



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

# **EVALUACIÓN DE ARCILLAS DEL YACIMIENTO LA DELTA COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS**

---

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

**Jorge Leydis Ramírez Suárez**

**Moa  
2015**



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

# **EVALUACIÓN DE ARCILLAS DEL YACIMIENTO LA DELTA COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS**

---

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

**Autor: Jorge Leydis Ramírez Suárez**

**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  
2015**

**DEDICATORIA**

**A LA MEMORIA DE MI MADRE.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas aquellas personas que han incidido en mi formación como profesional, a mis profesores. En especial a mi tutor Roger Samuel Almenares Reyes, MSc., que ha hecho posible la culminación exitosa de esta investigación.

A mi gran amigo del alma Pedro Rafael Bassas Noa, por sus buenos consejos y apoyo en todos los momentos de mi vida, tanto en lo profesional como en lo espiritual. Por ser un buen trabajador y mostrar los resultados que hoy se reflejan en esta tesis de grado.

A mi hermana Karina Terrero Suárez, Yalina Domínguez Suárez y a mi esposa Ingrid Aguilar Morris por su apoyo incondicional a lo largo de estos 6 años de mi carrera.

A todos aquellos que de una forma u otra hicieron posible el sueño de realizarme ingeniero y poder aportar al desarrollo de mi país.

MUCHAS GRACIAS.

## **PENSAMIENTO**

“Debe evitarse hablar a los jóvenes del éxito como si se tratase del principal objetivo en la vida. La razón más importante para trabajar en la escuela y en la vida es el placer de trabajar, el placer de su resultado y el conocimiento del valor del resultado para la comunidad.”

Albert Einstein

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se evaluó la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas del sector La Delta sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación. Se caracterizó desde el punto de vista químico y mineralógico el material arcilloso natural a través de técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo y la evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación de la resistencia a la compresión en sistemas cemento Pórtland – 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 y calcinado. 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, goethita, hematita y gibbsita). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico, al obtenerse para todos los casos valores superiores a los mostrados por el cemento utilizado como patrón de referencia. Los mejores valores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 850 °C. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso del sector la Delta posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

## **ABSTRACT**

In this paper the influence of chemical and mineralogical characteristics of clays Sector Delta on the pozzolanic reactivity of its products calcination was evaluated. Characterized from the chemical point of view and mineralogical natural clay material through techniques of XRF, XRD, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy and the evaluation of the pozzolanic reactivity from the determination of the resistance compressive Portland cement systems - calcined clay and alkali solubility through the determination of aluminum, silicon and iron by atomic absorption spectrometry and calcined in the natural clay material. The chemical components were identified, of silicon, aluminum and iron oxide, which are associated with the mineral phases present in the clay material (kaolinite, goethite, hematite and gibbsite). Calcined clays under different calcination temperatures behave like pozzolanic material, to be obtained in all cases greater than shown by the cement used as reference standard. The best values were obtained at the calcination temperature of 850 ° C. From the analysis it is concluded that the clay material the Delta sector has potential for use as a supplementary cementitious material.

ÍNDICE	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>0</b>
<b>1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL.....</b>	<b>3</b>
1.1. Contexto actual en la producción de Cemento Portland Ordinario .....	3
1.2. Materiales Cementicios Suplementarios .....	4
1.2.1. Generalidades .....	4
1.2.2. Actividad puzolánica y reacción puzolánica .....	5
1.2.3. Técnicas de evaluación de la reactividad puzolánica .....	7
1.3. Arcillas activadas térmicamente como MCS .....	9
1.3.1. Arcillas. Generalidades .....	9
1.3.2. Activación térmica de arcillas .....	10
1.3.3. Arcillas multicomponentes como fuente de MCS .....	12
1.4. Empleo de las arcillas calcinadas como MCS en el contexto cubano .....	14
1.4.1. Empleo de arcillas calcinadas en cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer.....	14
1.4.2. Utilización de los MCS en Cuba. Disponibilidad de arcillas para la obtención de materiales puzolánicos. ....	16
Conclusiones parciales del capítulo .....	17
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
2.1. Selección y muestreo de la materia prima .....	18
2.1.2. Muestreo de la materia prima.....	20
2.2. Procesamiento y caracterización de la materia prima .....	20
2.2.1. Procesamiento de la materia prima .....	20
2.2.2. Caracterización química y mineralógica de las muestras .....	21
2.3. Determinación de hierro, aluminio y silicio disueltos en álcalis .....	22
2.4. Ensayos de resistencia a la compresión en morteros .....	23
Conclusiones Parciales .....	23
<b>3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>25</b>



3.1. Caracterización de la materia prima .....	25
3.2. Evaluación de la reactividad puzolánica.....	28
3.2.1. Aluminio, silicio e hierro solubles en álcali .....	28
3.2.2. Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión en morteros.....	30
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>33</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>34</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>35</b>

## INTRODUCCIÓN

El cemento Portland (CPO), a pesar de ser uno de los materiales artificiales más utilizados por el hombre (Hendriks et al., 1998; Vanderley, 2002), también ha resultado ser uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta, debido a que su proceso productivo en lo fundamental está ajustado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (materias primas y combustibles), y se emiten en él significativos volúmenes de gases de efecto invernadero (Martirena, 2003).

Con el fin de atenuar el incremento de las emisiones de CO<sub>2</sub> por la producción de cemento se han propuesto una serie de soluciones dentro de las que se encuentran las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y el empleo de adiciones minerales con carácter puzolánico, o puzolanas, en la sustitución parcial del clínquer al CPO (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de materiales cementicios suplementarios, favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert et al., 2009).

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 los países en vías de desarrollo (Alujas, 2010). Si bien las cenizas volantes, las escorias de altos hornos y el humo de sílice se encuentran dentro de las puzolanas de más amplia utilización, todos estos materiales derivan de

procesos y tecnologías industriales no siempre disponibles. Por tales motivos existe creciente interés en la búsqueda y desarrollo de nuevas como fuentes de materiales puzolánicos. Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por su amplia disponibilidad al estar ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Murray, 2000, Souza and Dal Molin, 2005).

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

Valorando la disponibilidad de arcillas multicomponentes en el territorio nacional y la posibilidad de utilizarlas como fuente de materiales cementicios suplementarios en el desarrollo de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer, se plantea el siguiente **problema de la investigación**: Insuficiente conocimiento de la reactividad puzolánica de las arcillas del sector La Delta para la utilización de sus productos de calcinados como material cementicio suplementario.

El **objeto de estudio** de este trabajo son las arcillas caoliníticas de bajo grado del sector La Delta, y el **objetivo general** es evaluar el material arcilloso del yacimiento la Delta como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios.

Como **hipótesis** se sostiene que, si se caracteriza desde el punto de vista químico y mineralógico del 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 la calcinación para su empleo como material puzolánico.

**Objetivos específicos:**

- Caracterizar química y mineralógicamente el material arcilloso procedente del sector La Delta para la evaluación de sus potencialidades como fuente de materias primas para la obtención de materiales puzolánicos.
- Determinar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas del sector La Delta mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros cemento - puzolana y solubilidad alcalina.

**Tareas Científicas:**

- Revisión de la literatura científica sobre el empleo de sistemas arcillas calcinadas como materiales cementicios suplementarios.
- Caracterización de la materia prima para su utilización como puzolanas de alta reactividad.
- Obtención a escala de laboratorio de materiales puzolánicos de alta reactividad a partir de la activación térmica de la arcilla del sector La Delta.
- Evaluación del potencial carácter puzolánico de los productos obtenidos bajo diferentes condiciones de calcinación, a partir del análisis de sus características químicas y físico-mecánicas.
- Valoración de las perspectivas de empleo de las arcillas calcinadas como fuente de materiales puzolánicos en Cuba.

# **1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL**

## **1.1. Contexto actual en la producción de Cemento Portland Ordinario**

El cemento Portland (CPO) es hoy día uno de los materiales de construcción más empleados a escala global (Martirena, 2003). A pesar de sus bajos consumos energéticos por tonelada de material en comparación con otros materiales de construcción, sus altos volúmenes de producción lo hacen responsable de aproximadamente el 8% de las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico y del 5% del consumo de energía en el sector industrial (Worrell, 2009). El alto consumo energético y los elevados volúmenes de emisiones de gases de invernadero se convierten en serios retos a la sostenibilidad de la producción de este aglomerante en los próximos años, lo cual contrasta con su creciente demanda (Macphee and Sakprayut Sinthupinyu, 2010). Diferentes estudios han evaluado el posible incremento en la producción de CPO, tanto en países desarrollados como en los que se encuentran en vías de desarrollo. En estos últimos las tecnologías empleadas no son las más eficientes, por tanto el volumen de CO<sub>2</sub> emitido representa la mayor fracción con respecto a las emisiones totales, al igual que para el consumo energético (M. Schneider, 2011). En la elaboración de CPO la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO (Macphee and Sakprayut Sinthupinyu, 2010, Martirena, 2011). Han sido varias las alternativas estudiadas con el enfoque de minimizar tales impactos y entre las soluciones más extendidas a este problema se encuentra el empleo de materiales cementicios suplementarios como sustitutos parciales del CPO, lo que incrementa la resistencia mecánica y la durabilidad en morteros y hormigones (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de estos materiales 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).

Durante los próximos 50 años, se prevé que el CPO permanezca como el material de construcción más usado en el mundo (Aitcin, 2000). La tendencia en los aglomerantes estará encaminada hacia la disminución del contenido de clínquer a partir del empleo de materiales cementicios suplementarios y el aumento en el uso de combustibles alternativos en su fabricación. Esto permitirá, además, la elaboración de hormigones con mayor durabilidad. Por lo tanto, se prevé un futuro escenario donde los materiales puzolánicos comenzarán a ser explotados con más intensidad (Alujas, 2010). 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. El uso de materiales alternativos en la fabricación del cemento se ha desarrollado como alternativa viable con vista a cumplir tanto con los estándares de eficiencia energética y económica como con las necesarias exigencias medioambientales. Estos materiales han demostrado su efectividad como sustitutos parciales del (CPO) en la fabricación de hormigones de diversas tipologías y aplicaciones (Castillo et al., 2010).

## **1.2. Materiales Cementicios Suplementarios**

### **1.2.1. 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. 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  $\text{Ca(OH)}_2$  a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes. Las puzolanas pueden ser de origen natural o de origen artificial (Gutiérrez and Torres, N.D). De acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM C 618-03 del 2003 para puzolanas naturales o artificiales y su empleo en

hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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, 2010).

Actualmente en la sustitución del clínquer la mayor parte de los materiales puzolánicos empleados 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) y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio). 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 (Martirena, 2003), (Alujas, 2010). Sin embargo, existen otras fuentes de reservas de materiales puzolánicos, como las puzolanas naturales y las arcillas, que presentan una alta reactividad puzolánica una vez activadas térmicamente.

### **1.2.2. Actividad puzolánica y reacción puzolánica**

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



Cuando el aporte a la reactividad puzolánica está dada por las fases activas de silicio y aluminio, la reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos, o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, con la formación de

aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos en el fraguado del cemento Pórtland (QUINTANA, 2005).

En la figura 1.1 se plantean las ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín, de forma idealizada, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución, impiden asignarles una estequiometría fija. Es importante resaltar también el carácter exotérmico de estas reacciones y por tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del CPO y el calor generado (Alujas, 2010).

La actividad puzolánica no se ha podido comprender con claridad debido a la estructura heterogénea de las puzolanas y a la compleja naturaleza de la hidratación (Erdogdu, 1996), no obstante, los principales factores que intervienen en su actividad se pueden ilustrar a continuación (Erdogan, 2002):

- La actividad puzolánica es mayor cuando el contenido de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o el contenido de material activo es alto.
- Una puzolana para ser químicamente activa, debe tener una estructura amorfa.
- Las partículas puzolánicas deben ser suficientemente finas para reaccionar con el hidróxido de calcio.

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

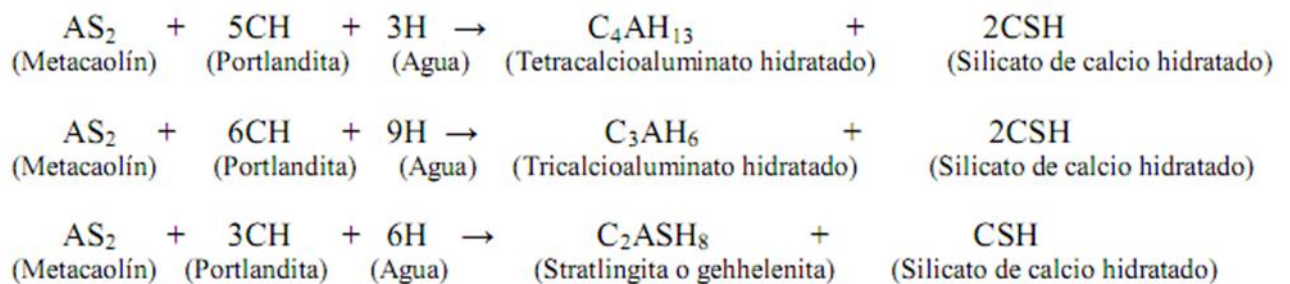


Figura 1.1 Ecuaciones para la reacción puzolánica del metacaolín



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

### **1.2.3. Técnicas de evaluación de la reactividad puzolánica**

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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puzolana, bajo la forma de pastas, morteros u hormigones (Cabrera and Rojas, 2001),(Martirena, 2003),(Pane and Hansen, 2005),(Alujas, 2012).

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 (Cabrera and Rojas, 2001), (Paya et al., 2001),

Los ensayos de consumo de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 y 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. 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  $\text{OH}^-$  desaparecen, sin llegar a alcanzar el

sistema la completa deshidroxilación y por tanto la máxima reactividad puzolánica (Frost R.L., 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, Sagar y Singh, 2007). Los recientes avances reportados por 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.

### **1.3. Arcillas activadas térmicamente como MCS**

#### **1.3.1. Arcillas. Generalidades**

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  $\mu\text{m}$  (Ruan and Ward, 2002). Los minerales arcillosos pertenecen al grupo de los filosilicatos. Dentro de estos se destacan la caolinita, la halloysita, la clorita, la illita, los minerales arcillosos de capas mixtas interestratificadas y las esmectitas. El criterio esencial para distinguir entre los diferentes minerales de arcilla es la estructura de la red cristalina. Entre los elementos estructurales de las arcillas destacan los siguientes: la capa tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ , la capa octaédrica de  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , donde puede ocurrir la sustitución isomórfica con otros cationes que pueden reemplazar parcialmente al Si y al Al en la posición correspondiente de la red cristalina. Dentro de estos cationes los más comunes son

el  $\text{Na}^+$ , el  $\text{Ca}^{2+}$ , el  $\text{K}^+$ , el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  (IGP, 2010). El agua contenida en los minerales de arcilla de estos grupos, forma capas relativamente autónomas que están intercaladas cada una entre las capas octaédricas y tetraédricas combinadas. El grado de ordenamiento de la red cristalina afecta considerablemente a las propiedades técnicas de los minerales arcillosos (IGP, 2010).

### **1.3.2. 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. 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, 1995). 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  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  desestabiliza eléctricamente la estructura, especialmente en la zona de la capa octaédrica. Es por eso que en las arcillas calcinadas las fases de alúmina juegan un papel muy importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación (Heller-Kallai, 2006).

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 este fenómeno, 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., 2000, He et al., 1994, He et al., 1995). Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la desoxhidrilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica (Alujas, 2010).

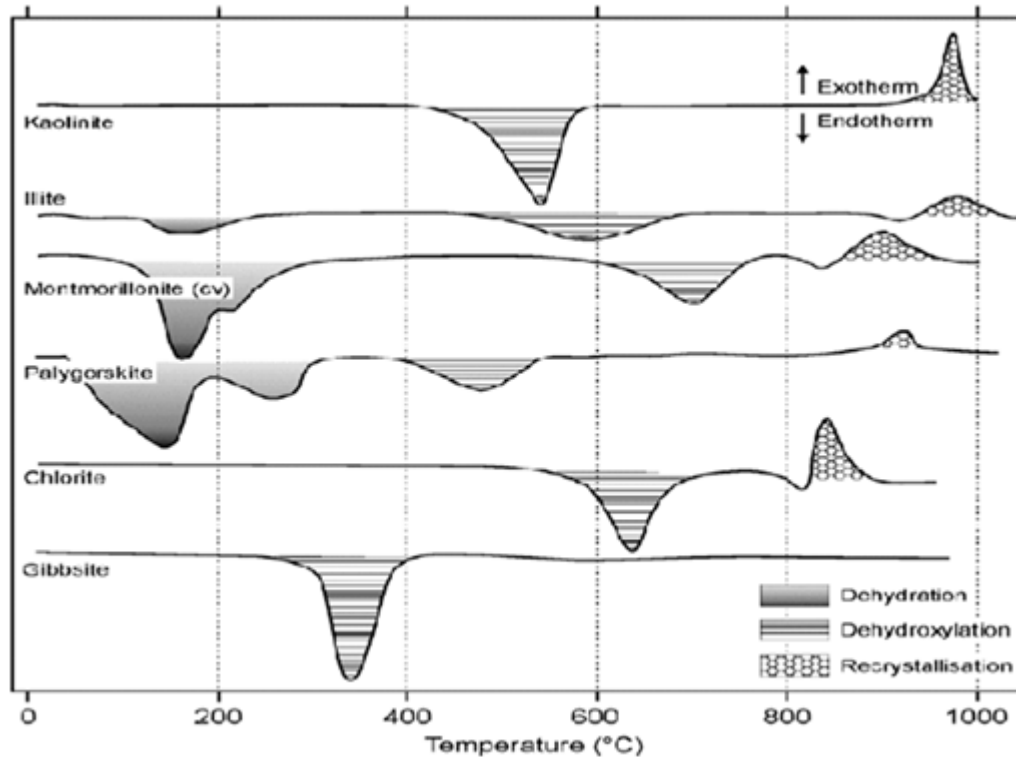


Figura 1.2 Comportamiento térmico de los minerales arcillosos (Snellings, Mertens, Cizer and Elsen, 2010)

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 desoxhidrilación) y su morfología.

### 1.3.3. Arcillas multicomponentes como fuente de MCS

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. Lo más común es encontrarlas bajo la forma de depósitos de origen y tamaño variable y donde se mezclan más de un tipo de fases minerales arcillosas con otros minerales no arcillosos como cuarzo y feldespatos. A este tipo de yacimiento, en cuya fracción arcillosa no existe un claro predominio de una fase arcillosa en particular (contenido < 50 %), se les denomina en el cuerpo de esta tesis yacimientos arcillosos multicomponentes, y al conjunto de fases arcillosas presentes en estos se les denominará fracciones arcillosas multicomponentes. (Drits, 2003).

Ante la perspectiva de un incremento en la explotación a gran escala de los materiales de carácter puzolánico, las reservas y los potenciales de producción de los productos tradicionalmente empleados no podrán suplir su creciente demanda. En este contexto, existe un marcado interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente por constituir una potencial reserva natural de materiales puzolánicos, con amplia disponibilidad en casi todas las regiones, independientemente del grado de desarrollo económico (Alujas, 2010)

Existe una dependencia lineal entre la resistencia a la compresión en morteros y el grado de desorden estructural logrado a partir de la calcinación de minerales arcillosos. El desorden estructural logrado a una determinada temperatura sí depende de la mineralogía de la muestra, pero para muestras con morfología y contenido similar de material reactivo se logran similares resistencias, independientemente del tipo de fase arcillosa que aporta las fases reactivas (Habert et al., 2009).

Shvarzman (Shvarzman et al., 2003) demostró que las propiedades puzolánicas de las arcillas caoliníticas calcinadas son preservadas aun hasta un 30 % en masa de contenido de caolinita en la roca arcillosa y proponen que mezclas arcillosas con más de 35% de caolinita pueden ser directamente procesadas por activación térmica para la obtención de materiales puzolánicos. Los depósitos arcillosos ricos en montmorillonita o illitas con un alto grado de desorden estructural pueden también aprovecharse en la preparación de cementos que, aunque con resistencias mecánicas generalmente más bajas que los derivados del empleo de depósitos ricos en caolinitas, puedan ser aprovechados en construcciones de bajo costo (Chakchouk et al., 2009).

En la obtención de un material puzolánico a partir de la utilización de depósitos arcillosos multicomponentes, el carácter puzolánico del producto final estará determinado por las características de cada una de las fases minerales presentes y el modo en que estas sean afectadas por la activación térmica, al contrario de la utilización de yacimientos de alta pureza donde el desarrollo del carácter puzolánico estará dominado por la contribución de una fase en particular. Dada la complejidad de las características químicas, estructurales, morfológicas y mineralógicas de las

fases arcillosas, relacionadas tanto con su tipo estructural como con el origen del yacimiento, algunos autores consideran que las propiedades de una mezcla de fases arcillosas no pueden ser tratadas como la simple adición de las propiedades de cada una de las fases constituyentes (Brown, 1961, Drits, 2003). Por lo tanto, se requiere de estrategias que incluyan el estudio de las características químico-estructurales y morfológicas de las fases arcillosas presentes en el yacimiento y cómo se modifican estas características durante el proceso de activación térmica, al margen de consideraciones generalizadoras propias de los estudios de rocas o fracciones arcillosas prácticamente puras. Este conocimiento permitirá un mejor aprovechamiento de las particularidades de la materia prima utilizada en función de obtener un material de alta reactividad puzolánica.

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

#### **1.4. Empleo de las arcillas calcinadas como MCS en el contexto cubano**

##### **1.4.1. Empleo de arcillas calcinadas en cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer**

Las bases para el empleo de los materiales puzolánicos como sustitutos parciales del clínquer en el CPO o como materiales mezclados con el propio CPO, se fundamentan en la reacción ácido - base en su concepción más general. El ataque químico de los iones  $\text{OH}^-$  que provienen de la disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CPO (componentes básicos) a las redes aluminosilíceas (componentes ácidos) que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas, provoca la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O y la liberación de oxianiones a la solución. Ya que la solución de poros del cemento es esencialmente alcalina, el producto inmediato de la reacción es un gel amorfo donde el  $\text{K}^+$  y el  $\text{Na}^+$  son los cationes dominantes. Sin embargo, la abundante



presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y la baja solubilidad de los 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 un refinamiento en la estructura de poros, que trae como resultados un incremento en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1990).

El aporte de fases estructuralmente desordenadas con alto contenido de alúmina y alta reactividad también influye en la microestructura de los productos de hidratación. En sistemas compuestos de CPO con arcillas calcinadas incorporadas para la sustitución de clínker, el Al sustituye parcialmente al Si en los tetraedros que forman las cadenas de los CSH, y el Al también se encuentra sustituyendo al Ca en las regiones intercapa de los CSH, es por ello que sin dudas este es uno de los minerales más importantes en la reacción puzolánica (Love et al., 2007). También es importante destacar que la sustitución de CPO por adiciones minerales de carácter puzolánico, tiende a favorecer la formación de fases de monosulfatos cálcicos (ettringita) sobre las fases de hidrosulfatos cálcicos, favoreciendo la resistencia mecánica en los primeros momentos de la reacción (Chakchouk et al., 2009).

El metacaolín (MK), resultado de la activación térmica de arcillas caoliníticas, se ha venido utilizando intensamente como material puzolánico durante las últimas décadas. Considerado como un material cementante suplementario, se produce al calcinar arcillas caoliníticas de alta pureza temperaturas alrededor de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  en dependencia de las fases mineralógicas presentes, produciéndose una transformación en su estructura cristalina al romper los enlaces de OH- estructurales (Zhang and Malhotra, 1995).

Entre los principales efectos del MK en los hormigones se refieren el incremento de las propiedades mecánicas con respecto a otras adiciones puzolánicas, el incremento de la resistencia al ataque de sulfatos y a la reacción álcali-sílice, el incremento del refinamiento de la estructura de poros y la disminución en la evolución del calor de hidratación del sistema. También se reporta una disminución significativa en la permeabilidad del hormigón, lo que reduce la movilidad de los agentes agresivos a través de la matriz (J.M. and S., 1996, Pusch, 2006).

A pesar de las reconocidas buenas prestaciones del MK en el CPO, este es aún un producto que presenta limitaciones de empleo en la industria fundamentalmente debido fundamentalmente a su alto costo, el incremento en la demanda de agua y las limitaciones para alcanzar sustituciones de clínquer superiores al 20 %, ya que por su alta reactividad puede interferir con la normal hidratación del CPO si el sistema no está debidamente sulfatado (J.M. and S., 1996, Sabir B.B., 2001).

#### **1.4.2. Utilización de los MCS en Cuba. Disponibilidad de arcillas para la obtención de materiales puzolánicos.**

Ante la 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. Dentro de los grupos de arcillas más comunes, son las pertenecientes a la familia de las caolinitas las que presentan temperaturas de desoxhidrilación más bajas y donde el desorden estructural provocado por la remoción de los OH<sup>-</sup> estructurales es mayor, por lo que se considera recomendable que el contenido de este tipo de fase arcillosa sea lo más alto posible en el material a utilizar como fuente de puzolana.

Cuba no cuenta con grandes reservas de caolinitas de alta pureza. Sin embargo, investigaciones precedentes han demostrado que, si se conocen y aprovechan las características estructurales, químicas y mineralógicas de una fracción arcillosa multicomponente, esta puede, aun para contenidos moderados de arcillas caoliníticas, ser convertida mediante activación térmica en un material puzolánico capaz de ser empleado en la sustitución parcial del CPO en mezclas aglomerantes, con reactividades tales que le permiten mantener e incluso incrementar las propiedades mecánicas y de durabilidad (Alujas 2010). Por tanto, este tipo de materia prima puede ser considerada como una potencial fuente para la obtención de materiales puzolánicos.

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 (Gallo, 2010). 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 (Gallo, 2010). 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.

### **Conclusiones parciales del capítulo**

- Los minerales arcillosos constituyen una interesante alternativa como fuente de materiales puzolánicos debido a sus particulares características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica y a su amplia disponibilidad.
- Las complejas condiciones mineralógicas y el desorden estructural de las arcillas multicomponentes, debido a la presencia de otras fases y las características de formación, modifican su comportamiento en la 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.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

El comportamiento puzolánico de las arcillas activadas térmicamente está influenciado tanto por las características mineralógicas, químicas, estructurales y morfológicas de la materia prima, como por el 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 y a la evaluación de la reactividad puzolánica de sus productos de su 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 (Minerales, 2010), 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 siguiente yacimiento fue identificado para su evaluación en esta investigación:

Afloramiento La Delta: 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 yacimiento “residual” (Figura 2.1). Se puede observar a simple vista que el afloramiento está constituido fundamentalmente por un material arcilloso de color rosado a rojo a rojo intenso. La base del depósito afloran gabros muy intemperizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso-arcillosos, muy deleznable y con una alta plasticidad. En investigaciones realizadas a dicho afloramiento lo convierten en un depósito de alto interés científico e industrial, con perspectivas de explotación como fuente de puzolanas de alta reactividad para la proyectada inversión de una nueva planta de cemento ubicada en las cercanías de la ciudad de Santiago de Cuba.



Figura 2.1. Fotografía del corte del depósito

## **2.1.2. Muestreo de la materia prima**

La existencia de un movimiento de tierra antiguo en esa área 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 buscando la mayor representatividad de la materia prima en el corte, y 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. El tipo de muestreo empleado fue el muestreo por puntos, el cual garantiza buena representatividad, teniendo en cuenta la homogeneidad de la disposición del material arcilloso en el yacimiento. El arranque se realizó con una piqueta de geólogo. Los puntos se ubicaron de forma tal que cubrieran la parte este y oeste del afloramiento, abarcando toda su potencia, desde la base hasta la superficie. Las muestras colectadas de 10 puntos, de aproximadamente 5 kg cada una, fueron mezcladas para obtener una muestra compósito homogénea con una masa total aproximadamente de 50 kg de material.

## **2.2. Procesamiento y caracterización de la materia prima**

### **2.2.1. Procesamiento de la materia prima**

Una vez colectadas las muestras de los yacimientos, la materia prima fue previamente homogenizada y triturada manualmente en un mortero de porcelana para lograr la reducción de las partículas hasta aproximadamente 1cm de diámetro. El tratamiento térmico de las arcillas se realizó en una mufla de laboratorio Nabertherm. Como temperaturas de activación se seleccionaron 750 y 850 °C. La primera temperatura se selecciona tomando en cuenta estudios previos que reportan se considera cercana a la temperatura óptima para diferentes arcillas caoliníticas (Y., 2012) y la segunda se recomienda para arcillas de tipo 2:1 con mayores temperaturas de desoxhidrilación (He et al., 1996). Una vez alcanzada la temperatura de calcinación deseada, las muestras fueron colocadas en la mufla durante una hora. Al ser extraídas de la mufla, las muestras calcinadas fueron esparcidas sobre una superficie

metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente (Alujas, 2010). Posterior a la activación térmica, la materia prima fue colocada en un molino de bolas en tandas de 500 g, y desmenuzada durante 10 minutos para alcanzar consistencia de polvo, con un porcentaje de pasado por el tamiz de 90  $\mu\text{m}$  de aproximadamente un 90 %.

### **2.2.2. Caracterización química y mineralógica de las muestras**

La caracterización química y mineralógica 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 (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° ( $2\theta$ ), 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. Las pérdidas de masa fueron calculadas utilizando el método de integración del área de pico. 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.

## 2.3. Determinación de la actividad puzolánica

### 2.3.1. Determinación de hierro, aluminio y silicio disueltos en álcalis

Este método se basa en el propuesto por Surana y Joshi (1990). Mediante este método se determinaron los elementos (aluminio, hierro y silicio) solubles en hidróxido de sodio (NaOH). A continuación se describe la técnica de análisis:

La muestra 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	$\lambda$	Flujo A.Atm	Estándar	Programa
Al	.2/250 20/50	251.7	4.2	10-20	Al Cenizas. Par
Fe	.2/250 20/50	240.2	1.1	1-2-4	Fe Cenizas. Par
Si	.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).

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

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

### 2.3.2. Ensayos de resistencia a la compresión en morteros

La reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas calcinadas se evaluó mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros CPO-Puzolana. La preparación de los morteros y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron en el laboratorio de la Fábrica de Cemento de Siguaney, siguiendo las especificaciones de la norma NC 506:2007. Para la elaboración de los morteros se trabajó con un 30 % de sustitución de CPO por arcillas calcinadas. Además se preparó una serie de referencia con un 100 % de CPO. En todas las series se utilizó un cemento P-35 elaborado con clínquer de Siguaney. La composición química del cemento utilizado se reporta en la tabla 2.3. Los morteros fueron preparados con una relación constante agua /cemento de 0.5, sin adición de plastificantes. 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  $27 \pm 1$  °C. La resistencia a la compresión se evaluó a las edades de 3, 7 y 28 días.

Tabla 2.3 Composición química del cemento P-35

Compuestos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>libre</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Composición, %	19,53	4,48	4,29	63,09	1,26	2,97	1,02	6,68

### Conclusiones Parciales

- Las técnicas empleadas para la caracterización química, estructural, mineralógica y físico-mecánicas de las muestras son adecuadas para la obtención de resultados confiables en la investigación.
- Las características geotecnológicas del afloramiento de arcilla analizado, son adecuadas para su empleo como material puzolánico.

- La metodología empleada para la investigación permite conocer la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas del sector La Delta sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación para su empleo como material cementicio suplementario.

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización de la materia prima

Los resultados de la composición química de las arcillas en su estado natural, determinados mediante análisis por FRX, se muestran en la Tabla 3.1. El contenido total de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , superior el 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos. Los altos valores de la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , superiores a 0.75, se asocian con un contenido relativamente alto de fases arcillosas. Los altos niveles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reportados para las muestras se asocian en primer lugar a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, como se evidencia en el color pardo-rojizo de las muestras, aunque no se descarta la presencia de sustituciones isomórficas del Al por el Fe en la capa octaédrica de los minerales arcillosos.

Tabla 3.1 Composición química y pérdidas por ignición de la arcilla natural

Compuestos	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	MnO	PPI
Composición %	43,10	29,11	11,60	0,05	0,53	0,13	0,17	0,14	0,52	0,04	0,14	14,37

En el difractograma de la figura 3.1, se reportan las principales fases minerales identificadas mediante DRX en las materias primas. Para el material arcilloso estudiado se reporta como fase arcillosa la caolinita, que corresponde al grupo 1:1 y como fase no arcillosas o acompañantes cuarzo, hematita y goethita. Se observa también presencia de gibbsita que se solapa con otras fases en el difractograma. Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 es la principal fuente de material puzolánico (Fernández et al, 2011), porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva.

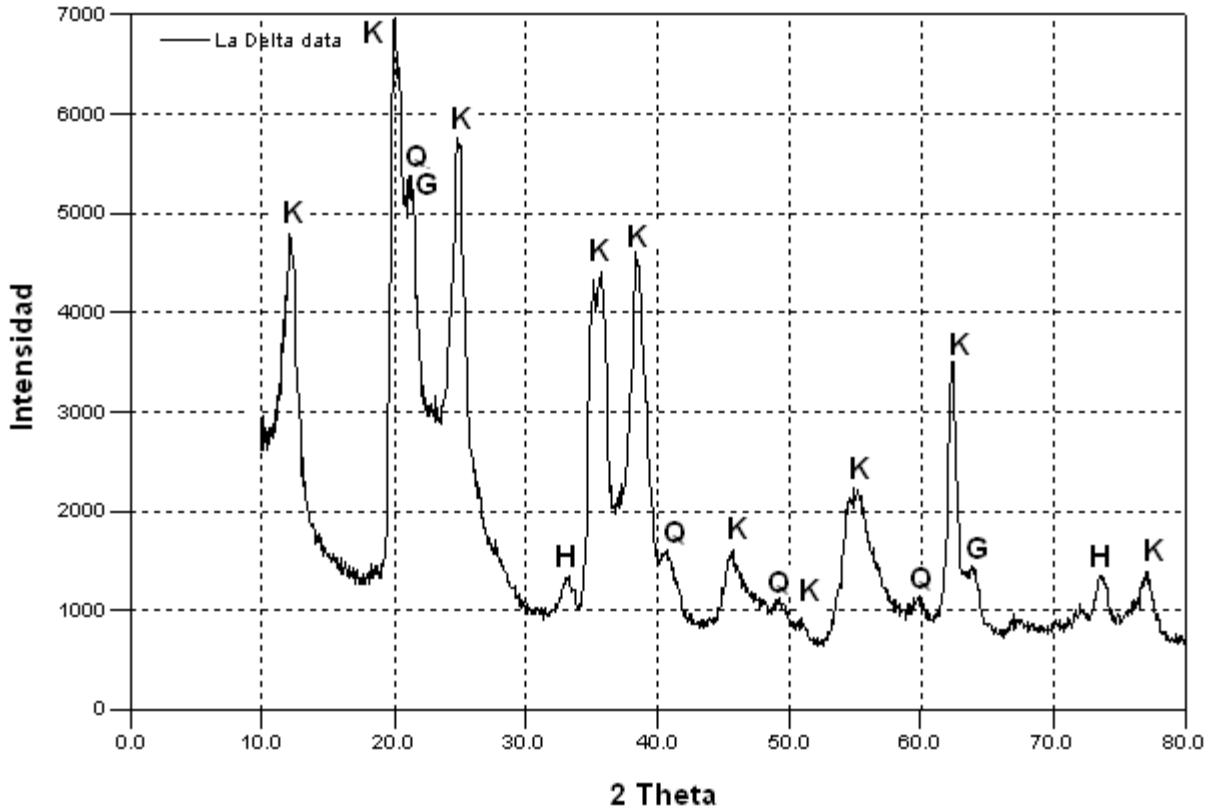


Figura 3.1 Principales fases minerales identificadas por DRX. K: kaolinita, Q: cuarzo, G: goetita, H: Hematita.

Los productos de calcinación de la caolinita se consideran los más reactivos dentro de las puzolanas derivadas de las arcillas calcinadas, dada la alta proporción de  $\text{OH}^-$  estructurales asociados a la capa octaédrica (~ 13,9 % de la masa total), lo cual implica un alto grado de desorden estructural asociado al proceso de activación térmica (He et al., 1996). Además, la activación térmica de este tipo de minerales arcillosos ocurre a mayor temperatura, por lo cual el aumento del desorden estructural se solapa parcialmente con una brusca disminución de la superficie específica y el inicio de los fenómenos de recristalización a altas temperaturas (He et al., 1994).

Para la identificación cualitativa de la caolinita mediante FTIR se tomó como referencia el patrón suministrados por *Wards Geology*. Como puede observarse en la Figura 3.2, la muestra de La Delta en estado natural tiene gran similitud con el patrón de referencia de la caolinita, tomando en cuenta la posición e intensidad de las cuatro bandas correspondientes a las vibraciones simétricas de los hidroxilos

estructurales asociados a la capa octaédrica que aparecen entre los 3600 y los 3800  $\text{cm}^{-1}$ . En la banda correspondiente a las vibraciones de Si-O y Al-O, entre los 400 y los 1200  $\text{cm}^{-1}$  también se puede verificar la similitud con el espectro de la caolinita. Las pequeñas interferencias que se observan en la intensidad se asocian a la presencia de minerales no arcillosos del tipo aluminosilíceos que se solapan con otras fases en el análisis de difracción de rayos x.

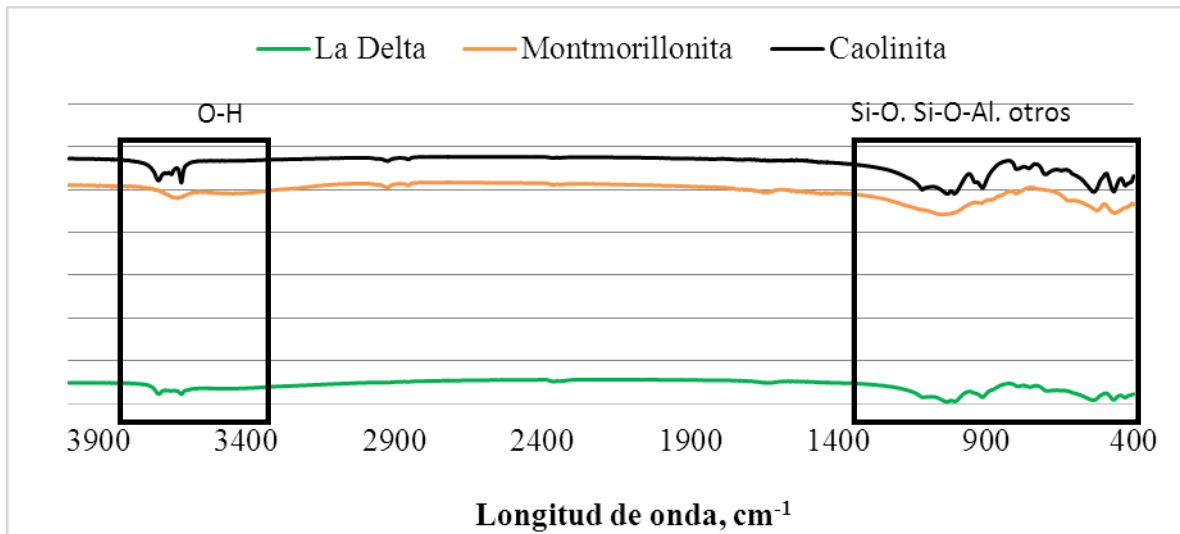


Figura 3.2. Espectro infrarrojo de los materiales arcillosos

Los principales cambios estructurales que ocurren en el sistema con el aumento de la temperatura pueden observarse en la Figura 3.3, donde se muestran los resultados del ATG para la arcilla en su estado natural. Para el material arcilloso de La Delta se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores a los 100 °C, asociada a la pérdida de agua absorbida superficialmente en la muestra. El efecto observado entre los 200 y los 320 °C se le atribuye a la descomposición de hidróxidos de hierro y aluminio presentes en el material. Para este material arcilloso se manifiesta entre los 350 y 650 °C la deshidroxilación. En este caso se puede establecer una relación directa entre caolinita como principal fracción arcillosa, sin embargo como se ha dicho anteriormente no se descarta un moderado aporte de la gibbsita como fuente de alúmina reactiva.

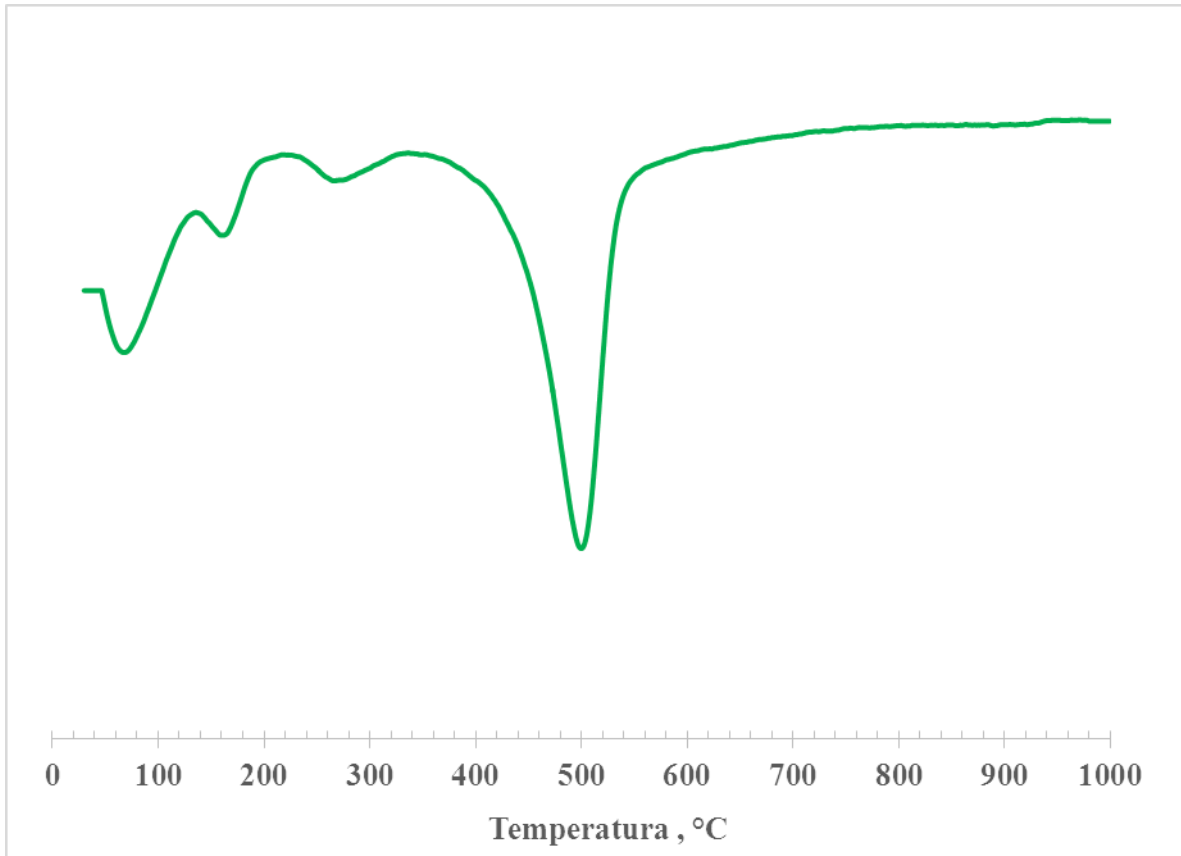


Figura 3.3. Curvas de ATD del material arcilloso La Delta

### 3.2. Evaluación de la reactividad puzolánica

Estudios que anteceden esta investigación afirman que materiales arcillosos con contenidos moderados o relativamente bajos de caolinita, pueden ser utilizados para la obtención, mediante activación térmica, de materiales puzolánicos capaz de ser empleado en la sustitución parcial del CPO (Alujas, 2010). Sin embargo, para entender la reactividad puzolánica de estos productos calcinados no basta con inferir su potencial carácter puzolánico a partir de sus características químico-mineralógicas, sino que es necesario evaluar su capacidad de reacción, a partir del empleo de diferentes ensayos físicos - químicos y físicos - mecánicos. Aquí se emplearon tres métodos, los resultados de cada uno se discuten a continuación.

#### 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 una material con capacidad para reaccionar con cal

(Surana y Joshi, 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, 2008). En investigaciones como las desarrolladas por Dilnesa (2010; 2011), el hierro forma hidratos que están presentes en el material cementicio, lo que confirma que forma parte de la reacción puzolánica.

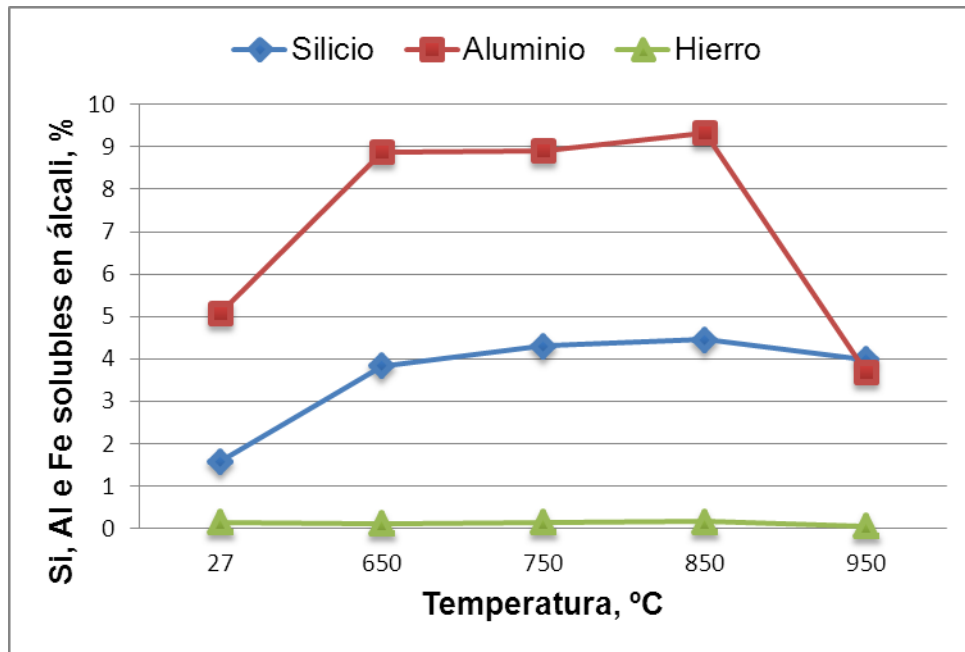


Figura 3.4. Aluminio, silicio e hierro solubles en álcali (0.5N NaOH)

En la presente investigación, el aluminio, silicio e hierro solubles, obtenidos por el método descrito por Surana y Joshi (1990), son 1,58, 5,09 y 0,15, respectivamente para el material arcilloso natural. Después de la calcinación hasta 650 °C los valores de aluminio y silicio se incrementan a 3,84 y 8,88, respectivamente, sin embargo para el hierro disminuye a 0,12. A partir de 650 °C los valores se mantienen en el mismo orden de magnitud durante la calcinación hasta la temperatura de 850 °C. 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 porque la nueva fase cristalina, mullita ( $A_3S_2$ ), consume tres veces más aluminio que silicio (He et. al 1995).

Para la mayoría de las arcillas el aluminio soluble comienza a disminuir antes que el silicio, debido a la alta temperatura de formación de fases  $\gamma-Al_2O_3$ , o fases ricas en

alúmina (mullita) (He et. al 1995). La cantidad de silicio soluble en el material arcilloso de La Delta decrece a partir de 750 °C, su decrecimiento hasta 3,99 confirma la presencia de cantidades de óxido de silicio amorfo.

### **3.2.2. Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión en morteros**

Los ensayos de resistencia mecánica aportan valiosos datos directamente relacionados con el desempeño del material en condiciones de uso y representan el aporte de todos los factores relacionados con la reacción puzolánica.

La evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de un 30 % de arcillas del sector La Delta, calcinadas a 750 y 850 °C son mostrados en la Figura 3. Como valores de referencia se utilizan los valores de resistencia mecánica de la serie CPO.

Para las series con incorporación de arcilla La Delta calcinada a 750 y 850 °C se alcanzan valores de resistencia a la compresión superior a los de la serie control a todas las edades. Entre las series evaluadas, la arcilla calcinada a 850 °C, es la que exhibe la mayor reactividad puzolánica.

La contribución a la resistencia mecánica se incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación, lo cual puede estar asociado a un incremento en el desorden estructural no asociado directamente con la desoxhidrilación de la caolinita. Resultados similares fueron obtenidos por Fernández et al. (2011), los cuales reportan un comportamiento similar para arcillas caoliníticas con el incremento de la temperatura de calcinación de 600 a 800 °C, asociado al incremento del contenido de alúmina reactiva en el mineral arcilloso. En este caso, se debe considerar la contribución combinada del incremento del desorden estructural de la caolinita y la mayor solubilidad del aluminio a 850 °C, sin descartar el ligero aporte de las fases de hierro y silicio activas a esa temperatura.



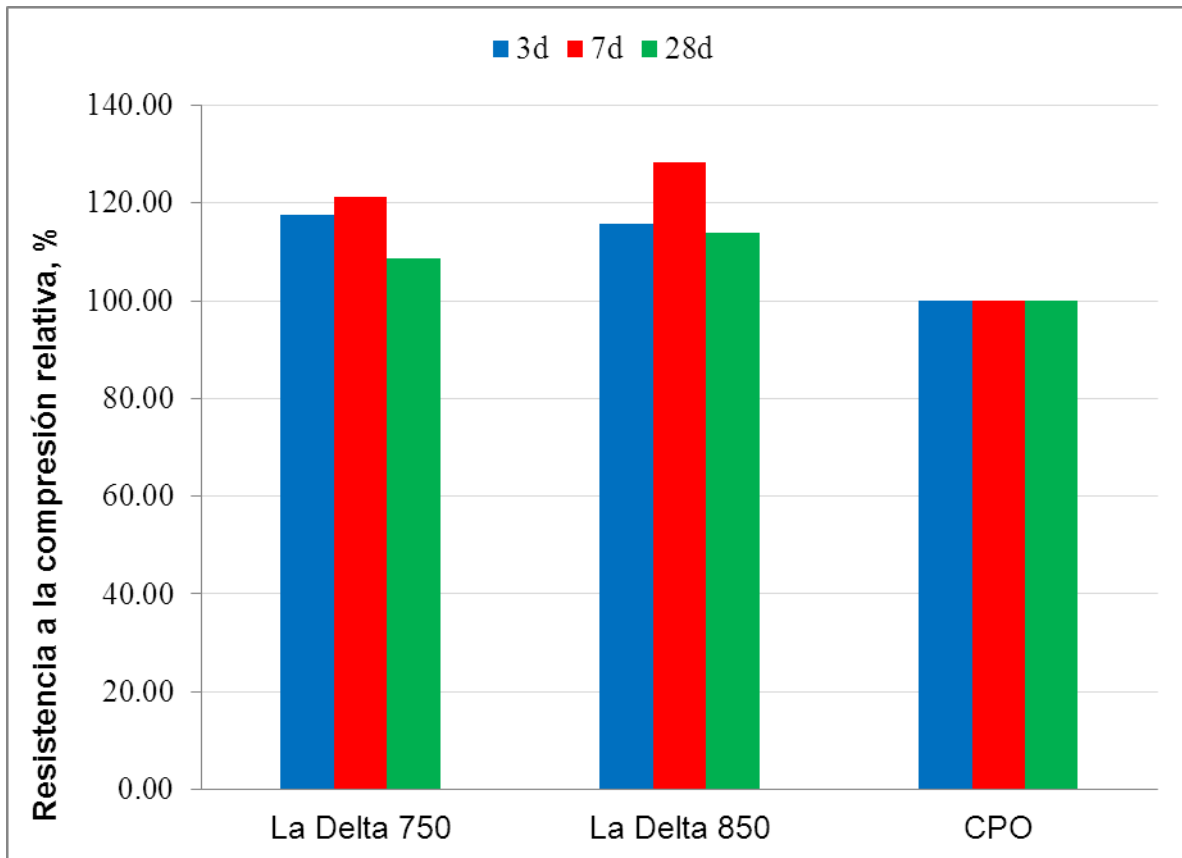


Figura 3. Resistencia a la compresión en morteros

Las series de morteros con incorporación de arcillas calcinadas cumplen con las especificaciones establecidas por la NC-95 del 2011 para un cemento P-35. Los resultados a 3 días no deben tomarse como criterios inequívocos sobre la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas, debido a que a edades tempranas predomina el efecto filler sobre la contribución de los materiales cementicios suplementarios a la resistencia mecánica (Cyr et al., 2006).

## Conclusiones parciales

- La arcilla estudiada presenta una composición química adecuada para ser considerada con potencial para su evaluación como material puzolánico de alta reactividad.
- Las principales fases minerales identificadas son la caolinita  $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ , gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , hematita  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  y goetita  $[\text{FeO OH}]$ .
- Según la resistencia a la compresión de los morteros adicionados para los 3, 7 y los 28 días, arroja un índice de actividad resistente superior al 75 % que es el valor exigido por la norma.
- El material arcilloso calcinado a 850 °C mostró mejor carácter puzolánico, seguido del material arcilloso calcinado a 750 °C, lo cual está relacionado con su composición química y de fase.

## CONCLUSIONES

Se evaluó el material arcilloso del yacimiento la Delta como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios.y se concluye que:

- Los resultados de 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.
- Las principales fases minerales identificadas por DRX en la arcilla natural del sector La Delta son: caolinita, cuarzo, goethita, hematita y gibbsita.
- La arcilla calcinada a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  mostró el mejor índice de actividad puzolánica, seguida de la arcilla calcinada a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , superiores en todos los casos al patrón de referencia.
- Los materiales arcillosos del sector La Delta, poseen perspectivas de utilización en la industria de la construcción como material cementicio suplementario.

## **RECOMENDACIONES**

- Completar el estudio sobre la actividad puzolánica de estos materiales arcillosos a través de la evaluación del área superficial, para discriminar los efectos físicos sobre su reactividad.
- Realizar un análisis microestructural de los morteros por Difracción de rayos X. para verificar los mecanismos y formación de fases durante el fenómeno de hidratación y reacción puzolánica.
- Formular diferentes tipos de cementos a partir de los materiales estudiados para su empleo en la industria de materiales de la construcción del municipio.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- AITCIN, P.-C. 2000. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*,30, 1349-1359.
- ALUJAS, A. 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponentes. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
- AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S. & PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 161-168.
- ANDERSEN, M.D., H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation. *Inorganic Chemistry*, 2003. 42.
- ASTM C – 618, 2008: Standard Specification for coal fly ash and raw or calcinated Natural Pozzolan for use as mineral admixture in Concrete.
- BROWN, G. (ed.) 1961. *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals* London: Jarrold&Sons Ltd.
- CABRERA, J. AND M.F. ROJAS, Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. *Cement and Concrete Research*, 2001.
- CASTILLO, R., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., ALUJAS, A., SCRIVENER, K. & MARTIRENA, J. F. 2010. Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción*.
- CYR, M., LAWRENCE, P. & RINGOT, E. 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36, 264-277.

- CHAKCHOUK, A., TRIFI, L., SAMET, B. & BOUAZIZ, S. 2009. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 23, 1365-1373.
- Dilnesa B.Z., Lothenbach B., Le Saout G., Wieland E., Scrivener K.L. 2011. Fe-Containing Hydrates in Cementitious System. ICCC 13th Madrid, 3-8 July.
- Dilnesa, B.Z., B. Lothenbach, E. Wieland, R. Dähn, A.I. Wichser and K.L. Scrivener 2010. Preliminary investigation on the fate of iron during cement hydration, *Proceedings of CONMOD 2010, Symposium on Concrete Modelling*, Lausanne, Switzerland, 22 – 25 June.
- DRITS, V. A. 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 38, 403-432.
- ERDOGAN, T.Y. 2002: *Materials of construction*. Middle East Technical University. Press. Ankara.
- ERDOGDU, K. 1996: *Effects of pozzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of pozzolanic cements of different fineness values*. Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- FERNÁNDEZ LÓPEZ, R., MARTIRENA FERNÁNDEZ, J. F. & SCRIVENER, K. 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement & Concrete Research*.
- FROST R.L., V. A. (1996). "The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy." *Clay Minerals* 44.
- GALLO, R. 2010. *Valoración del potencial de los recursos minerales para la industria del cemento en Cuba*. IGP, Instituto de reactivos y materiales, CEMVID.
- HABERT, G., CHOUPAY, N., ESCADEILLAS, G., GUILLAUME, D. & MONTEL, J. M. 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 43, 322-330.
- HE , C., MAKOVICKY, E. & OSBÆCK, B. 2000. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica / smectite. *Applied Clay Science*, 17, 141-161.

- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, 9, 165-187.
- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10, 351-368.
- HE, C., OSBAECK, B. & MAKOVICKY, E. 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25, 1691-1702.
- HELLER-KALLAI, L. 2006. *Handbook of clay science*, Elsevier Ltd.
- HENDRIKS, C. A., WORRELL, L., PRICE, E., MARTIN, N., OZAWA MEIDA, L., DE JAGER, D. & RIEMER, P. 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Interlaken.
- IGP, C. 2010. *Arcillas caoliniticas cubanas*. Estado Actual.
- J.M., K. & S., W. 1996. Pore size distribution of MK paste. *Cement & Concrete Research*, 26.
- LOVE, C. A., RICHARDSON, I. G. & BROUGH, A. R. 2007. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25°C. *Cement and Concrete Research*, 37.
- M. SCHNEIDER, M. R., M. TSCHUDIN, H. BOLIO 2011. Sustainable cement production present and future. *Cement & Concrete Research*, 41.
- MACPHEE, D. E. & SAKPRAYUT SINTHUPINYU, I. G. L. 2010. *Alternative Cementitious binders chemical perspectives*.
- 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. PhD, Universidad Central de Las Villas.
- MARTIRENA, K. Sceivener. *Context of Cementitious Materials in developing countries*. Pre Congressional courses, 2011 Madrid, España.
- MINERALES, O. N. D. R. 2010. *Informe de búsqueda orientativa y detallada de caolín de Pontezuela*.

- MURRAY, H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- PANE, I. & 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. & ORDONEZ, L. M. 2001: Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, 31, 227-231.
- QUINTANA, C. E. 2005: Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Emilio R. Redolfi (Tutor). Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba. 308 p.
- RAMACHANDRAN, V. S., Ed. (2001). *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*. Building Materials Science Series. New York, U.S.A., William Andrew Publishing/Noyes Publications.
- RUAN, C.-D. & 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.
- SABIR B.B., S. W., J. BAI 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
- SAGAR NAYA, P. and B.K. SINGH, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials. Science.*, 2007. 30(3): p. 235-238.
- SCRIVENER, K.L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification *Cement & Concrete Composites*, 2004.
- SCRIVENER, K.L., et al., Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 2004. 34(9): p. 1541-1547.
- SHA, W. AND G. B. PEREIRA (2001). "Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity." *Cement and Concrete Composites* 23(6): 455-461.



- SHI, C. & DAY, R. L. 1995. Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. *Cement and Concrete Research*, 25, 15-21.
- SHI, C. & 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. & SHTER, G. 2003. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 33, 405416.
- SNELLINGS, R. *Clays: Mineralogy, formation and activation*. 2010.
- SOUZA, P. S. L. & 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.
- SURANA, M.S. and JOSHI, S.N.1990. Estimating reactivity of pozzolanic materials by spectrophotometric method. *Adv. Cem. Res.* 10 (81).
- TAYLOR, H. F. W. (ed.) 1990. *Cement Chemistry*, London, U.K.: Academic Press.
- VANDERLEY, M. J. 2002. On the sustainability of the Concrete. *UNEP Journal Industry and Environment*.
- VANDERWERF, P. 2012. Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that withstands chemical attack and high temperatures.
- WORRELL, E. & AL, E. 2009. *Energy Efficiency*, 2.
- Y., V. 2012. Influencia de las condiciones de calcinación en la reactividad puzolánica de una arcilla caolínica cubana. UCLV: Marta Abreu de Las Villas.
- ZHANG, M. H. & MALHOTRA, V. M. 1995. Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25