de hidratación del CPO, las reacciones puzolánicas son exotérmicas, pero como se verifican bajo una cinética más lenta, su aporte al calor de hidratación para un instante determinado es menor, aunque la contribución al calor total acumulado puede llegar a ser significativa (Ramachandran, 2001).

Para el caso particular de las arcillas calcinadas, tres reacciones químicas pueden ser planteadas de forma hipotética para describir la interacción entre el Ca(OH)_2 , y la sílice y la alúmina que se encuentran en un estado de alto desorden estructural. En este caso, las reacciones que son planteadas, tomando como base el metacaolín (MK) (Baronio and Binda, 1997) (Ver figura 1.2).

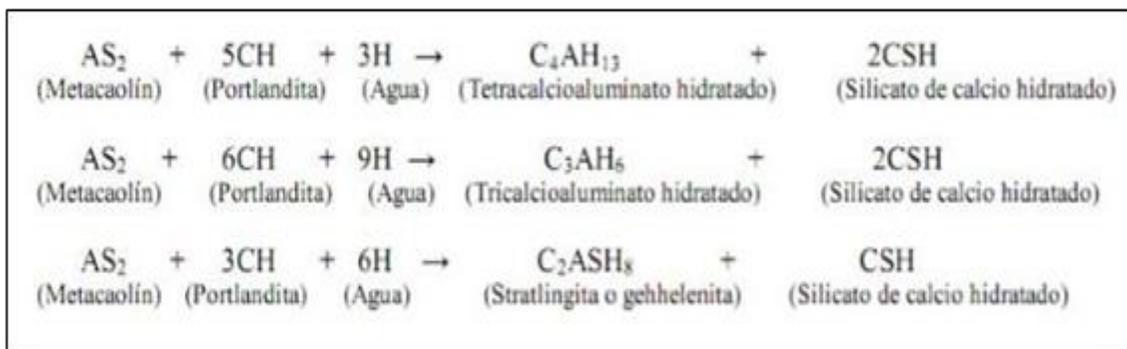


Figura 1.2. Reacciones puzolánicas en sistemas con de las arcillas calcinadas

Los productos predominantes de esta reacción son los CSH y las fases AFm, especialmente del tipo C_4AH_x , mientras que, para las puzolanas obtenidas a partir de arcillas ricas en fases reactivas de alúmina, como la caolinita y las arcillas interestratificadas, la presencia de C_2ASH_8 (stratlingita) y C_3AH_6 ha sido también detectada (Fernández, 2009).

1.4.2 Evaluación de la reactividad puzolánica

Existen diversos métodos para evaluar la reactividad puzolánica, casi todos basados en la medición durante un intervalo de tiempo más o menos largo de distintas propiedades físicas o químicas directamente relacionadas con la reacción puzolánica. En dependencia de las propiedades a evaluar o de los tiempos de ensayo requeridos, pueden ser empleados sistemas Cemento-Puzolana, o Cal - Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones (Alujas, 2010).

La mayoría de los métodos reportados para la evaluación de la reactividad puzolánica están basados en el consumo de Portlandita (Donatello et al., 2010; Tironi et al., 2013). No obstante, tiene limitaciones para la evaluación adecuada de las arcillas calcinadas, pues es muy sensible al contenido de alúmina (Talero and Rahhal, 2009) y para materiales insuficientemente calcinados pueden ocurrir fenómenos de intercambio catiónico, lo cual puede conducir a una sobreestimación de la reactividad puzolánica.

La técnica de Calorimetría Isotérmica ha ganado creciente importancia en los estudios de la hidratación del CPO y el seguimiento de la reacción puzolánica, en la cual se asume que 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 (Alujas et al., 2015). Sobre la base esta técnica se ha desarrollado un nuevo método para la evaluación de la actividad puzolánicas de arcillas calcinadas. El método denominado ensayo o protocolo R^3 por sus siglas en inglés (*Rapid, Relevant, Reliable*) (Avet et al., 2016; F Avet et al., 2015; F. Avet et al., 2015). El calor liberado durante un período de tiempo determinado es directamente

proporcional a la reactividad puzolánica de los productos de calcinación. Los resultados guardan una correlación lineal con los ensayos normalizados de resistencia a la compresión en los sistemas mezclados.

A través de los ensayos de resistencia mecánica se obtienen valiosos datos directamente relacionados con el desempeño del material en la práctica y representan el aporte de todos los factores relacionados con la reacción puzolánica. La determinación del índice de reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados es, sin dudas, el método indirecto más extendido para la evaluación de la reactividad puzolánica y se encuentra referenciado en los documentos normativos de casi todos los países (ASTM C311/C311M - 16, 2016; NC TS 527, 2013). Sin embargo, por sí solos no ofrecen la información necesaria sobre los procesos responsables de la reactividad puzolánica y no pueden ser utilizados como única vía para entender el comportamiento de nuevos materiales puzolánicos pero para evaluar las prestaciones es la técnica más efectiva, que es lo que se necesita en este trabajo.

1.5 Sistema ternario clínquer-arcilla calcinada-caliza

La amplia distribución geográfica de las arcillas caoliníticas, en especial la de bajo grado, y los depósitos de piedra caliza pueden ser alternativas atractivas para la sustitución de clínquer en la producción de cemento. La piedra caliza es utilizada como fuente de carbonato de calcio, y es añadida en adiciones de hasta un 5 % en casos normales, y ha sido demostrado que pueden reaccionar durante la hidratación del cemento y mejorar sus propiedades. Los productos formados son el mono y el hemicarboaluminato de calcio en lugar del monosulfoaluminato, lo que deja más sulfato libre para formar ettringita. Se ha demostrado recientemente usando cálculos termodinámicos que el incremento del volumen de sólidos formados en la hidratación de sistemas ternarios cemento-caliza-puzolana al sustituir caliza por puzolana tiene relación con el contenido de aluminio de la puzolana. En este sentido, el uso de las arcillas calcinadas en

general, puede ser de gran interés, debido a su relativamente alto contenido de aluminio (Vizcaíno, 2014).

En los sistemas ternarios compuestos por clínquer, puzolana y caliza, la arcilla calcinada utilizada como puzolana es rica en aluminio, por lo que introduce aluminio extra al sistema cementicio y se incrementa el volumen de nuevas fases de aluminio como resultado de añadir arcillas. Si se suministra además carbonato de calcio las fases alumínicas reaccionan con este y forman las siguientes fases (Antoni, 2013):



Sobre este principio, es posible sustituir una masa de clínquer por una masa similar de una mezcla de relación 2:1 de arcilla calcinada y carbonato de calcio, para formar productos de hidratación capaces de rellenar el sistema de poros de la matriz y contribuir a la resistencia (Antoni et al., 2012). Un pronóstico basado en la modelación termodinámica muestra 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 (Antoni, 2013).

Este sistema cementicio puede aumentar los límites de sustitución de clínquer sin comprometer el comportamiento de los cementos. Comportamiento similar logran los sistemas ternarios cuando se emplean arcillas de bajo contenido de caolinita. Las propiedades de los cementos producidos son muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Antoni et al., 2012).

El nuevo cemento ternario ha sido producido en Cuba en el 2013, cumpliendo con las especificaciones normalizadas para cementos mezclados (Martirena et al., 2016). Esto abre la posibilidad de continuar investigando sobre la temática, aunque la principal limitante de su generalización está en falta de estudios sobre la disponibilidad de arcillas capaces de ser empleadas como adición activa. En este sentido se ha proyectado esta investigación.

1.6 Disponibilidad de arcillas caoliníticas en Cuba

Uno de los inconvenientes del uso de metacaolín se centró hasta hace muy poco tiempo en la necesidad de arcillas puras con alto contenido de caolinita para su producción. Sin embargo, los estudios realizados recientemente han demostrado que el uso de arcillas de más bajo grado de pureza también se considera una alternativa viable para este uso (Almenares Reyes et al., 2018; Alujas et al., 2015).

En Cuba se encuentran más de 45 depósitos y otros puntos de interés, donde hay presencia de arcillas caoliníticas con bajo grado de caolín con recursos ampliamente distribuidos por toda la isla, con perspectivas de ser empleadas para estos fines (Batista and Coutin, 2013; ONRM, 2016).

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, Sancti Spíritus, 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 (Batista et al., 2010).

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

Existen muchos otros yacimientos, afloramientos y puntos de interés que necesitan un mayor grado de estudio, los de mayor interés para la producción de puzolanas de alta reactividad son las de composición rica en caolín como mineral arcilloso.

En Cuba como en otros países la necesidad de nuevos materiales cementantes suplementarios, surge de la escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria, ceniza volante) o de su localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas) que ocasiona un importante consumo de energía, impacto ambiental negativo y elevado costo, debido al consumo de combustible para la transportación.

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 cemento, sino también su empleo en la elaboración de nuevas fórmulas aglomerantes con mezclas de clínquer- caliza -yeso, con una reducción en el contenido de clínquer de casi un 50 % en masa (Almenares et al., 2017; Martirena et al., 2016; Vizcaíno-Andrés et al., 2015).

Actualmente se realizan investigaciones para continuar profundizando en las aplicaciones de las arcillas calcinadas en la industria del cemento cubano, como puzolanas de alta reactividad. Las principales líneas de investigación en este sentido son las siguientes (Almenares-Reyes, 2017):

- Identificación y evaluación de arcillas caoliníticas como materiales puzolánicos.
- Influencia de las tecnologías de procesamiento sobre las propiedades del cemento ternario clínquer - arcilla calcinada - caliza.
- Estudio de durabilidad de cemento clínquer - arcilla calcinada - caliza y hormigón.
- Evaluación ambiental y económica de la introducción del sistema clínquer - arcilla calcinada – caliza.

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. Sin embargo, aún es necesario incrementar el

conocimiento acerca de los depósitos arcillosos que permita elevar la disponibilidad de esta materia para la producción de adiciones activas.

Conclusiones del capítulo 1

- La producción de cemento es el responsable del 7 % de las emisiones de CO₂ global y el 60 % de estas se emiten durante la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de calcinación.
- La reducción del contenido de clínquer mediante el empleo de arcillas calcinadas es una alternativa con potencialidades para disminuir el impacto medioambiental y satisfacer las demandas de cemento en el país.
- La evaluación de nuevas fuentes de materiales arcillosos permite elevar los conocimientos acerca de sus características y disponibilidad.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo tiene como objetivo exponer los principales métodos, procedimientos, ensayos, técnicas y materiales empleados para caracterizar el depósito de arcilla del Camino a la Melba para su utilización como Material Cementicio Suplementario.

2.1 Características generales del depósito de arcilla

El depósito está ubicado en la región de Cayo Guam, a un lado del camino de la comunidad la Melba, a unos 4 km de la carretera Moa-Baracoa. En la figura 2.1 se observa una fotografía del afloramiento.



Figura 2.1 Fotografía del afloramiento

El afloramiento tiene grandes taludes, posee alrededor de 100 m de extensión y una potencia promedio de 9 m como resultado de la meteorización de gabros en el que se observa un material de aspecto terroso-arcilloso de color blanco rojizo (abigarrado) con intercalaciones de gabros pocos alterados. El grado de accesibilidad es satisfactorio por su cercana ubicación al camino de la Melba.

2.2 Selección, toma y preparación de la muestra

Este afloramiento presenta un bajo grado de estudio desde el punto de vista geológico, y solo se ha reportado un trabajo para su evaluación como fuente de adición activa al cemento. Sin embargo, los resultados de esa investigación corresponden a un estudio exploratorio, por lo que deben tomarse como criterios indicativos, pero no definitivos acerca de la calidad de la materia prima, además de que en ese estudio no fue caracterizado el material desde el punto de vista químico y mineralógico, ni su evaluación en sistemas ternarios cemento-arcilla calcinada-caliza, que debe hacerse, tomando como principales criterios de selección el contenido de minerales arcillosos (contenido de caolinita). De esta forma fue seleccionado el depósito arcilloso objeto de estudio.

El muestreo se produjo con la asesoría de especialistas del departamento de Geología del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Se seleccionó un corte del afloramiento con el objetivo de obtener una muestra representativa de los perfiles de meteorización. El tipo de muestreo empleado fue el de surcos continuos, desde la base hasta la superficie, ya que a partir de este tipo de muestreo se abarca toda la potencia del afloramiento. Se aplicaron tres surcos, las muestras de éstos fueron mezcladas para constituir una muestra compuesta homogénea de 30 kg. Esta muestra fue cuarteada mediante el método del cono y el anillo hasta obtener 4 kg de material para la calcinación.

Una vez homogenizada y cuarteada la muestra fue sometido a un proceso de secado en una estufa marca DHG-9146A y luego fueron calcinadas en una mufla de laboratorio española marca J.C Selecta 2000-367 (Ver figura 2.2). Se calcinó 4 kg de cada material a la temperatura de 850 °C, por considerarse cercana a la temperatura óptima de activación térmica para diferentes arcillas caoliníticas (Alujas et al., 2015;

Fernández, 2009), y que para otras arcillas de la región se han logrado los mejores resultados de reactividad (Almenares-Reyes et al., 2016; Poll-Legrá et al., 2016; Romero-Ramírez, 2014). Las muestras calcinadas extraídas de la mufla, se esparcieron sobre una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente. El material calcinado fue molido en un molino de bolas MB-600, tomando como criterio de molienda un 66 % pasado por el tamiz de 45 μm . El material molido fue utilizado para la elaboración de los morteros para la evaluación de la actividad puzolánica y las propiedades de los aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer.



Figura 2.2. Horno eléctrico J.P Selecta 2000-367

2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural

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

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

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

Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (ATG) se utilizó un instrumento equipado con termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu - DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 800 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min. El contenido de caolinita fue calculado como la pérdida de masa en el intervalo de deshidroxilación de la caolinita, de acuerdo con la metodología reportada por Alujas (Alujas Díaz et al., 2018), pero modificada a un intervalo de temperatura entre 400 °C y 650 °C, para evitar el solapamiento con hidróxidos de aluminio.

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

2.4 Determinación de la reactividad mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados

La resistencia a la compresión en morteros normalizados cemento Portland – arcilla calcinada. La preparación de los morteros y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron siguiendo las especificaciones de la norma NC 506 (NC 506, 2013). Para la elaboración de los morteros se trabajó con un 30 % de sustitución de cemento Portland por arcillas calcinadas. Además, se preparó una serie de referencia con un 100 % de cemento Portland. En todas las series se utilizó un cemento Portland P-35 elaborado con clínquer de la fábrica de cemento Siguaney, con una finura del 94,8 % pasado por el tamiz de 90 μm y una superficie específica de 3329 cm^2/g . La composición química del cemento utilizado se reporta en la tabla 2.1. Los morteros fueron preparados con una relación constante agua / cemento de 0,5. Los morteros se mantuvieron en una cámara de curado durante las primeras 24 horas a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 92 %. Luego las muestras fueron desmoldadas y colocadas en una piscina de curado a una temperatura de 27 ± 1 °C. La resistencia a la compresión se evaluó a las edades de 3, 7 y 28 días.

Tabla 2.1 Composición química del cemento P-35 empleado

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaO libre	RI	PPI
20,37	4,55	3,08	62,09	1,15	2,49	1,10	1,41	3,49

2.5 Evaluación del comportamiento físico-mecánico de los aglomerantes ternarios de base cemento – arcilla calcinada - caliza

2.5.1 Elaboración de los cementos

En la preparación de los cementos de base cemento - arcilla calcinada – caliza, la arcilla calcinada previamente preparada de forma similar para el ensayo de resistencia a la compresión en morteros de 70-30 y el polvo de caliza proveniente del yacimiento Pílon en Mayarí, fueron molidos por separado en un molino de bolas MB-600, tomando como criterio de molienda un 34 % de retenido en el tamiz de 45 μm , criterio similar al empleado para determinar la reactividad puzolánica.

Luego de la molienda de los materiales por separado se procedió a mezclarlos durante 5 min en el mismo molino de bolas MB-600 en las proporciones siguientes: 15 % de caliza, 30 % de arcilla, y 55 % de cemento P-35. Estas proporciones fueron tomadas a partir de las indicaciones de la norma cubana NC-1208 (NC 1208, 2017) para cementos ternarios.

2.5.2 Ensayo de resistencia a la compresión de los cementos

El comportamiento de los cementos se evaluó mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros. La preparación de los morteros y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron en el laboratorio de la empresa Constructora Integral No. 3, siguiendo las especificaciones de la norma NC 506 (NC 506, 2013). Los morteros fueron preparados con una relación constante agua/cemento de 0,5, sin adición de plastificantes, se mantuvieron en una cámara de curado durante las primeras 24 horas a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 92 %. Luego las muestras fueron desmoldadas y colocadas en una piscina de curado a una temperatura de 27 ± 1 °C. La resistencia a la compresión se evaluó a las edades de 3, 7 y 28 días en una prensa hidráulica de 300 kN (ver figura 2.3) y fueron comparadas con las especificaciones de la norma NC 1208 (NC 1208, 2017).



Figura 2.3. Prensa hidráulica empleada para los ensayos de resistencia a la compresión

Conclusiones del capítulo 2

- La descripción de las características del afloramiento y su nivel de acceso, hacen de este material arcilloso una atractiva materia prima para su utilización como material cementicio suplementario.
- Los métodos y técnicas empleadas para la caracterización de las muestras químico-mineralógica de las muestras de arcillas y físico-mecánicas de los morteros son adecuadas para la obtención de resultados confiables en la investigación.
- Los procedimientos empleados para la investigación permite evaluar la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas y su comportamiento en sistemas ternarios cemento – arcilla calcinada – caliza.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química, mineralógica, morfológica y físico-mecánica de la arcilla, a partir de los cuales se evalúan los materiales analizados como Material Cementicio Suplementario.

3.1 Resultados de la caracterización química y mineralógica

Los resultados de la composición química se presentan en la tabla 3.1. Se observa que los compuestos que aparecen como constituyentes en mayores cantidades son óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, y en menores cantidades óxidos de calcio, sodio, magnesio, manganeso y potasio y otros. Presenta un relativamente elevado valor de pérdida por ignición. La composición promedio de las muestras de arcillas estudiadas se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana. Por otro lado esta composición es similar a las obtenidas por Poll-Legrá (Poll-Legrá, 2013) para estudios realizados anteriormente, esto demuestra la similitud de la composición de los afloramientos de la región.

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de arcilla natural

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	MnO	K₂O	Na₂O	Otros	PPI
39,02	33,52	9,05	0,04	0,19	0,06	0,14	0,12	3,22	14,64

Es necesario destacar además los altos contenidos de hierro, que pueden encontrarse bajo la forma de óxidos o hidróxidos, que son en gran medida los responsables del color rojizo de la arcilla.

El contenido total de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, es superior al 70 %, lo cual permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la NC TS 528 para materiales puzolánicos.

La elevada relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($\sim 0,86$), cercana la relación teórica para los minerales del grupo de la caolinita, pero con un contenido total de SiO_2 inferior al de la caolinita, lo cual puede estar relacionado a la presencia de otras fases no arcillosas ricas en Al_2O_3 , características de este tipo de sistemas altamente meteorizados, al igual que los relativamente bajos contenidos de elementos alcalinos y alcalino-térreos, que son lavados durante el proceso de formación de la corteza de intemperismo.

Este análisis se confirma en la caracterización mineralógica que se presenta en la figura 3.1. Las principales fases minerales identificadas por DRX en la arcilla natural son la caolinita [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$], gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], y hematita [Fe_2O_3]. Existen máximos correspondientes a la caolinita que se solapan en un mismo pico una fase con otra. Esto es características de materiales multicomponentes producto del intemperismo de rocas básicas.

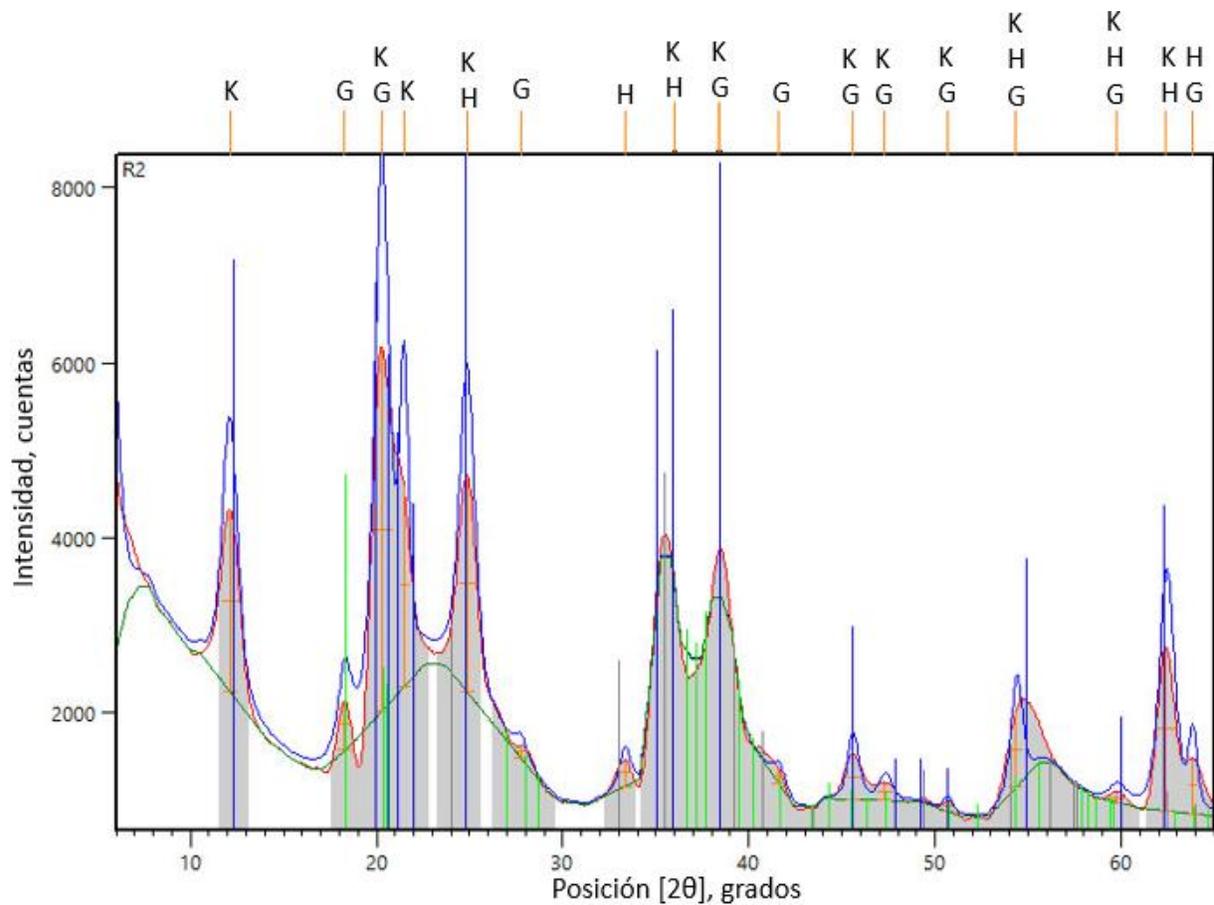


Figura 3.1 Diffractograma de la muestra de arcilla natural

En la curva de análisis termogravimétrico derivativo puede verse que entre 30 y 110 °C se presenta un efecto de pérdida de masa asociado a la deshidratación del sistema. La magnitud de este efecto confirma la presencia de arcillas con poca capacidad de absorción de agua. Este efecto va seguido de otro intenso entre los 240 y 370 °C, que puede ser asignado a la descomposición de fases de hierro y/o aluminio, en este caso particular a la gibbsita, mineral que se ha reportado mediante DRX. La pérdida de masa en el rango de los 370 a los 590 °C y con una temperatura de pico cercana a los 496 °C, se debe en su mayor parte a la deshidroxilación de la caolinita, aunque puede aparecer la contribución de la gibbsita.

El contenido de caolinita es de 68,02 %, superior al que se exige como mínimo (40 %) para considerar un material arcilloso con potencial de ser empleado como material cementicio suplementario.

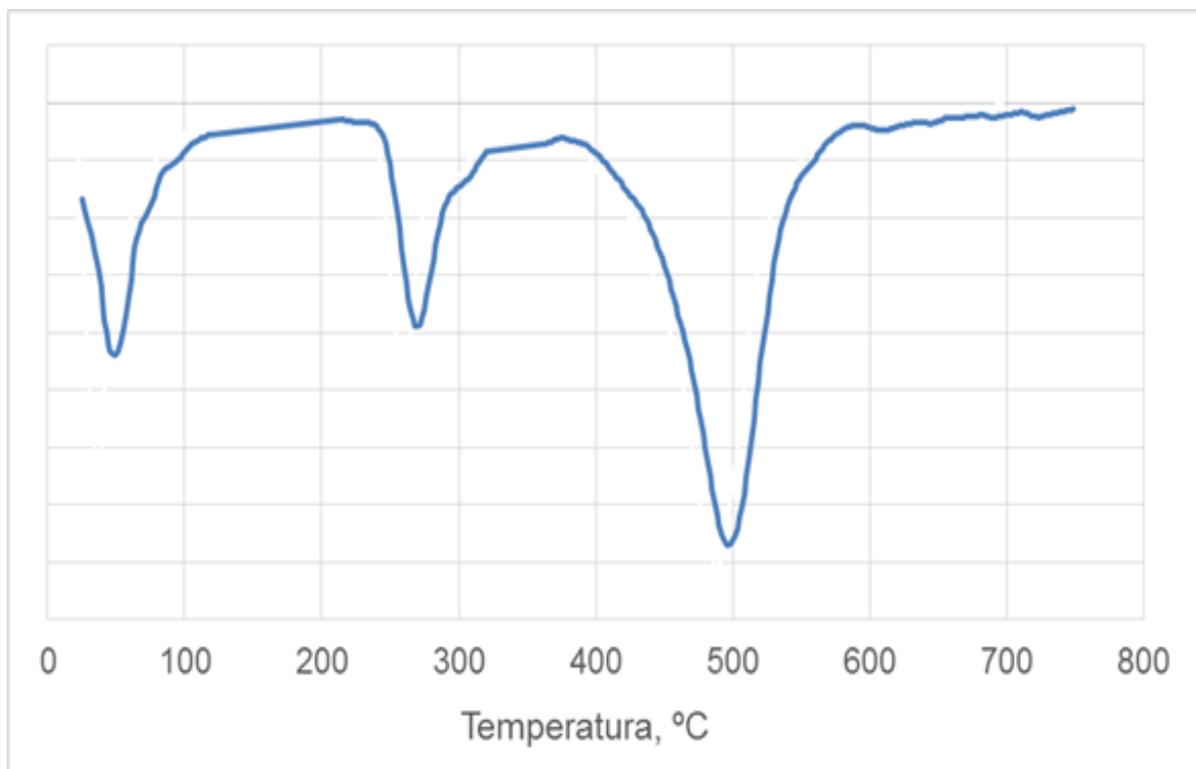


Figura 3.2 Curva de análisis termogravimétrico derivativo

A continuación se presenta en la tabla 3.2, una comparación con los criterios límites reportados por varios autores (Almenares-Reyes, 2017; Alujas Díaz et al., 2018) para la evaluación preliminar de un material arcilloso como adición activa en la formulación

de cemento ternario de base cemento-arcilla calcinada caliza. A partir de esto se puede decir que de forma preliminar el material arcilloso analizado tiene potencial para ser empleado como MCS.

Tabla 3.2. Comparación con los criterios límites establecidos

Componente	Criterios límites	Material actual
Al ₂ O ₃	>18,0 %	33,52 %
CaO	<5,0 %	0,04 %
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	>0,3	0,86
PPI	>7,0 %	14,64 %
Caolinita	> 40 %	68,02 %

3.2 Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada

Se puede apreciar en la figura 3.3, que la arcilla calcinada a 850 °C tiene un tamaño máximo de partículas 678 µm y diámetro medio de 77 µm. Presenta un 66,32 % pasado por el tamiz 45 µm, lo cual cumple con los requisitos de granulometría referidos en la norma cubana NC TS 528 (NC TS 528, 2013) para puzolanas, cumpliendo con la planificación de la investigación.

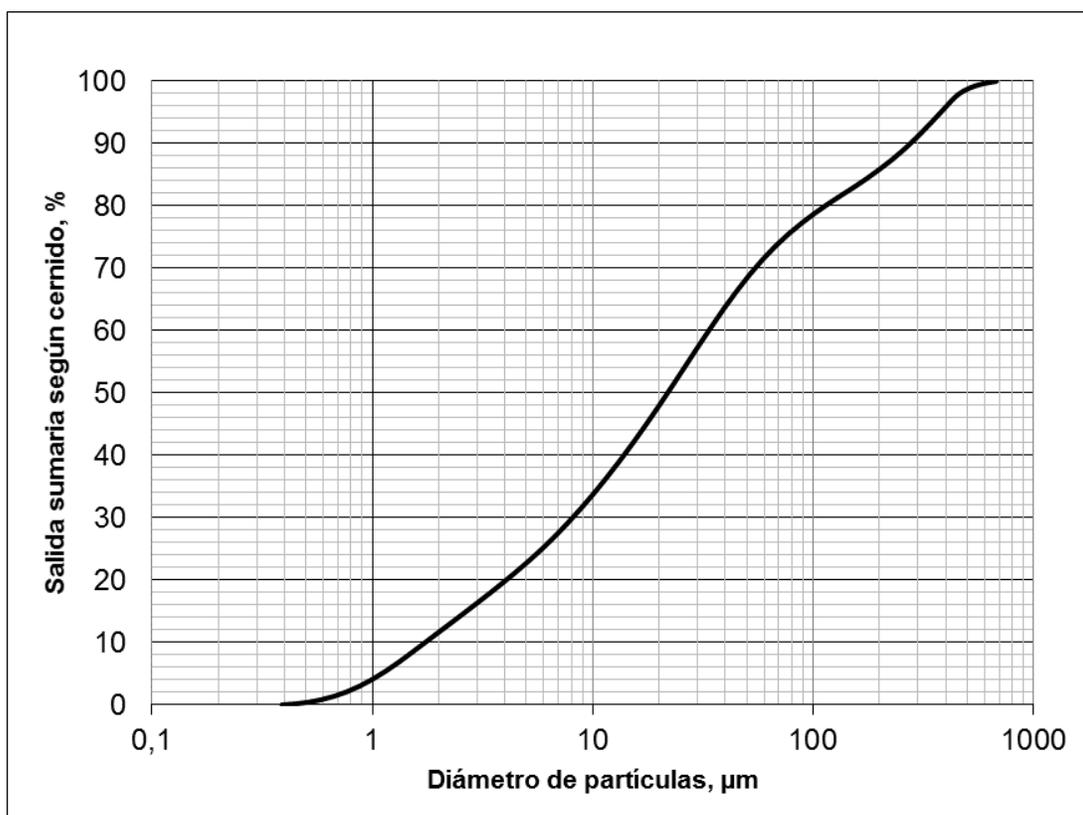


Figura 3.3 Característica de tamaño de la arcilla calcinada

En la distribución de tamaño de partículas del cemento que se presenta en la figura 3.4, se observa un material más fino que las arcillas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm , no obstante se comporta como el material más grueso hasta los 11 μm , a partir de aquí comienza a superar en finura a la arcilla calcinada. Este comportamiento puede tener influencia en las resistencias totales de los sistemas, pero no de forma particular debido a que cada mezcla se elabora con el mismo cemento de referencia.

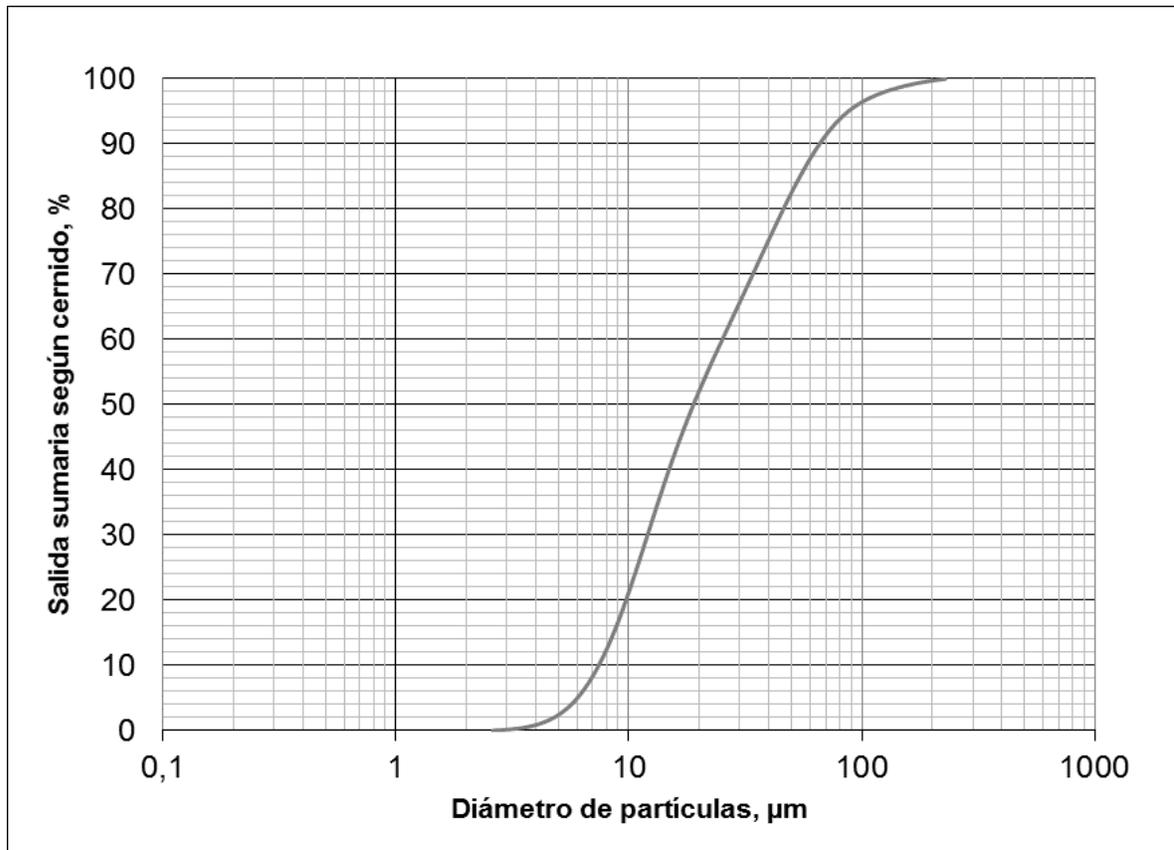


Figura 3.3 Característica de tamaño del cemento P-35

3.3 Índice de actividad de resistencia en sistema CPO-Puzolana

En la figura 3.5 se muestran los resultados promedios de la resistencia a la compresión para los morteros patrones y morteros donde fue sustituido el 30 % de cemento por arcilla calcinada. De acuerdo con estos resultados se distingue que para los 3 y 7 días, la resistencia de los morteros con arcilla es menor que la mostrada por los morteros patrones. Este comportamiento puede estar vinculado con la

granulometría fina del cemento, que ha provocado una aceleración de la hidratación a edades tempranas en comparación con la reactividad puzolánica. Sin embargo, a los 28 días, los morteros con arcilla calcinada sobrepasan la resistencia promedio de la referencia, lo que indica un predominio de la reactividad aportada por la arcilla calcinada.

En la tabla 3.3 se presenta el índice de actividad de resistencia. Este índice se incrementa en el tiempo, lo que reafirma el comportamiento característico de un material puzolánico. A los 28 días presenta un valor de 100,18 %, superior al valor mínimo (75 %) establecido por la norma NC TS 528 (NC TS 528, 2013).

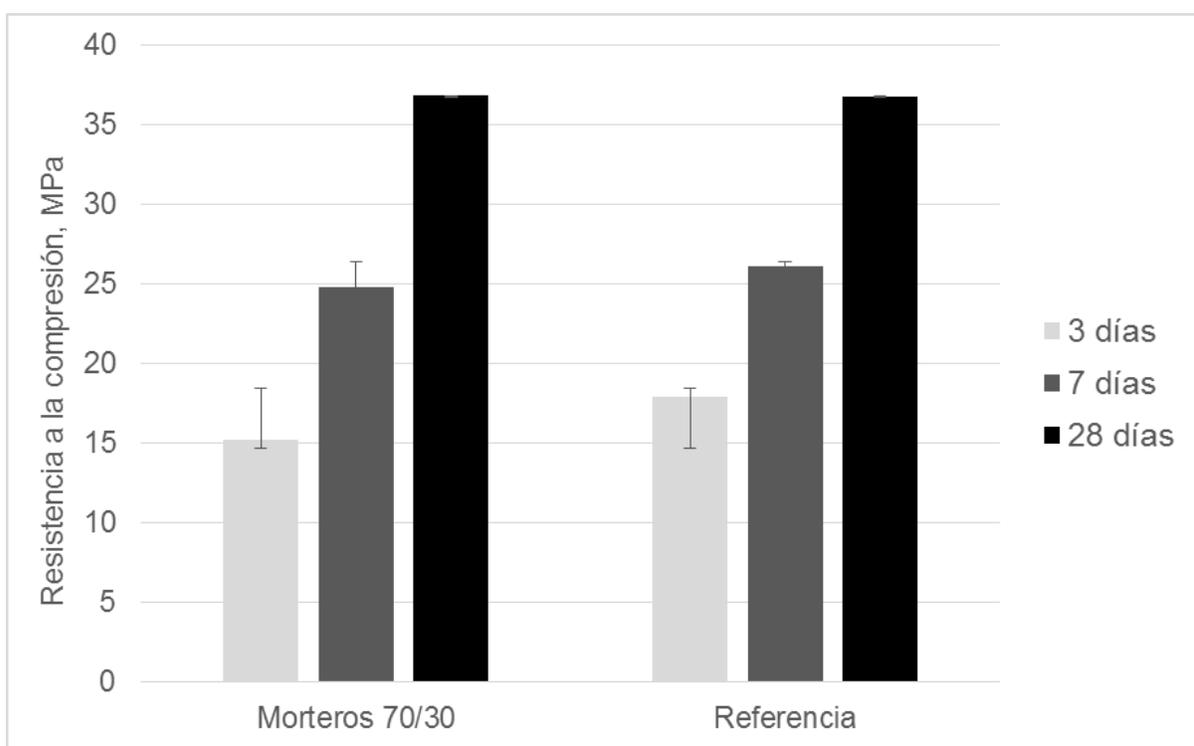


Figura 3.5. Resistencia de los morteros con arcilla calcinada

Tabla 3.3 Resistencia relativa o índice de actividad de resistencia

Edad de ensayo	Índice de Actividad de Resistencia (IAR), %
3 días	85,08
7 días	94,91
28 días	100,18

3.4 Resistencia físico - mecánica en Cementos Ternarios

En la figura 3.6 se presenta la resistencia a la compresión de los morteros de cementos ternarios de base cemento – arcilla calcinada – caliza y de referencia. Se observa una similitud con respecto a los morteros, solo con 30 % de arcilla calcina, pero en este caso la resistencia del cemento ternario supera desde los 7 días la resistencia del cemento patrón. Este comportamiento puede obedecer a un cambio el mecanismo de reacción debido a la adición de caliza, lo cual trae consigo que reaccione el carbonato de calcio proveniente de esta con los aluminatos del cemento P-35 y la arcilla calcinada.

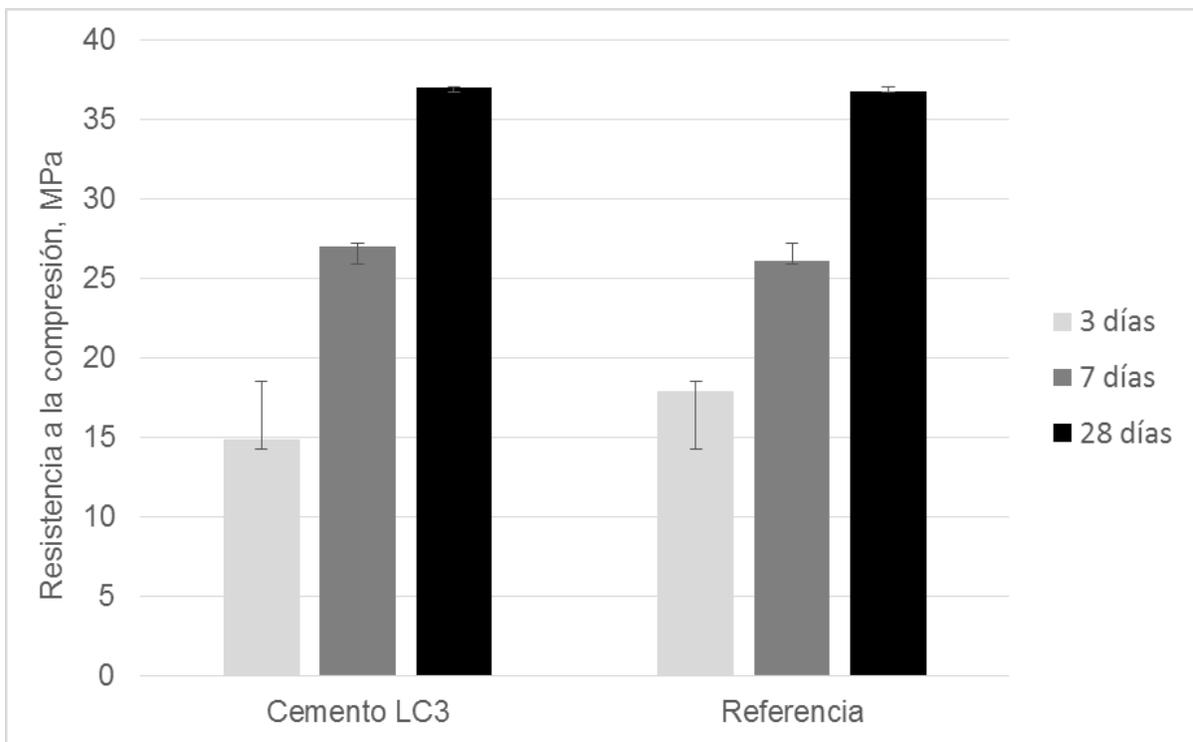


Figura 3.6. Resistencia de los morteros de cementos ternarios

Los resultados obtenidos hasta aquí confirman las perspectivas de utilización de los materiales evaluados para su empleo como MCS. De acuerdo con el comportamiento de este sistema, el cemento ternario evaluado puede ser clasificado como TAC-35, según la norma cubana NC 1208 (NC 1208, 2017).

3.5 Valoración del empleo de arcillas calcinadas en la producción de cemento

Las emisiones totales estimadas para el cemento de bajo carbono o LC³, presentan reducciones superiores a los 300 kg CO₂/tonelada respecto al cemento P-35 y 200 kg CO₂/tonelada respecto al PP-25. Esto representa de un 25 a 35 % de reducción en relación con la práctica diaria que es de 14 %, cuando se usa puzolana natural para un PP-25 (Berriel et al., 2015; Vizcaíno-Andrés et al., 2015). Esto quiere decir que se disminuye en el nuevo cemento en casi dos veces las emisiones logradas en el cemento PP-25.

Aunque este proceso trae consigo la calcinación de la arcilla, los consumos energéticos totales y las emisiones de CO₂ también están por debajo del consumo habitual que acarrea la producción de P-35. En la tabla 3.4 se presentan algunas variantes donde se observa esta tendencia. Los datos fueron tomados a partir de Martirena (Martirena et al., 2016).

Tabla 3.4. Consumo energético y contribución a la disminución de las emisiones

Tecnología	Energía (MJ/t)	Emisiones (kg CO₂/t)
Calcinación de arcilla en horno rotatorio adaptado	3088	249
Horno rotatorio	2620	249
Calcinador flash	2734	196
Producción de P-35 (proceso húmedo)	7530	930
Producción de P-35 (proceso seco)	4185	900

Los ahorros en costo en relación al cemento P-35 están sobre el 10 %, en dependencia de la distancia del depósito de arcilla, del medio de transporte y del clínquer o cemento que se emplea.

Los resultados obtenidos en este trabajo, demuestran que la materia prima disponible en el territorio tiene perspectivas de utilización, con resultados superiores a los obtenidos para materiales puzolánicos naturales utilizados tradicionalmente para la producción de cementos mezclados (Figura 3.7).

Dentro de las alternativas posibles para la introducción de este material en la industria de materiales de construcción se encuentran:

- Largo Plazo: Producción de arcillas calcinadas en las condiciones industriales, empleando horno rotatorio existente en las fábricas del país.
- Corto Plazo: Producción de arcillas calcinadas en facilidades de calcinación a nivel local.

El escenario en el corto plazo para la calcinación de arcillas es una estrategia que se debe desarrollar para aprovechar las capacidades instaladas. Esto conducirá a la disminución de las emisiones de CO₂ en la producción de cemento, disminución de los costos en el cemento y en la medida de lo posible incrementar la disponibilidad de aglomerante.

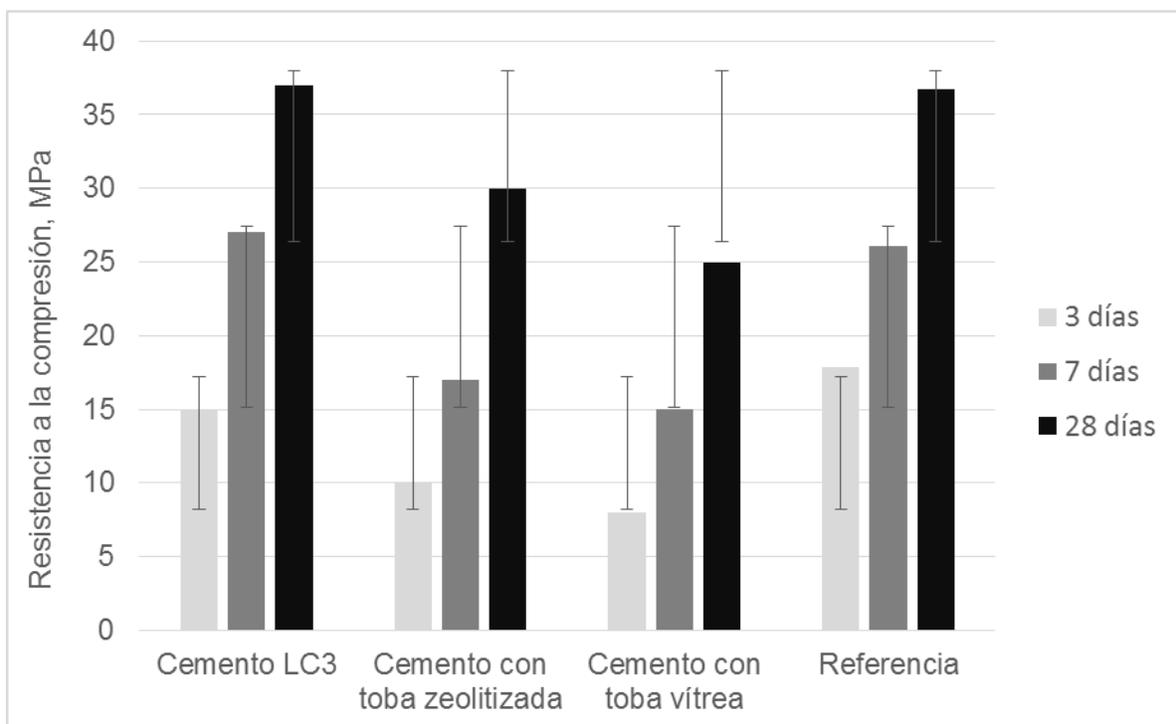


Figura 3.7 Comparación de la resistencia a compresión entre el cemento LC3, y cementos mezclados con tobas zeolitizadas y tobas vítreas.

Conclusiones del capítulo 3

- La arcilla estudiada presenta una composición química y mineralógica adecuada para ser considerada con potencial para su evaluación como material cementicio suplementario. Las principales fases minerales identificadas son caolinita, gibbsita y hematita.
- La resistencia a la compresión de los morteros adicionados, presenta un índice de actividad de resistencia a los 28 días, superior al 75 % que es el valor mínimo exigido por la norma cubana NC TS 528.
- El cemento evaluado alcanza a los 7 y 28 días, la resistencia a la compresión del cemento de referencia.

CONCLUSIONES

Una vez caracterizado el material arcilloso del Camino a la Melba, haber determinado el carácter puzolánico y su comportamiento en sistemas ternarios se concluye que:

- El material arcilloso evaluado se caracteriza por un elevado contenido de óxidos de aluminio, silicio y hierro. Las principales fases minerales identificadas en la materia prima son la caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, y hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$. El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 (81,59 %) y su contenido de caolinita (68,02 %) asegura que es un material con características adecuadas para ser empleado como material cementicio suplementario.
- Los morteros con arcilla calcinada a 850 °C presentan un índice de actividad puzolánica a los 28 días de 100,18 %, superior al valor mínimo requerido (75 %) para que el material pueda ser utilizado como adición puzolánica. Las diferencias de resistencia apreciables a los 3 y 7 días de hidratación están dados por la finura del cemento.
- Los morteros de aglomerantes base cemento - arcilla calcinada – caliza, superan los valores de resistencia a la compresión del cemento P-35 desde los 7 días, lo que obedece a la sinergia entre los aluminatos de la arcilla y el carbonato de la caliza, comportándose como un cemento ternario TAC-35.

RECOMENDACIONES

- Continuar el estudio de los afloramientos de la región para incrementar la disponibilidad de materiales arcillosos con perspectivas de ser utilizados como materiales cementicios suplementarios.
- Elaborar un proyecto para la determinación de los recursos arcillosos del afloramiento que fundamente una futura explotación como fuente de materiales cementicios suplementarios.
- Formular diferentes tipos de cementos a partir de los materiales estudiados para evaluar en la industria local de materiales de construcción.

BIBLIOGRAFÍA

- Almenares-Reyes, R.S., 2017. Potencialidades de arcillas caoliníticas cubanas para la obtención de materiales cementicios suplementarios (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Díaz, A., Poll-Legrá, L., Bassas-Noa, P.R., Betancourt-Rodríguez, S., Martirena-Hernández, J.F., Leyva-Rodríguez, C.A., 2016. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza (LC3). *Minería y Geología* 32, 63–76.
- Almenares, R.S., Vizcaíno, L.M., Damas, S., Mathieu, A., Alujas, A., Martirena, F., 2017. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Studies in Construction Materials* 6. doi:10.1016/j.cscm.2017.03.005
- Almenares Reyes, R.S., Díaz, A.A., Rodríguez, S.B., Rodríguez, C.A.L., Hernández, J.F.M., 2018. Assessment of Cuban kaolinitic clays as source of supplementary cementitious materials to production of cement based on clinker – Calcined clay – Limestone, RILEM Bookseries. doi:10.1007/978-94-024-1207-9_4
- Alujas, A., 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K., Martirena, F., 2015. Pozzolanitic reactivity of low grade kaolinitic clays : Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science* 108, 94–101. doi:10.1016/j.clay.2015.01.028
- Alujas Díaz, A., Almenares Reyes, R.S., Arcial Carratalá, F., Martirena Hernández, J.F., 2018. Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic

clay deposits as a source of SCMs, RILEM Bookseries. doi:10.1007/978-94-024-1207-9_5

Antoni, M., 2013. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone (Tesis Doctoral). Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suiza.

Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K., 2012. Cement substitution by blends of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research* 42, 1579–1589. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006

ASTM C311/C311M - 16, 2016. Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-cement concrete.

Avet, F., Snellings, R., Alujas, A., Ben, M., Scrivener, K., 2016. Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research* 85, 1–11. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015

Avet, F., Snellings, R., Alujas, A., Scrivener, K., 2015. Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) testing method to evaluate the pozzolanic activity of calcined clays. 14th International Congress on the Chemistry of Cement 85, 1–7. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015

Avet, F., Snellings, R., Alujas, A., Scrivener, K., 2015. Development of a New Rapid, Relevant and Reliable (R3) Testing Method to Evaluate the Pozzolanic Reactivity of Calcined Clays, in: Scrivener, K., Favier, A. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 539–544. doi:10.1007/978-94-017-9939-3_67

Baronio, G., Binda, L., 1997. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* 11, 41–46. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(96)00032-3

Batista, R., Coutin, D., 2013. Potencialidades de las puzolanas naturales y arcillas caoliníticas como aglomerantes en Cuba, in: 10mo Simposio Internacional de Estructuras, Geotecnia Y Materiales de Construcción. Cayo Santa María, Santa

Clara, Cuba.

- Batista, R., García, M.A., González, E.M., 2010. Sistema Informativo para los recursos minerales de Cuba, INFOYAC. La Habana, Cuba.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), 2006. Handbook of Clay Science, 1st ed. Elsevier Ltd., Amsterdam, Netherland.
- Berriel, S.S., Díaz, Y.C., Hernández, J.F.M., Habert, G., 2015. Assessment of sustainability of low carbon cement in cuba. Cement pilot production and prospective case, RILEM Bookseries. doi:10.1007/978-94-017-9939-3_23
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 19–86. doi:10.1016/S1572-4352(05)01002-0
- Brown, G., 1961. The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals, 2nd ed. Jarrold & Sons Ltd., London, UK.
- Cabo de Villa-Figueiral, S.R., Palacios-Rodríguez, A., Garrido-Rodríguez, M., 2017. Lixiviación ácida inversa en la eliminación de hierro de la arcilla caolinítica de Cayo Guam , Moa , Cuba. Minería y Geología 33, 64–76.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Scrivener, K., Alujas, A., Martirena, J.F., 2010. Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. Revista Ingeniería de Construcción 25, 329–352.
- Chakraborty, A.K., 2014. Phase transformation of kaolinite clay, Phase Transformation of Kaolinite Clay. doi:10.1007/978-81-322-1154-9
- Danner, T., 2013. Reactivity of Calcined Clays (Tesis Doctoral). NTNU, 2013:218. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement and Concrete Composites 32, 121–127. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008
- Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. Clay Minerals 38, 403–432. doi:10.1180/0009855033840106

- Fernández, R., 2009. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries (Tesis Doctoral). Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur. École Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Suiza.
- Heller - Kallai, L., 2006. Thermally modified clay minerals, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 289–308.
- IEA/CSI-WBCSD, 2018. Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry 2060. París y Ginebra, Francia y Suiza.
- Juenger, M.C.G., Provis, J.L., Elsen, J., Matthes, W., Hooton, R.D., Duchesne, J., Courard, L., He, H., Michel, F., Snellings, R., De Belie, N., 2012. Supplementary cementitious materials for concrete: characterization needs., in: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, p. imrc12-1488. doi:10.1557/opl.2012.1536
- Juenger, M.C.G., Siddique, R., 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. Cement and Concrete Research 78, 10. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.018
- Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and. Cement and Concrete Research 1092– 1105.
- Macphee, D.E., Lodeiro, I.G., Sinthupinyu, S., 2010. Alternative Cementitious binders chemical perspectives.
- Martirena, F., Alujas, A., Vizcaino, L., Berriel, S., Díaz, E., Abdel, P., Almenares, R., Scrivener, K., Antoni, M., Habert, G., Favier, A., 2016. Desarrollo y producción industrial de un cemento de bajo carbono en Cuba. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba 6, 1–8.
- Martirena, J., Fernandez, R., Alujas, A., Castillo, R., Scrivener, K., 2011. Production of activated clays for low cost building materials in developing countries, in: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Cementing and Sustainable Future. Madrid, España, pp. 1–7.

- Meunier, A., 2005. *Clays*, 2nd ed. Springer Science & Business Media, Berlin - Heidelberg - New York.
- Muller, C.J., 2005. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Murray, H.H., 2007. Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties, in: *Applied Clay Mineralogy: Occurrences; Processing and Applications of Kaolins; Bentonites; Palygorskitesepiolite; and Common Clays*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 7–31.
- NC 1208, 2017. Cemento Ternario - Especificaciones.
- NC 506, 2013. Cemento hidráulico. Método de ensayo. Determinación de la resistencia mecánica.
- NC TS 527, 2013. Cemento hidráulico-Métodos de ensayo-Evaluación de las puzolanas.
- NC TS 528, 2013. Cemento hidráulico - Puzolanas- Especificaciones.
- Njila, T., Díaz-Martínez, R., 2016. Estudio químico-mineralógico de los perfiles lateríticos ferrosialíticos en los sectores Téneme, Farallones y Cayo Guam en el noreste de Cuba. *Revista Geológica de América Central* 54, 67–83. doi:10.15517/rgac.v54i0.21149
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., Rojas, L.A., 2010a. An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba. *Minería y Geología* 26, 14–34.
- Njila, T., Díaz, R., Proenza, J., Orozco, G., 2010b. Semi-quantitative mineralogical valuation of the non-nickeliferous weathering crusts in the northeast of Cuba. *Minería y Geología* 26, 1–15.
- ONRM, 2016. Balance Nacional de Recursos y Reservas Minerales No Metálicos. La Habana, Cuba.
- Poll-Legrá, L., 2013. Actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas del afloramiento Zona 2 de la manifestación Cayo Guam (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Poll-Legrá, L., Almenares-Reyes, R.S., Romero-Ramírez, Y., Alujas-Díaz, A., Leyva-

- Rodríguez, C.A., Martirena-Hernández, J.F., 2016. Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta Moa, Cuba. *Minería y Geología* 32, 15–27.
- Pons, J., 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., 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.
- Ramachandran, V.S., 2001. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Building Materials Science Series.
- Romero-Ramírez, Y., 2014. Caracterización de la actividad puzolánica de arcillas de la región de Cayo Guam para su utilización como material cementicio suplementario (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Sabir, B., Wild, S., Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. *Cement and Concrete Composites* 23, 441–454. doi:10.1016/S0958-9465(00)00092-5
- Samet, B., Mnif, T., Chaabouni, M., 2007. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cement and Concrete Composites* 29, 741–749. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012
- Scrivener, K.L., 2014. Options for the future of cement. *The Indian Concrete Journal* 88, 11–21.
- Shi, C., Day, R.L., 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research* 31, 813–818. doi:10.1016/s0008-8846(01)00481-1
- Snellings, R., Mertens, G., Elsen, J., 2012. Supplementary cementitious materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74, 211–278.
- Talero, R., Rahhal, V., 2009. Calorimetric comparison of Portland cements containing silica fume and metakaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 96,

383–393. doi:10.1007/s10973-008-9096-x

Taylor, H.F.W., 1997. Cement Chemistry. Thomas Telford.

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37, 319–327. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002

Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., 2004. Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research* 34, 2277–2282. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.011

UNE-EN 197-1, 2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

VanderWerf, P., 2012. Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that withstands chemical attack and high temperatures.

Velde, B. (Ed.), 2013. Origin and Mineralogy of Clays. *Clays and the Environment*. Springer Science & Business Media, Guelders, Netherlands. doi:10.1007/978-3-662-12648-6

Vizcaíno-Andrés, L.M., Sánchez-Berriel, S., Damas-Carrera, S., Pérez-Hernández, A., Scrivener, K.L., Martirena-Hernández, J.F., 2015. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción*. doi:10.3989/mc.2015.00614

Vizcaíno, L.M., 2014. Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer - arcilla calcinada - caliza (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.

WBCSD, 2015. Low carbon technology partnerships initiative (LCTPi). Geneve, Suiza.

WBCSD/IEA, 2009. Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050. IEA Publications, Paris, France.

