

INFLUENCIA DEL ORDEN ESTRUCTURAL DE LA CAOLINITA SOBRE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Jorge Luis Figueredo Torres	Firma:
Tutores: Prof. Asist. Roger Samuel Almenares Reyes, MSc.	Firma:
Prof. Tit. Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Dr. C.	Firma:
Prof. Aux. Adrián Alujas Díaz, Dr.C	Firma:

Moa 2017



DEDICATORIA

Primeramente a mis padres Jorge Luis Figueredo Pérez y Susana Torres Téllez por haberme dado una educación adecuada y por creer en mi todo el tiempo.

A mi hijo Jorge de Jesús, a mi hermana María Elena, y a mi esposa Lilian.

A cada uno de mis familiares y amigos, y a todos los que me ayudaron y creyeron en mí.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por haberme dado las fuerzas para avanzar y llegar hasta el final y por ponerme a las personas indicadas en el camino para alcanzar mi meta.

Agradezco además, infinitamente a mis padres Jorge Luis Figueredo Pérez y Susana Torres Téllez, que son la razón principal por la que he llegado hasta aquí, ya que son ellos los que me incitaron desde un inicio a estudiar, los que me apoyaron para que pudiera seguir adelante, los que siempre confiaron en mí, y a pesar de todo estuvieron a mi lado, en fin no tengo palabras para expresar cuan agradecido estoy con ellos, pues les debo todo lo que soy y espero poder retribuírselos en algún momento.

A mi tutor MSc. Roger Samuel Almenares Reyes por apoyarme desde mis primeros pasos en los estudios en el nivel superior, al profesor Dr.C. Antonio Chang Cardona y a cada uno de los profesores que me dieron su apoyo incondicional y supieron corregir mis errores cuando fue necesario.

A mi hermana María Elena Figueredo Torres que es una razón más por la que he llegado hasta aquí, por su preocupación y apoyo.

A mi hijo Jorge de Jesús quien se convirtió inmediatamente en una razón más para que yo alcanzara esta meta.

A mi esposa Lilian Aranda Ferrer por su apoyo y por extender su mano para ayudarme siempre que lo necesité.

A mi prima Yanet que me ayudó mucho y confió en mí.

A mis tíos y tías que de una forma u otra contribuyeron en mi formación como persona.

A mis compañeros de grupo en especial por haber pasado todo este tiempo juntos, y por compartir cosas en la vida que serán imposibles de olvidar.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la influencia del orden estructural de la caolinita, en arcillas con alto contenido de impurezas, sobre la reactividad puzolánica de los productos de calcinación para su utilización como materiales cementicios suplementarios. Las arcillas se caracterizaron a través de técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis Termogravimétrico, Microscopía electrónica de barrido, con detector de electrones retrodispersados (MEB-BSD). La evaluación de la reactividad puzolánica se realizó a partir de la determinación del índice de actividad de resistencia en sistemas cemento Portland - arcilla calcinada. La composición química de las muestras de arcillas se encuentra en el rango de la composición de los materiales puzolánicos arcillosos. La caolinita se identifica como principal fase arcillosa en las muestras de los sectores R1, R2 y R3, mientras que las fases asociadas son hematita, goethita y cuarzo, y para las muestras R1y R2 se presenta además la gibsita. Las arcillas R1 y R3 presentan estructura desordenada y similar contenido de caolinita, mientras que la muestra R2 posee estructura ordenada y su contenido de caolinita es ligeramente más elevado. Las arcillas calcinadas se comportan como material puzolánico, al obtenerse para todos los casos un índice actividad resistente superior a 75 % a los 28 días. La actividad puzolánica está influenciada por el orden estructural de la caolinita. Las muestras R1 y R3 con estructuras desordenadas presentan un índice de actividad de resistencia superior que la arcilla caolinítica R2 con estructura ordenada.

ABSTRACT

In the present work the influence of the structural order of kaolinite clays on the pozzolanic reactivity of the calcination products was evaluated for their use as supplementary cementitious materials. The clays were characterized by Atomic Absorption Spectrometry (AAS), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis, Scanning Electron Microscopy, with backscattered electron detector (SEM) -BSE). The evaluation of the pozzolanic reactivity was made from the determination of the strength activity index in Portland cement - calcined cement systems. The chemical composition of the clays sample is in the range of the composition of materials the clayey pozzolanic materials. The kaolinite is identified as the main clayey phase in the samples of sectors R1, R2 and R3, while the associated phases are hematite, goethite and quartz, and for samples R1 and R2 the gibsite is also presented. The clays R1 and R3 present a disordered structure and similar kaolinite content, while the sample R2 has an ordered structure and its kaolinite content is slightly higher. The calcined clays behave as pozzolanic material, when an activity index is obtained for all cases strength greater than 75 % at 28 days. Pozzolanic activity is influenced by the structural order of kaolinite. Samples R1 and R3 with disordered structures have a higher resistance activity index than the kaolinite clay R2 with ordered structure.

/		
IN	DICE	

INDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONSEPTUAL	4
1.1- El cemento Portland. Producción e impacto ambiental	4

1.2-	Materiales	cementicios	suplementarios.	Clasificación	У	principales
carac	cterísticas				•••••	7
1.3- /	Arcillas y min	erales arcillos	DS		•••••	8

1.3.1- Estructura y clasificación de los minerales arcillosos	8
1.3.2- Principales usos industriales de las arcillas1	0

- 1.4- Las arcillas calcinadas como materiales cementicios suplementarios12
- 1.4.2- Arcillas de bajo contenido de caolinita como fuente de material
- cementicio suplementario16
- 1.6- Conclusiones parciales del capítulo......18
- 2. MATERIALES Y MÉTODOS......20
 - 2.1- Selección de la materia prima......20

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
3.1- Caracterización de las arcillas naturales	32
3.1.1- Resultados de la composición química	32
3.1.2- Caracterización mineralógica de las arcillas naturales	34
3.2- Resultados de la evaluación del orden estructural	36
3.3- Comportamiento de la resistencia a la compresión de los morteros	36
3.4- Conclusiones parciales del capítulo	38
CONCLUSIONES GENERALES	39
RECOMENDACIONES	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, particularmente aquellas de tipo caolinítico, por su amplia disponibilidad, relativa facilidad de tratamiento y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Souza, Dal Molin, 2005). La desventaja del uso de arcillas caoliníticas para producir metacaolín se centra en la necesidad de arcillas con alto contenido de caolín y bajo contenido de impurezas (Pruett, 2015; H. Murray, 2007), además de tener una gran competencia con aplicaciones de mayor valor agregado y altamente demandado por la industria del papel y la cerámica (Murray, 2000, 2002; Harvey, Legaly, 2006; Pruett, 2015).

Cuba no cuenta con importantes yacimientos de arcillas caoliníticas puras (Batista, 2011 ; Batista, Coutin, 2013 ; Batista et al., 2009). Sin embargo existen grandes reservas de arcillas de bajo contenido de caolín (Arcial, 2014), que han sido probadas por diferentes investigadores como materiales cementicios suplementarios (MCS) (Alujas, 2010 ; Fernández, 2009 ; Castillo, 2010 ; Vizcaíno, 2014) y que a pesar de las potencialidades de estos materiales en la actualidad no son aprovechados para estas aplicaciones a gran escala.

Las potencialidades del empleo de arcillas del tipo caolinítico como MCS están íntimamente relacionadas con el grado de reactividad que pueden alcanzar estas, lo cual condiciona los niveles de adición al cemento Portland.

Dentro de los factores que influyen sobre la reactividad puzolánica de las arcillas caoliníticas se encuentran la granulometría y la superficie específica (Shvarzman et al., 2003 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012 ; Alujas, 2010), pero que generalmente, su influencia se reporta a edades tempranas.

Además, la reactividad se ve afectada por los parámetros del proceso de activación térmica como la temperatura (Salvador, 1995; Alujas, Fernández, et al., 2015; Tironi, M A. Trezza, et al., 2012) y tiempo de calcinación (Ambroise et al., 1992; Salvador, 1995; Chakchouk et al., 2009; Bich et al., 2009). El incremento de la temperatura provoca importantes cambios en la morfología del sistema, producto de los fenómenos asociados al crecimiento del grano, lo que provoca una disminución en la capacidad de reacción (Martin-Calle, 1989).

La reactividad de las arcillas está relacionada con el grado de desorden estructural que estas alcanzan durante la activación al ser eliminados los OH⁻ estructurales. El desorden estructural depende directamente del grado de deshidroxilación del mineral arcilloso al ser activado térmicamente (Singh, Garg, 2006), lo que está asociado al contenido de caolinita (Kakali et al., 2001 ; Bich et al., 2009 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012), o fase activa en el producto calcinado (Badogiannis et al., 2005 ; Janotka et al., 2010 ; Habert et al., 2009).

El orden estructural de la caolinita en su estado natural es otro factor que afecta su reactividad. Varios estudios realizados para arcillas con elevada pureza han demostrado que las arcillas con bajo orden estructural son más reactivas y su temperatura de activación es menor que aquellos materiales arcillosos con estructura cristalina ordenada (Kakali et al., 2001 ; Bich et al., 2009 ; Samet et al., 2007 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012). Sin embargo, no se ha reportado en la literatura como afecta el orden estructural de la caolinita en arcillas con alto contenido de impurezas en su reactividad puzolánica. Por lo que en esta investigación se formula como **problema de la investigación** la siguiente interrogante: ¿Cómo influye el orden estructural de la caolinita en arcillas con alto contenido de impurezas sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación?

Objeto de la Investigación

Arcillas caoliníticas con alto contenido de impurezas

Campo de Acción

Reactividad de los productos de calcinación de arcillas caoliníticas de baja pureza

Objetivo General

Evaluar la influencia del orden estructural de la caolinita, en arcillas con alto contenido de impurezas, sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación para su utilización como materiales cementicios suplementarios.

Hipótesis

Si se seleccionan depósitos de materiales arcillosos con alto contenido de impurezas, diferente orden estructural y similar contenido de caolinita, es posible la evaluación de la influencia del orden estructural de la caolinita sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.

Objetivos específicos

- Caracterizar química y mineralógicamente las arcillas en su estado natural.
- Determinar el orden estructural de las arcillas caoliníticas caracterizadas.
- Evaluar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las muestras compósito de los depósitos seleccionados.
- Establecer la relación entre el orden estructural de la caolinita y su reactividad.

Tareas de la Investigación

- Sistematización del conocimiento sobre el estado del arte de los materiales cementicios suplementarios. Criterios teóricos y conceptuales.
- Caracterización de arcillas en su estado natural mediante Espectrometría de Absorsión Atómica (EAA), Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (TG/ATD), Microscopía electrónica de barrido, con detector de electrones retrodispersados (MEB-EDS).
- Selección y preparación de la muestra.
- Activación térmica de la materia prima.
- Selección de la génesis con mayor potencial de activación para la producción de materiales cementicios suplementarios.

1. MARCO TEÓRICO CONSEPTUAL

1.1- El cemento Portland. Producción e impacto ambiental

La producción de cemento crece sostenidamente cada año. En 2015 se produjeron 4,1 billones de toneladas (USGS, 2016) y se proyecta un incremento a 5,8 billones de toneladas para el 2050 (Scrivener, 2012). Sin embargo, debido a su producción a escala masiva, la industria del cemento, con emisiones de alrededor de 3 - 5 billones de toneladas cada año, está catalogada hoy como la tercera mayor emisora de CO₂ a la atmósfera, después de las plantas generadoras de energía que emplean combustibles fósiles y el sector del transporte (Danner, 2013), factores que influyen de forma negativa en su sostenibilidad económica y ecológica. Del total de emisiones de CO₂, se estima que alrededor del 60 % es causado por la descomposición de la caliza durante la obtención del clínquer, y el restante 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica (CSI/ECRA, 2009; CSI, 2010).

La sustitución de cemento a gran escala como material de construcción por otros materiales con características similares es poco probable, si se tiene en cuenta la disponibilidad de las materias primas. Los ocho elementos más comunes en la corteza terrestre (oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio), y que constituyen alrededor del 98 % de esta corteza, se encuentran también representados como principales constituyentes del cemento. Solo el azufre se encuentran fuera de esta correlación de elementos químicos, pero puede encontrase como sulfuros y sulfatos en diversos minerales (Scrivener, Nonat, 2011). Esta es una de las principales razones por lo que el cemento promete seguir siendo el aglomerante más importante en el sector de la construcción, dado que las materias primas para su producción son geológicamente extensas y abundantes, y su agotamiento es poco probable en los próximos años (Tironi, M A. Trezza, et al., 2012; USGS, 2015, 2016).

4

La amenaza que constituye el cambio climático para la población mundial, ha concentrado a diversos países, corporaciones e instituciones en la búsqueda de políticas que contribuyan a mitigar el impacto ambiental y a crear un modelo sostenible para la producción de cemento. En este sentido, las acciones a tomar en cuenta para la reducción de las emisiones causadas por la industria del cemento deben ser consideradas desde un enfoque regional (Vizcaíno, 2014), como alternativa para la toma de decisiones más objetivas y acertadas de acuerdo a las características de cada país o región.

La reducción del factor clínquer en el cemento a través del empleo de materiales cementicios suplementarios (MCS) es una de las alternativas más prometedoras entre las definidas por la industria del cemento para lograr la sostenibilidad ecológica y medio ambiental en su producción, según se observa en la tabla 1.1. Subproductos industriales como las escorias granuladas de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice y materiales naturales como las rocas volcánicas y la caliza pueden ser utilizados en la sustitución parcial de clínquer en el cemento (CEMBUREAU, 2013). De este modo se reducen los volúmenes de clínquer en el aglomerante y el consumo específico de energía, y se logran mitigar las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de producción.

Tabla 1.1. Acciones para la reducción de las emisiones de CO ₂ asociadas a	la
producción de cemento. Impacto: (+) bajo; (++) medio; (+++) alto; (-) negativo	
Fuente (WBCSD/IEA, 2009 ; WBCSD, 2015)	

Acciones de mitigación	Ahorro de energía	Reducción de emisiones de CO ₂	Producción de cemento	Inversiones necesarias
Eficiencia energética y térmica	+++	++	+++	+++
Uso de combustibles alternativos	+	+++	+	++
Captura y almacenaje de CO ₂	-	+++	+	+++
Sustitución de clínquer	++	+++	++	+

El promedio global del factor clínquer en el año 2006 fue del 78 % (WBCSD/IEA, 2009), en el 2013 fue reducido hasta un 73,7 % en Europa (CEMBUREAU, 2013) y en la actualidad la tendencia es seguir reduciendo el contenido de clínquer en el cemento (WBCSD, 2015). Sin embargo su disminución a partir del empleo intensivo de MCS está limitada generalmente por la caída de la resistencia, sobre todo a edades tempranas, y la lenta cinética de reacción de muchos materiales cementicios suplementarios en comparación con la relativamente rápida hidratación del cemento. Para algunos de estos materiales también se reporta un incremento en la demanda de agua, lo que provoca un efecto negativo sobre la reología (Turanli et al., 2004 ; Pekmezci, Akyüz, 2004 ; Lawrence et al., 2005). De manera general para cementos de uso general se restringe el contenido de MCS en el cemento hasta un 35 % en masa. Recientes investigaciones sin embrago han demostrado que este valor puede incrementarse hasta un 50 %, a partir de la utilización de MCS con carácter hidráulico, como las escorias granuladas, a partir de la combinación de varios tipos de MCS, como ocurre en los aglomerantes base clínquer - caliza - arcillas calcinadas (Makhloufi et al., 2015; Vizcaíno et al., 2015).

El impacto que causa con respecto a la reducción de las emisiones de CO₂ y al mismo tiempo la favorable reducción del consumo energético y el aumento de los volúmenes de producción de cemento sin grandes costos de inversión asociados (WBCSD/IEA, 2009; WBCSD, 2015), hace que el empleo de materiales cementicios suplementarios como sustitutos del clínquer en la producción de cementos mezclados constituya una de las alternativas medioambientales con mayor potencial para su desarrollo a corto y a mediano plazo. El mayor reto para el aumento de los niveles de sustitución de clínquer a partir del uso de MCS radica en la identificación y evaluación de nuevas fuentes de este tipo de materiales en base a su disponibilidad regional. Su incorporación en las normas y la aceptación por parte de los constructores y clientes también deben considerarse como limitaciones a tener en cuenta en las estrategias de producción y mercado (WBCSD, 2015).

6

1.2- Materiales cementicios suplementarios. Clasificación y principales características

La definición general de materiales cementicios suplementarios abarca un gran número de materiales, que varían ampliamente en término de origen, composición química y mineralógica, y características típicas morfológicas. Los materiales cementicios suplementarios comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico, que se endurecen en presencia de agua para formar productos cementicios en una reacción de hidratación (Snellings, 2011a), y aquellos que muestran comportamiento puzolánico, y que se definen como materiales silíceos o alumino-silíceos, los cuales por sí solos poseen poco o ningún valor cementante, pero en forma finamente divididos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementicias (ACI, 2000).

Actualmente también es aceptada la clasificación basada en su origen (Massazza, 1976). En este sentido se pueden distinguir dos categorías, los materiales de origen natural y los de origen artificial (Papadakis, Tsimas, 2002). El primer grupo consiste en materiales que pueden ser utilizados como materiales cementicios suplementarios en la forma que naturalmente ocurren, en muchos casos, ellos solo necesitan preparación para obtener un tamaño de partículas adecuado por medio de procesos de cribado, trituración y/o molienda. El segundo grupo, incluye a los de origen artificial, materiales que han sido sometidos a modificaciones estructurales como una consecuencia de procesos de fabricación o producción.

Las cenizas y tobas volcánicas, pumitas o piedra pómez y tierras de diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales (ACI, 2000; Snellings, 2011a; Ramezanianpour, 2014). Otro de los materiales naturales que ha sido introducido como material cementicio suplementario es la caliza pulverizada sin calcinar (Damtoft et al., 2008; Ramezanianpour, 2014). Entre las puzolanas artificiales más comunes se incluyen los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes, las escorias granuladas de alto horno, y el humo de sílice, a este grupo se les suma las pizarras y arcillas calcinadas, los residuos de productos cerámicos, así como las cenizas provenientes de procesos agrícolas como las de cáscara de arroz y las de bagazo de caña (Martirena et al., 1998 ; ACI, 2001 ; Toledo Filho et al., 2007 ; Papadakis, Tsimas, 2002).

1.3- Arcillas y minerales arcillosos

En la actualidad no existe una definición única o universalmente aceptada de arcillas y minerales arcillosos puesto que es muy complejo encontrar una terminología que satisfaga las especificaciones de las diversas disciplinas que trabajan con estos materiales. Basado en un grupo de conceptos y discusiones sobre ambos términos reportados en la literatura (Guggenheim, Martin, 1995; Dixon, Schulze, 2002; Bergaya, Lagaly, 2006) en el presente trabajo, con fines de ajustar a los objetivos de la investigación, se define como mineral arcilloso a aquellas especies de filosilicatos hidratados de grano fino que forman parte de los suelos y rocas. Por su parte, se define como arcilla, a rocas o suelos constituido por un mineral arcilloso o una mezcla de estos, que varían según la composición de la roca y el proceso que le da origen, y que suelen contener además, otros minerales asociados (minerales no arcillosos) generalmente como componentes minoritarios. Los minerales asociados pueden afectar el valor comercial de este recurso para diferentes aplicaciones. La mayoría de estos minerales deben eliminarse previamente a su comercialización mediante procesos de beneficio con el objetivo de realzar sus principales características comerciales (González, 2000; Harvey, Murray, 1997; H. H. (2006) Murray, 2007), lo que incrementa considerablemente los costos del producto.

1.3.1- Estructura y clasificación de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos están formados por una estructura en forma de capas apiladas compuestas por una serie de planos paralelos de grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos dispuestos alternadamente (Bergaya, Lagaly, 2006). Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros Si₂O₅²⁻ y octaedros Al₂(OH)₄ ²⁺ (estructura tipo gibsita) o Mg₃(OH)₄²⁺ (estructura tipo brucita) (Brigatti et al., 2006). La estructura final resulta del apilamiento de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Los minerales arcillosos que presentan un empaquetamiento de una

capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 (TO), y aquellos que presentan una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1 (TOT) (Brigatti et al., 2006). En la figura 1.1 se presenta la estructura de los tres minerales arcillosos más comunes.

En los sitios octaédricos se alojan generalmente Al³⁺ o Mg²⁺. Si el ión es el Mg²⁺, se ocuparán todos las cavidades y se tiene una configuración trioctaédrica, pero si es el Al³⁺, debido a su mayor carga, sólo se ocuparán 2/3 de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica. El Si⁴⁺ y el Al³⁺ de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico capaz de adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es uno de los principales responsables de la variación de muchas propiedades en los minerales arcillosos (Brown, 1961).

Los minerales arcillosos se caracteriza por un predominio de Al³⁺ en los sitios octaédricos, aunque pueden ocurrir algunas sustituciones isomórficas de Mg²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ y V ³⁺ por Al³⁺ (Brigatti et al., 2006), que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar que pueden provocar defectos en su estructura y como resultado se obtiene mayor reactividad (González, 2000).

La estructura y composición de las hojas octaédricas y tetraédricas de los diferentes minerales arcillosos explica la diferencia de sus propiedades físicas y químicas (Haydn. H. Murray, 2007; Pusch, 2006). De forma general, las sustituciones isomórficas en las hojas octaédricas y tetraédricas de los minerales arcillosos dan lugar a la aparición de un desbalance de carga en las láminas de su estructura, así como la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello, pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada relación sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (Pusch, 2006).

9

Debido a la naturaleza compleja de los minerales arcillosos, estos suelen encontrarse en abundancia en forma de mezclas. Cuando esto ocurre, las propiedades físicas y químicas son diversas, debido a la confluencia de diferentes estructuras arcillosas y la presencia de minerales no arcillosos que pueden afectar los arreglos estructurales y provocar, incluso, mayor posibilidad de sustituciones isomórficas.



Figura 1.1. Estructura de la caolinita (a), montomorillonita (b) e illita (c). Fuente: Modificada de Murray (Haydn. H. Murray, 2007)

1.3.2- Principales usos industriales de las arcillas

Las arcillas y los minerales arcillosos son extensivamente utilizados en una amplia gama de aplicaciones industriales (Harvey, Murray, 1997; Murray, 2000, 2002). De acuerdo a sus usos y aplicaciones a escala industrial se pueden clasificar en cuatro grandes grupos: arcillas comunes, caolines industriales, bentonitas y palygorskitas-sepiolitas. Aproximadamente solo el 10 % de los depósitos arcillosos comprenden las tres últimas categorías, con un alto grado de pureza en su mayoría y presencia predominante de un grupo de minerales arcillosos en particular. Por otra parte, debido a los complejos procesos de formación de los minerales arcillosos, es poco común encontrar depósitos de arcillas donde prevalezca una sola fase arcillosa. Es por ello, que los depósitos de arcillas comunes, caracterizados por un origen y composición complejos y donde concurren varias fases minerales arcillosos con minerales no arcillosos asociados son los de mayor abundancia (Galán, 2006).

La producción mundial de caolín procesado fue de alrededor de 34 millones de toneladas en el año 2015 (USGS, 2016), más del 60 % destinado a la industria del

papel como relleno y como recubrimiento (Harvey & Legaly 2006) y menos del 5 % se destinó a la producción de metacaolín como MCS. Otros usos importantes de los caolines de alta pureza se encuentran en la producción de porcelana, porcelana fina, muebles sanitarios y lozas. En la mayoría de estas aplicaciones los niveles de tolerancia hacia la presencia de impurezas, tales como óxidos o hidróxidos de hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos y presencia de otros minerales arcillosos son muy bajos (Pruett, 2015). En la tabla 1.2 se presentan los niveles de impurezas tolerados en dependencia de las aplicaciones industriales más comunes de los caolines.

Tabla 1.2. Niveles de impurezas tolerados en las aplicaciones industriales más comunes de los caolines. Fuentes: Papel (Nkoumbou et al., 2009 ; Tobón, 2004 ; SE, 2014 ; Abdel-khalek, 1999), cerámica (Nkoumbou et al., 2009 ; Tobón, 2004 ; SE, 2014 ; Abdel-khalek, 1999 ; Pruett, 2015), pintura (Tobón, 2004 ; Pruett, 2015), refractarios (SE, 2014 ; Tobón, 2004), cemento blanco (Tobón, 2004 ; Ambroise et al., 1992)

Apliaciones	Niveles de impurezas tolerado
	Recubrimiento : < 0,5 - 1,8 % Fe ₂ O ₃
	< 0,04 - 1,6 % TiO ₂
Papel	Sin cuarzo abrasivo
	Relleno : <1 % Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ ,
	< 2 % cuarzo abrasivo
	< 0,9 Fe ₂ O ₃
	<0,1 % TiO ₂
Cerámica	(Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ < 1%)
Gerannea	< 0,9 % otros óxidos cromóforos
	< 1,55 % K₂O
	< 3 % Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ (Gres)
Pintura	< 0,8 % Fe ₂ O ₃
	< 0,8 % otros óxidos cromóforos
	< 2 % Na ₂ O
Plástico	< 2 % K ₂ O
	< 0,8 % Fe ₂ O ₃
Pofractarios	0,07-0,2 % álcali
	0,7 - 3 % Fe ₂ O ₃
	< 1 % Fe ₂ O ₃
Cemento Blanco	< 1 % otros óxidos cromóforos
	< 1 % TiO ₂

Por otra parte, el tratamiento de las arcillas caoliníticas para eliminar estas impurezas es técnicamente complejo y costoso (Murray, 2000, 2002). Por esto, la utilización de arcillas caoliníticas como puzolanas en cemento, es una buena alternativa cuando no poseen las características necesarias en la industria del papel, la cerámica, entre otras aplicaciones de mayor valor agregado.

Las arcillas comunes tienen numerosas aplicaciones ingenieriles, incluyendo la construcción de viales, rellenos, presas, muros de contención, además se utilizan en la producción de cerámica (ladrillos, azulejos, terracota, loza, gres, tubos de alcantarilla, pavimentando, ladrillos refractarios). Estas arcillas contienen mezclas de diversos minerales arcillosos y minerales asociados, y contienen suficientes minerales arcillosos para desarrollar plasticidad y producir resistencia mecánica y otras características que justifican su uso. La cantidad de arcillas comunes utilizadas es difícil de estimar puesto que no existe una estadística real. Sin embargo es probable que exceda los miles de millones de toneladas por años debido a su gran disponibilidad (Harvey, Legaly, 2006). Con frecuencia, los minerales arcillosos caoliníticos se encuentran formando parte de las arcillas comunes en las regiones tropicales y subtropicales, lo cual puede incrementar las potencialidades de su utilización, más cuando coincide su distribución geográfica con las zonas de mayor demanda de MCS.

1.4- Las arcillas calcinadas como materiales cementicios suplementarios

El estudio de las arcillas calcinadas como fuente de material cementicio suplementario en la industria del cemento se ha incrementado en los últimos años, basado en sus favorables propiedades tecnológicas, reducción de los costos del cemento y del impacto negativo sobre el medio ambiente (Yang et al., 2015; Juenger, Siddique, 2015; Alujas, Fernández, et al., 2015). Las formas más comunes para lograr un incremento sustancial de la reactividad incluyen la molienda prolongada, la calcinación, el curado a elevadas temperaturas y la activación por medio de soluciones alcalinas (Day, 1990; Shi, Day, 2001; Cantu, 2001; Castillo, 2010), dentro de los cuales, la calcinación o activación térmica es la forma más común y efectiva para modificar la estructura cristalina de las arcillas

y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Day, 1990; Vizcayno et al., 2009).

1.4.1- Activación térmica de las arcillas

Las reacciones térmicas principales en la activación térmica de arcillas son la deshidratación y la deshidroxilación. Durante la deshidroxilación ocurre la pérdida de los OH⁻ estructurales que desestabilizan la estructura de la arcilla, especialmente en la zona de la capa octaédrica rica en alúmina. 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 (Alujas, 2010). El estado más reactivo de los diferentes tipos de minerales arcillosos se alcanza cuando se logra una completa deshidroxilación que provoca el colapso y la desorganización de la estructura del mineral de arcilla (Sabir et al., 2001 ; Bich et al., 2009).

Al comenzar el calentamiento de la arcilla se produce una pérdida del agua sobre la superficie y el agua libre interlaminar (agua adsorbida y absorbida) hasta temperaturas de alrededor de 200 °C (deshidratación), y en algunas arcillas este fenómeno se extiende hasta 250 °C (Todor, 1976 ; Földvári, 2011). A temperaturas superiores, entre los 350 y 850 °C, en dependencia de la naturaleza de la arcilla, ocurre la remoción de los OH⁻ estructurales (deshidroxilación) (Todor, 1976; Földvári, 2011). Varios autores han notificado la deshidroxilación de los minerales del grupo de la caolinita en un amplio rango de temperatura entre 350 y 700 °C (Todor, 1976; He et al., 1994; Frost, Vassallo, 1996; Kakali et al., 2001; Shvarzman et al., 2003 ; Bich et al., 2009 ; Földvári, 2011). Se ha reportado que en el grupo de la caolinita existe el rango de 250 y 350 °C, un fenómeno de predeshidroxilación (Fripiat, Toussaint, 1960; Frost, Vassallo, 1996). El grupo de la esmectitas, donde aparece la montmorillonita como mineral más representativo del grupo, tiene lugar la deshidroxilación en el intervalo de temperatura entre 400-850 °C (Todor, 1976 ; Brown et al., 1987 ; Földvári, 2011), mientras que los minerales del grupo de la illita pierden sus OH⁻ estructurales entre 400-900 °C (Todor, 1976 ; Ramachandran et al., 2002 ; Jiang et al., 2008 ; Földvári, 2011).

Si la temperatura se incrementa más allá del rango de deshidroxilación, aparece el fenómeno de recristalización para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas como espinelas del tipo Si-Al y Mg, así como mullita, pseudo mullita, cuarzo, cristobalita, cordierita y enstatita (Bradley, Grim, 1951; Ramachandran et al., 2002; Alujas, 2010; Földvári, 2011; G W Brindley, Nakahira, 1959a; G. W. Brindley, Nakahira, 1959; G W Brindley, Nakahira, 1959b). Para el grupo de la caolinita este fenómeno aparece generalmente entre los 900 y los 1000 °C, para las esmectitas entre los 850 y los 1000 °C, mientras que para la illita se puede observar en un amplio rango desde los 900 y hasta los 1200 °C (Todor, 1976 ; Földvári, 2011 ; Snellings, 2011b). La variación del rango de temperatura donde ocurre la deshidratación, deshidroxilación y recristalización de los minerales arcillosos depende de la naturaleza y tipo, de su cristalinidad, tamaño de partículas y de las sustituciones isomórficas (Brown, 1961; Todor, 1976; Snellings, 2011b). En la tabla 1.3 se presentan el rango de temperaturas donde ocurren los procesos de deshidratación, deshidroxilación y recristalización de los principales minerales arcillosos.

Tabla 1.3.	Intervalo	de	temperatura	de	las	reacciones	térmicas	principales	en la
activación	térmica de	e ar	cillas						

Minerales	Pérdida por la a adso a	nasa ión y de		Rango	o de deshi	droxilació	n	Recrista	alización	
	50- 150	20 0	25 0	35 0	40 0	450- 700	750- 800	850	900 - 1100	1150- 1200
Caolinita										
Montmorillonita		•								
Illita										

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 (Alujas, 2010). En la tabla 1.4 se presenta el rango de temperaturas de activación térmica reportadas en la literatura (He et al., 1994, 1996 ; He, Makovicky, et al., 1995 ; He, Osbaeck, et al., 1995 ; Garg, Skibsted, 2014, 2015) para diferentes tipos de minerales arcillosos.

Minerales	Temperatura, ºC									
WILLELAIES	700	750	850	900						
Caolinita										
Montmorillonita										
Illita										

Tabla 1.4. Temperaturas de activación de los minerales arcillosos más comunes

El potencial de activación de los minerales arcillosos está relacionado con el grado de desorden estructural que estas alcanzan durante la activación térmica (Singh, Garg, 2006). En el campo de la reactividad puzolánica, los sistemas integrados por arcillas del grupo estructural 1:1, poseen mayor potencial de activación que los de estructura 2:1 (He, Osbaeck, et al., 1995; Chakchouk et al., 2006; Fernández et al., 2011). Es por ello que la mayor parte de las investigaciones relacionadas con el uso de arcillas calcinadas como material cementicio suplementario se refieren a arcillas caoliníticas.

El alto potencial de activación de la caolinita está relacionado con el alto contenido de los grupos hidroxilos y su localización en la estructura cristalina de la arcilla, que favorecen más el desorden y exposición de los grupos Al^[V] a la superficie del material durante el proceso de deshidroxilación (Fernández et al., 2011). Mientras que la estructura de los minerales arcillosos 2:1 se preserva durante la deshidroxilación, con apenas un colapso de los espacios inter-laminares (si hay presencia de moléculas de agua) y aún más allá de la pérdida de los OH⁻ estructurales pues los grupos aluminio quedan atrapados en la capa tetraédrica, lo que los hace menos reactivo (Fernández et al., 2011).

1.4.2- Arcillas de bajo contenido de caolinita como fuente de material cementicio suplementario

El empleo de los depósitos arcillosos con fracción arcillosa multicomponente, de moderados y bajos contenidos de caolinita, mucho más abundantes y con menor interés comercial, ha sido poco explotado como alternativa para la producción de MCS. La activación de arcillas distintas a los caolines industriales podría ser un campo de investigación interesante, lo que podría ayudar a expandir las reservas potenciales de materiales arcillosos capaces de desarrollar actividad puzolánica una vez calcinados bajo condiciones específicas (Habert et al., 2009).

En estudios recientes se ha reportado las potencialidades del uso de minerales arcillosos con bajo contenido de caolinita (40 %), en la obtención de un material reactivo con un comportamiento similar al metacaolín obtenido a partir de arcillas con alto contenido de caolinita, que permite sustituciones hasta un 30 % de cemento, sin comprometer sus propiedades mecánicas y su durabilidad (Fernández, 2009 ; Alujas, 2010 ; Castillo, 2010).

Comúnmente, estos depósitos de arcillas contienen una mezcla de diferentes minerales arcillosos (caolinita, illita, montmorillonita, entre otros) y una gran cantidad de impurezas de minerales no arcillosos, tales como cuarzo, calcita, feldespatos, gibsita, goethita, mica, anatasa, sulfuros y sulfatos, entre otros (Velde, 2013 ; Bergaya, Lagaly, 2006 ; Habert et al., 2009 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012). La presencia de impurezas de tipo no arcilloso y otros minerales arcillosos, hace más complejo determinar el efecto de su composición sobre la reactividad puzolánica.

Habert (Habert et al., 2009) reporta que el desorden estructural logrado durante la activación de minerales arcillosos con bajos contenidos de caolinita a una determinada temperatura 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. Por lo que, la obtención de un material puzolánico a partir del empleo de los depósitos arcillosos de bajo contenido de caolinita, 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 (Alujas, 2010) 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. Alujas y otros autores (Alujas, Fernández, et al., 2015) demostraron que la temperatura de activación adecuada para los minerales arcillosos multicomponentes con bajo contenido de caolinita se desplaza a mayores temperaturas en relación con los conocido sistemas puros.

Las potencialidades de activación, reactividad puzolánica y comportamiento de las arcillas con bajo contenido de caolinita, sumado esto, a su amplia abundancia en las regiones de mayor demanda de cemento, hace a este tipo de materia prima una fuente importante para su estudio y explotación como MCS.

Dentro de las estrategias para suplir el esperado crecimiento de la demanda de cemento en nuestro país, se reconoce la importancia de analizar el potencial empleo de las arcillas localmente disponibles como materiales puzolánicos, lo que incluye inevitablemente el estudio de los depósitos donde varios tipos de arcillas están presentes.

1.5- Orden estructural de la caolinita. Técnicas para su determinación

En las arcillas que contienen caolinita, además del porcentaje de este mineral en las mismas se analiza el grado de orden/desorden de su estructura, es decir, la cristalinidad de la caolinita presente. Este estudio se realiza a partir del cálculo y análisis de índices propuestos en la literatura, utilizando diferentes técnicas de medición (DRX, FTIR y ATG) y procedimientos para su obtención. Estos índices proveen una aproximación a la estructura real y pueden ser influenciados por la presencia de impurezas en las arcillas (Aparicio, Galan, 1999). Los principales índices calculados sobre la base de las mediciones con DRX son ancho de la mitad de la altura máxima (FWHM-001 y FWHM-002), Hinckley (HI) y defectos aleatorios (R2) (Kingery et al., 1976 ; Wilson, 1994 ; Aparicio, Galan, 1999 ; He et al., 2005) (figura 1.2). Cuando se utilizan los espectros obtenidos por FTIR, el orden/desorden de la estructura de la caolinita se detecta principalmente en la región asignada al estiramiento de los grupos OH (Murat, 1983 ; Wilson, 1994 ; Bich et al., 2009). Si la estructura es desordenada se aprecian las bandas a 3620

y 3700 cm⁻¹, mientras que el doblete de 3669 y 3652 cm⁻¹ es sustituido por una única banda a aproximadamente 3653 cm⁻¹ (Wilson, 1994). Con las dos bandas que permanecen se determina el índice P0 (Bich et al., 2009). Otro índice empleado, aunque mucho menos popular, se determina a partir del termograma obtenido en el análisis ATG, en el mismo se analiza el pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación de la caolinita y considerando la simetría del mismo se calcula el Slope Ratio (SR) (Bich et al., 2009).



Figura 1.2. Índices de cristalinidad determinados por DRX. Modificado a partir de Tironi (Tironi, 2013)

1.6- Conclusiones parciales del capítulo

- La reducción del contenido de clínquer mediante el empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado (>40 % de caolinita) como MCS constituye la alternativa con mayores potencialidades para satisfacer la creciente demanda de aglomerantes con una disminución importante del impacto ambiental.
- La falta de conocimiento sobre las características y disponibilidad de los depósitos de arcillas caoliníticas existentes en Cuba capaces de ser utilizados como fuente de materia prima en la producción de puzolanas a escala industrial constituye una de las principales limitantes para el

desarrollo y producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer a partir del empleo de las arcillas calcinadas como materiales cementicios suplementarios.

• No se reporta en la literatura la influencia del orden estructural de arcillas caoliníticas con altos contenidos de impurezas en su reactividad puzolánica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se detallan gradualmente los pasos y vías que se emplearon para la realización de los ensayos así como para la toma de muestras. Además de describir los materiales y la instrumentación utilizada en la experimentación.

2.1- Selección de la materia prima

El archipiélago cubano, por sus condiciones de formación geológica, no presenta grandes reservas de rocas con un alto contenido de arcillas caoliníticas, a pesar de que la formación de esta fase mineral se favorece en las condiciones de intemperismo características de zonas tropicales (Bergaya et al., 2006). Se encuentran depósitos de arcillas de bajo grado de caolinita, contaminadas con otras fases minerales, por lo que su uso se ve limitado para las aplicaciones tradicionales (H. Murray, 2007 ; Pruett, 2015), pero que podrían ser aprovechadas en la obtención de puzolanas de alta reactividad (Alujas, 2010).

Tres sectores arcillosos, R1, R2 y R3, que se presentan en la figura 2.1 fueron seleccionados como materia prima arcillosa. Los sectores con potencia superior a 10 m se localizan en la región de Cayo Guam, ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín. Son afloramientos producto de la alteración de los feldespatos producto del intemperismo de los gabroides. Se considera un yacimiento "residual" que es también el tipo genético de las lateritas niquelíferas que está a su alrededor, lo que lo diferencia es la roca madre.



Figura 2.1 Fotografía del corte de los sectores seleccionados.

2.2.1- Toma de la muestra de arcilla

La selección de la materia prima se produjo con la asesoría de especialistas del departamento de Geología del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Se seleccionó un corte del afloramiento con el objetivo de obtener una muestra representativa a todo lo largo de los perfiles de meteorización. De cada sector se seleccionaron 10 muestras por el método de surco continuo, de modo que se abarcaron las diferentes litologías. De cada surco fueron tomados alrededor de 5 kg y mezclados para conformar una muestra compósito de 50 kg de cada sector arcilloso y luego se procedió a la homogenización de las muestras en un cuarteador mecánico. Las tres muestras se trasladaron hasta el laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMM) para su preparación y tomar la masa de muestra adecuada para cada análisis y ensayos previstos.

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.

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

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

Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD) se utilizó un instrumento equipado con termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu - DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 800 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min.

Las determinaciones de la composición química cualitativa superficial mediante Microscopía electrónica de barrido, fueron realizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS), modelo Quanta 200 FEI, con detector de electrones retrodispersados (EDS), voltaje de trabajo 200 V a 30 kV, corriente >100 nA, resolución de 1,6 nm a 30 kV en alto vacío. La composición química cuantitativa fue determinada por Espectrometría de Absorción Atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNYCAM con Ilama de N₂O-Acetileno para la determinación del aluminio y el silicio, Aire – Acetileno para los demás elementos.

2.4- Determinación del orden estructural de la arcilla caolinítica

La determinación del índice de cristalinidad por DRX se realizó teniendo en cuenta los valores de FWHM-002. Este índice se determina midiendo en grados de 20 el ancho de la mitad de la mayor altura de los picos principales de la caolinita, siendo el mismo 002 a 24,9° 20 como se presenta en la figura 2.2. Los valores entre los que se encuentran estos índices son >0,4 (estructura desordenada) y <0,3 (estructura ordenada) (Aparicio, Galan, 1999 ; He et al., 2005). El valor de este

índice no es afectado por la presencia de cuarzo, ni por la presencia de feldespatos; fases que pueden interferir en la medición en el espectro, arrojando características estructurales de la caolinita no precisas (Tironi et al., 2014).

Mediante FTIR fue determinado también el índice de cristalinidad. Para este caso se determinó el índice P0. Este índice es calculado como el cociente entre las intensidades de las bandas asignadas a los grupos OH estructurales de la caolinita, situadas a 3620 cm⁻¹ y 3700 cm⁻¹ (Bich et al., 2009 ; Tironi et al., 2014) (figura 2.3). Cuando el valor del índice P0 es mayor a 1, la estructura de la caolinita es ordenada, de lo contrario es desordenada, resultando mayor el desorden cuanto menor es el valor obtenido para dicho índice. El resultado obtenido a partir del análisis del valor P 0 no es afectado por la presencia de cuarzo y feldespatos. Sin embargo, cuando hay presente en la muestra illita, esta arcilla presenta en el espectro FTIR una banda asignada a la vibración de los grupos OH de la misma, situada aproximadamente a 3625 cm⁻¹ (Wilson, 1994 ; Galos, 2011 ; Wilson, 1987), por lo que el resultado de P0 podría verse afectado.



20, grados

Figura 2.2. Índices de cristalinidad determinados por DRX



Figura 2.3. Detalle bandas FTIR utilizadas para el índice de cristalinidad. Modificado a partir de Hlavay y otros autores (Hlavay et al., 1977)

2.5- Metodología para la elaboración de los morteros

En la investigación las materias primas empleadas para la confección de los morteros son: arcilla calcinada, arena normalizada, cemento Portland P-35 y agua. Las arcillas se prepararon según el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527 (NC TS 527, 2013) para que pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarle los ensayos, de acuerdo al procedimiento que se presenta en forma de esquema en la figura 2.4.

Una vez que la arcilla fue tomada del afloramiento y traslada al laboratorio de beneficio del ISMMM fue necesario realizarle un proceso de tamizado para la separación de los fragmentos de roca y lograr una buena homogeneidad en el tamaño de partículas. Para ello se utilizó un tamiz de 3,15 mm donde el material cernido fue empleado en los procesos posteriores.

La arcilla beneficiada fue sometida a un proceso de secado durante un tiempo de 24 h en una estufa que se muestra en la figura 2.5, con rango de temperatura de 0 a 115 °C con el objetivo de eliminar el agua externa que contiene la muestra.



Figura 2.4 Esquema de preparación de morteros



Figura 2.5 Estufa SAMMER.

La arcilla seca fue sometida a un proceso de calcinación para ser activada. La temperatura de activación térmica fue de 850 °C. Este valor fue tomado a partir de los ensayos de reactividad puzolánica reportados para estas manifestaciones arcillosas (Romero-Ramírez, 2014 ; Ramírez-Suárez, 2015 ; Poll-Legrá, 2016). La operación se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española que se muestra en la figura 2.6; el mismo cuenta con un rango de calentamiento de 0 a 1000 °C.



Figura 2.6 Horno eléctrico J.P Selecta 2000

La arcilla calcinada fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Portland P-35 (~90 % pasado por el tamiz 90 µm), que fue el aglomerante de referencia utilizado en la investigación. Para ello se empleó el molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud que se encuentra en el laboratorio de beneficio del ISMM (figura 2.7). Para cada corrida se introdujo al molino 400 g de arcilla calcinada según las temperaturas prefijadas y se estableció 10 minutos de molienda para cada corrida, tiempo reportado en trabajos anteriores (Ramírez-Suárez, 2015 ; Alvarez-Vidal, 2013).



Figura 2.7 Molino de bolas.

En la investigación se elaboraron un total de 36 probetas de morteros, 9 probetas de morteros de referencia con 100 % de cemento Portland P-35 y 27 con sustitución parcial del 30 % de cemento Portland por arcilla calcinada para los 3, 7

y 28 días. En la figura 2.8 se observan las probetas desmoldas para ser ensayadas a los 28 días.



Figura 2.8 Morteros para ensayar a los 28 días

Para la mezcla de los morteros de referencia se emplearon; 450 g de cemento; 1350 g de arena sílice normalizada y 225 mL de agua. Para la mezcla de ensayos de los morteros con sustitución de cemento por arcilla se empleó 315 g cemento Portland P-35 y arcilla 135 g. La dosis de arena y agua fue la misma empleada para la elaboración de los morteros de referencia. En todos los casos se utilizó una relación agua/aglomerante de 0,5. Los materiales fueron pesados en una balanza tipo GRAM según muestra la figura 2.9, la misma cuenta con una capacidad de 15 kg y una sensibilidad de 0,5 g. Las probetas para la medición del agua se muestran en la figura 2.10.





Figura 2.9 Balanza GRAM

Figura 2.10 Probetas

Los morteros se realizaron en una mezcladora (figura 2.11) para lograr una buena homogenización. Primeramente se añadió la arena sílice, luego el cemento, seguido de la arcilla calcinada en el caso correspondiente y por último el agua por un período de aproximadamente de 60 s.

Cada mortero se preparó acorde a la NC TS 527 (NC TS 527, 2013). Se emplearon moldes de 40 x 40 x 160 mm (figura 2.12) en los cuales se vertió una porción de 300 g de mortero aproximadamente en cada compartimiento del molde, los mismo se ubicaron en la compactadora (figura 2.13), la cual está programada para 25 golpes suaves con el objetivo de formar una primera capa que se compacte de forma homogénea; luego se vertió el resto del material y se repitió la operación del apisonado, de modo que no afectara la masa del mortero colocado inicialmente y ya apisonado; todas estas operaciones se realizaron siguiendo el procedimiento como lo indica la norma cubana NC TS 527:2013. Los moldes se dejaron 24 horas en un local a una temperatura de 25 °C y 90 % de humedad relativa y pasado este tiempo fueron desmoldados.





Figura 2.11 Mezcladora

Figura 2.12 Moldes para morteros



Figura 2.13 Compactadora

Los morteros una vez que fueron desmoldados se colocaron en una piscina con agua hasta el tiempo de ensayo que se realizó en la Empresa Constructora Integral – 3 (ECI-3). Cada ensayo fue realizado a los 3, 7 y 28 días según el procedimiento señalado en la norma cubana NC TS 527 (NC TS 527, 2013).

2.6- Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

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

Para los ensayos se empleó una prensa hidráulica de 10 t como se muestra en la figura 2.14. Los valores de resistencia obtenidos en la prensa son expresados en MPa.



Figura 2.14 Prensa hidráulica de 10 t

2.6.1- Ensayo para determinar la resistencia a la compresión

En el ensayo de resistencia a la compresión, las dos caras de los productos obtenidos en el ensayo de flexotracción se colocan sobre dos cilindros de 10 mm de diámetro para efectuar el ensayo según la figura 2.15. Cada accesorio se colocó sobre la prensa entre los platos de 10 x 10 cm con que cuenta dicho equipo, cuya rótula está centrada sobre el eje de una de las secciones sometidas a compresión.



Figura 2.15 Accesorio para la compresión

2.7- Determinación de la actividad puzolánica.

Para la determinación de este índice de actividad se tomaron los resultados de los ensayos de compresión simple a los 3, 7 y 28 días, tanto de los morteros con adición como de los morteros de referencia. El índice se calcula a partir de la siguiente ecuación:

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

Dónde:

IAR: índice de actividad resistente

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

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

El método se recoge en la ASTM C 311 y la norma cubana NC TS 527 (NC TS 527, 2013).

2.8- Conclusiones parciales del capítulo

 Las técnicas empleadas para la caracterización química, estructural, mineralógica y físico-mecánicas de las muestras de arcillas caoliníticas son adecuadas para la obtención de resultados confiables en la investigación.

- Las características de los afloramientos de arcilla analizados, hacen de esta materia prima un atractivo para su evaluación como material cementicio suplementario, que en la actualidad no son aprovechadas.
- La metodología empleada para la investigación permite conocer la influencia del orden estructural sobre la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las arcillas caoliníticas con alto contenido de impureza.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química, mineralógica y físico mecánica de las arcillas caoliníticas, lo que permitió determinar la influencia del orden estructural sobre la reactividad puzolánica.

3.1- Caracterización de las arcillas naturales

La observación de campo reveló que los afloramientos arcillosos seleccionados son productos de la meteorización de gabros, formando potentes cortezas de intemperismo ricas en arcillas de coloración variada, del rosado hasta el rojo intenso y en ocasiones abigarrado de aspecto terroso – arcilloso. Desde la base hasta la superficie se observa un incremento gradual de la meteorización.

3.1.1- Resultados de la composición química

La composición química de las arcillas en su estado natural (tabla 3.1) muestra un alto contenido de Al₂O₃ que está relacionado con la presencia de minerales arcillosos del grupo de la caolinita, y en la muestra R1 y R2, está también enlazado a la presencia de la gibsita. La relación Al₂O₃/SiO₂ igual a 0,81, 0,88 y 0,78 para R1, R2, y R3, respectivamente, confirma la presencia de fases arcillosas del grupo 1:1. Los altos contenidos de Fe₂O₃ están asociados a la presencia de hierro según se indica en los patrones de DRX.

Sector	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PPI
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
R1	39,38	31,83	9,88	0,04	0,55	0,07	0,11	0,13	0,11	14,26
R2	38,02	33,42	8,05	0,03	0,59	0,03	0,13	0,14	0,12	13,89
R3	37,99	29,47	13,20	0,05	0,56	0,06	0,08	0,12	0,14	13,37

Tabla 3.1. Composición química de la muestra natural y pérdida por ignición (PPI)

La morfología de las tres arcillas caoliníticas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido, empleando 5 μ m de aumento. En la figura 3.1 se muestran las microscopías correspondientes a las tres arcillas caoliníticas en las cuales las barras corresponden a 5 μ m.



Figura 3.1 Micrografía de MEB a 5 µm de aumento y espectro EDS para las muestras R1, R2 y R3, respectivamente.

Se puede observar microestructuras típicas de la caolinita. Sin embargo, las capas de caolinita se encuentran como aglomerados en la superficie de otros minerales,

se aprecian las impurezas con morfología marcadamente diferente a la de la caolinita. En su composición química, el Si, Al y O son los elementos con los picos de mayor intensidad mientras que el Fe y Mg, se presentan con menor intensidad (figura 3.1).

3.1.2- Caracterización mineralógica de las arcillas naturales

En los difractogramas de los tres materiales arcillosos se identifican las fases minerales (figura 3.2). Los materiales estudiados presentan un carácter multicomponente, en los que es muy complejo asignar los picos a una sola fase. La arcilla R1 y R2 está compuesta por caolinita, hematita, gibsita, goethita y cuarzo. En la muestra R3 no se identifica gibsita mediante DRX.



Figura 3.2 Patrones de difracción de las arcillas naturales R1, R2 y R3. K: caolinita; Gb: gibsita; G: goethita; H: hematita; Q: cuarzo

La presencia de caolinita fue confirmada por FTIR (figura 3.3), identificada por las bandas de absorción entre 3620 y 3696 cm⁻¹ (Russell, Fraser, 1994, 2012) y la presencia de una sola banda intermedia 3656 cm⁻¹ para R1, 3652 cm⁻¹ para R2 y 3654 cm⁻¹ para R3, que sugiere la presencia de una caolinita con estructura

desordenada, desorden que podría estar dado por pequeñas cantidades de dickita o nacrita apiladas en la estructura de la caolinita (Russell, Fraser, 2012).



Figura 3.3 Espectro infrarrojo de los materiales arcillosos R1, R2 y R3.

La presencia de bandas a los 3526 y 3440 cm⁻¹ y 3524 y 3438 cm⁻¹, confirma la presencia de gibsita en la muestra R1 y R2, respectivamente, sin descartar la presencia de cierta cantidad de goethita (Yusiharni, Gilkes, 2010) mientras que la baja intensidad de las bandas 3536 y 3430 cm⁻¹ casi imperceptibles demuestra que es insignificante la presencia de gibsita en la muestra R3.

3.2- Resultados de la evaluación del orden estructural

Los resultados del orden estructural y el contenido de caolinita se presentan en la tabla 3.2. Las arcillas R1 y R3 poseen cristalinidad y contenido de caolinita similar; ligeramente más desordenada y con mayor contenido de caolinita se presenta R1. La muestra R2 posee un contenido de caolinita más elevado pero su estructura es ordenada.

La identificación positiva de minerales del grupo 1:1, con contenido de caolinita superior a 60 % (Alujas, Fernández, et al., 2015 ; Fernández et al., 2011 ; Castillo et al., 2010), una estructura desordenada (Tironi et al., 2014) y un alto contenido de alúmina (Alujas, Almenares, et al., 2015) muestran las potencialidades de utilización de los sectores arcillosos evaluados para su empleo como fuente de MCS.

Muestras	Índice Po	índice	Contenido de	Cristalinidad	
		FWHM-002	caolinita %		
R1	0,89	0,59	64,04	desordenada	
R2	1,02	0,19	65,94	ordenada	
R3 0,90		0,44	63,51	desordenada	

Tabla 3.2. Índice de cristalinidad y contenido de caolinita

3.3- Comportamiento de la resistencia a la compresión de los morteros

En la tabla 3.3 se muestran los resultados promedios de la resistencia a la compresión para los morteros de referencia y los morteros donde fue sustituido el 30 % de cemento por arcilla calcinada. La figura 3.4 presenta la evolución de la resistencia a la compresión para los morteros con arcillas calcinadas a 850 °C. Teniendo en cuenta estos resultados se aprecia que para las tres edades de ensayo la evolución de la resistencia de los morteros con arcilla calcinadas de las muestras R1 y R3 siempre fue superior que la de los morteros de referencia, lo que indica un gran aporte de la arcilla calcinada a la reactividad puzolánica de los morteros. Sin embargo, no es así en el caso de la muestra R2, donde el desarrollo de la resistencia fue menor que la de los morteros de referencia, lo que parece estar relacionado con la estructura ordenada que presenta la caolinita en esta

muestra. Aquí se puede observar que la resistencia a la compresión se incrementa a medida que pasa el tiempo, lo que evidencia el comportamiento característico de un material puzolánico.

Los sistemas donde se emplea como material puzolánico arcilla calcinada de los sectores R1, R2 Y R3, clasifican como P-35 de acuerdo con la NC 95 (NC 95: 2011, 2011).

Los tres sistemas cementicios presentan similar desarrollo de resistencia a la compresión. El sistema con desempeño ligeramente superior es R1, lo cual corresponde con el mayor desorden estructural.

Tabla 3.3 Resistencia a la compresión de los morteros con arcillas calcinadas y de referencia.

	Res	istencia er	n MPa	Índice de actividad de
	3 días	7 días	28 días	
R1	21	33	44	110
R2	17	27	37	93
R3	19	34	43	108
Referencia	18	29	40	



Figura 3.4 La figura muestra la resistencia a la compresión de los morteros con arcilla calcinada

3.4- Conclusiones parciales del capítulo

- Los tres sectores arcillosos de origen primario de la región de Moa presentan potencialidades como fuente de material puzolánico para la producción de materiales cementicios suplementarios.
- Las principales fases minerales identificadas en R1 y R2 son la caolinita [Al₂(Si₂O₅)(OH)₄], gibsita [Al(OH)₃], hematita [Fe₂O₃], goethita [FeO(OH)] y cuarzo [SiO₂]. En R3 no se identifica gibsita.
- En los sectores R1, R2 y R3, se presentan elevados contenidos de aluminio, minerales arcillosos del grupo 1:1 con elevado contenido de caolinita y estructura desordenada excepto en el caso del sector R2. Los minerales asociados mayoritarios son gibsita, hematita y goethita.
- Según la resistencia a la compresión de los morteros adicionados, tanto para los 7 como para los 28 días, arroja un índice de actividad de resistencia superior al 75 % que es el valor exigido por la norma NC 95 (NC 95: 2011, 2011).

CONCLUSIONES GENERALES

Una vez obtenidos los resultados de la evaluación de la influencia del orden estructural de la caolinita, en arcillas con alto contenido de impurezas, sobre la reactividad puzolánica de los productos de calcinación para su utilización como materiales cementicios suplementarios, se concluye que:

- Los resultados de la composición química de las muestras de arcillas se encuentran en el rango de la composición de materiales trabajados y reconocidos como puzolánico. El contenido total de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en las normas para materiales puzolánicos.
- La principal fase arcillosa identificada por DRX y FTIR en las muestras de los sectores R1, R2 y R3 de la región de Moa es la caolinita, mientras que las fases asociadas son hematita, goethita y cuarzo, y para las muestras R1y R2 se presenta además la gibsita.
- Las arcillas R1 y R3 presentan estructura desordenada y similar contenido de caolinita, mientras que la muestra R2 posee estructura ordenada y su contenido de caolinita es ligeramente más elevado.
- Las tres muestras de arcillas calcinadas mostraron un índice de actividad de resistencia superior a 75 %, valor mínimo exigido para considerar un material con potencial para su empleo como material cementicio suplementario.
- La mayor actividad puzolánica la presentan las arcillas caoliníticas con mayor desorden estructural. Las muestras R1 y R3 con estructuras desordenadas presentan un índice de actividad puzolánica superior que la arcilla caolinítica R2 con estructura ordenada.

RECOMENDACIONES

 Evaluar la influencia de los minerales asociados no arcillosos en las arcillas con alto contenido de impurezas sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-KHALEK, Nagui A, 1999. The Egyptian kaolin : an outlook in the view of the new climate of investment. In : Applied Clay Science. 1999. Vol. 15, n° 3, p. 325-336. DOI S0169-1317(99)00026-5.
- ACI, 2000. Cement and concrete terminology. ACI-116R. Detroit, USA : American Concrete Institute.
- ACI, 2001. Cementitious materials for concrete. ACI Educational Bulletin E3-01. Farmington Hills, Michigan, USA. Committe E-701, American Concrete Institute.
- ALUJAS, Adrián, 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Tesis Doctoral. Santa Clara, Cuba : Universidad Central « Marta Abreu » de las Villas.
- ALUJAS, Adrian, ALMENARES, Roger S., BETANCOURT, Sergio et LEYVA, Carlos, 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition. In : SCRIVENER, Karen et FAVIER, Aurélie (éd.), Calcined Clays for Sustainable Concrete. Dordrecht : Springer Netherlands. p. 339-345.
- ALUJAS, Adrian, FERNÁNDEZ, Rodrigo, QUINTANA, Rafael, SCRIVENER, Karen L et MARTIRENA, Fernando, 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays : Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. In : Applied Clay Science. 2015. Vol. 108, p. 94-101. DOI 10.1016/j.clay.2015.01.028.
- ALVAREZ-VIDAL, Anibal, 2013. Activación térmica de arcillas de la región de Cayo Guam para su aprovechamiento como material puzolánico. Trabajo de

Diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

- AMBROISE, J., MARTIN-CALLE, S. et PÉRA, J., 1992. Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. In : Proc. 4th Int. Conf. Fly ash, Silica Fume, Slag and Naturals Pozzolans in Concrete. USA. Detroit : American Concrete Institute (ACI). p. 731–748.
- APARICIO, P. et GALAN, E., 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. In : Clays and Clay minerals. 1999. Vol. 47, p. 12-27.
- ARCIAL, Florencio, 2014. Propuesta de muestreo en la Franja arcillosa Remedios-Yaguajay para uso en la fabricación de Cemento Bajo Carbono (LCC). Santa Clara, Cuba.
- BADOGIANNIS, E, KAKALI, G, DIMOPOULOU, G, CHANIOTAKIS, E et TSIVILIS,
 S, 2005. Metakaolin as a main cement constituent . Exploitation of poor Greek kaolins.
 In : . 2005. Vol. 27, p. 197-203.
 DOI 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007.
- BATISTA, Rolando, 2011. Rocas y minerales industriales de la República de Cuba. La Habana, Cuba.
- BATISTA, Rolando et COUTIN, Donis, 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 : s.n. octobre 2013.
- BATISTA, Rolando, COUTIN, Donis P, JORDÁN, Rafael et GALLO, Rolando, 2009. Valoración del potencial de los recursos minerales para la industria del cemento en cuba. In : III Convención Cubana de Ciencias de la Tierra-Geociencias. La Habana, Cuba : s.n. 2009. p. 484-510.
- BERGAYA, F., THENG, B.K.G. et LAGALY, G. (éd.), 2006. Handbook of Clay Science. 1st. Amsterdam, Netherland : Elsevier Ltd.
- BERGAYA, F et LAGALY, G, 2006. General Introduction: clays, clays minerals and clay cience. In : BERGAYA, F, THENG, B K G et LAGALY, G (éd.), Handbook

of clay science. 1st. Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 1-18.

- BICH, Ch., AMBROISE, J. et PÉRA, J., 2009. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. In : Applied Clay Science. 2009. Vol. 44, n° 3-4, p. 194-200. DOI 10.1016/j.clay.2009.01.014.
- BRADLEY, W.F. et GRIM, R.E., 1951. High temperature thermal effects of clay and related materials. In : American Mineralogist. 1951. Vol. 36, n° 3-4, p. 182-201.
- BRIGATTI, M. F., GALAN, E. et THENG, B. K G, 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In : BERGAYA, F, THENG, B K G et LAGALY, G (éd.), Handbook of Clay Science. 1st. Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 19-86. ISBN 9780080441832.
- BRINDLEY, G. W. et NAKAHIRA, M., 1959. The Kaolinite-Mullite Reaction Series:II, Metakaolin. In : Journal of the American Ceramic Society. 1959. Vol. 42, n° 7, p. 314-318.
- BRINDLEY, G W et NAKAHIRA, M, 1959a. The Kaolinite-Mullite Reaction Series:I, A Survey of Outstanding Problems. In : Journal of The American Ceramic Society. 1959. Vol. 42, n° 7, p. 311-314.
- BRINDLEY, G W et NAKAHIRA, M, 1959b. The Kaolinite-Mullite Reaction Series:III, The High-Temperature Phases. In : Journal of the American Ceramic Society. 1959. Vol. 42, n° 7, p. 319-324.
- BROWN, G, 1961. The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals. 2nd. London, UK : Jarrold & Sons Ltd.
- BROWN, W. M., MACKENZIE, K. J. D. et MEINHOLD, R. H., 1987. The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state 29Si and 27AI NMR. In : Journal of Materials Science. 1987. Vol. 22, n° 9, p. 3265-3275.
- CANTU, Javier Cruz, 2001. Activación mecánica de arcillas. Tesis Doctoral. Nuevo León, España : Universidad Autónoma de Nuevo León.
- CASTILLO, Rancés, 2010. Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza. Tesis Doctoral.

Santa Clara, Cuba : Universidad Central « Marta Abreu » de Las Villas.

- CASTILLO, Rancés, FERNÁNDEZ, Rodrigo, ANTONI, Mathieu, SCRIVENER, Karen, ALUJAS, Adrián et MARTIRENA, José F, 2010. Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. In : Revista Ingeniería de Construcción. 2010. Vol. 25, n° 3, p. 329-352.
- CEMBUREAU, 2013. The role of cement in the 2050 low carbon economy. Brussels, Bélgica.
- CHAKCHOUK, A., SAMET, B. et MNIF, T., 2006. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. In : Applied Clay Science. 2006. Vol. 33, n° 2, p. 79-88. DOI 10.1016/j.clay.2006.03.009.
- CHAKCHOUK, Ahlem, TRIFI, Lotfi, SAMET, Basma et BOUAZIZ, Samir, 2009.
 Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. In : Construction and Building Materials. mars 2009. Vol. 23, n° 3, p. 1365-1373. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.015.
- CSI, 2010. Cement Industry Energy and CO2 Performance « Getting the Numbers Right ». 2010. www.wbcsdcement.org : World Business Council for Sustainable Development.
- CSI/ECRA, 2009. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead [en ligne]. Düsseldorf, Geneva. Disponible à l'adresse : http://www.wbcsdcement.org/technology.
- DAMTOFT, J S, LUKASIK, J, HERFORT, D et SORRENTINO, D, 2008.
 Sustainable development and climate change initiatives. In : Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38, p. 115-127.
 DOI 10.1016/j.cemconres.2007.09.008.
- DANNER, Tobias, 2013. Reactivity of Calcined Clays. Tesis Doctoral. Trondheim, Norway : Norwegian University of Science and Technology.
- DAY, Robert L, 1990. Pozzolans for use in low-cost housing. A state of the art report. Ottawa, Canadá. Department of Civil Engineering. Universidad de Calgary.

- DIXON, J.B. et SCHULZE, D.G., 2002. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, WI, USA : Soil Science Society of America Inc.
- FERNANDEZ, Rodrigo, 2009. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. Tesis Doctoral. Lausanne, Suiza : École Polytechnique Federale de Lausanne.
- FERNÁNDEZ, Rodrigo, MARTIRENA, Fernando et SCRIVENER, Karen L, 2011.
 The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. In: Cement and Concrete Research. janvier 2011. Vol. 41, n° 1, p. 113-122.
 DOI 10.1016/j.cemconres.2010.09.013.
- FÖLDVÁRI, Mária, 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. Budapest, Hungary : Geological Institute of Hungary. ISBN 978-963-671-288-4.
- FRIPIAT, J et TOUSSAINT, E, 1960. Predehydroxylation state of kaolinite. In : Nature. 1960. Vol. 186, p. 627-628.
- FROST, Ray L et VASSALLO, Anthony M, 1996. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. In : Clays and Clay Minerals. 1996. Vol. 44, n° 5, p. 635-651.
- GALÁN, E, 2006. Genesis of clay minerals. In : BERGAYA, F, THENG, B K G et LAGALY, G (éd.), Handbook of clay science. 1st. Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 1129-1161.
- GALOS, K., 2011. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. In: Ceramics International. 2011. Vol. 37, p. 851-861.
- GARG, Nishant et SKIBSTED, Jørgen, 2014. Thermal activation of a pure montmorillonite clay and its reactivity in cementitious systems. In : J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, n° 21, p. 11464–11477. DOI 10.1021/jp502529d.

GARG, Nishant et SKIBSTED, Jørgen, 2015. Heated montmorillonite: structure,

reactivity, and dissolution. In : SCRIVENER, Karen et FAVIER, Aureli (éd.), Calcined Clays for Sustainable Concrete. Dordrecht : Springer Netherlands. p. 117-124.

- GONZÁLEZ, José Manuel, 2000. Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. 2000. ZARAGOZA : ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA.
- GUGGENHEIM, S. et MARTIN, R.T., 1995. Definition of clay and clay mineral. In : Clays and Clay Minerals. 1995. Vol. 43, p. 255–256.
- HABERT, G, CHOUPAY, N, ESCADEILLAS, G, GUILLAUME, D et MONTEL, J M, 2009. Clay content of argillites : Influence on cement based mortars. In : Applied Clay Science. 2009. Vol. 43, n° 3-4, p. 322-330. DOI 10.1016/j.clay.2008.09.009.
- HARVEY, C.C. et LEGALY, G., 2006. Conventional applications. In : BERGAYA,F., THENG, B.K.G. et LAGALY, G. (éd.), Handbook of Clay Science. 1st.Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 501-540.
- HARVEY, C.C. et MURRAY, H.H., 1997. Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. In : Applied Clay Science. 1997. Vol. 11, n° 5-6, p. 285-310.
- HE, C, MAKOVICKY, E et OSBACK, B, 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. In: Applied Clay Science. 1994. Vol. 9, n° 3, p. 165-187. DOI 10.1016/0169-1317(94)90018-3.
- HE, Changling, MAKOVICKY, Emil et OSBÆCK, Bjarne, 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. In : Applied Clay Science. 1996. Vol. 10, n° 5, p. 351-368. DOI 10.1016/0169-1317(95)00037-2.
- HE, Changling, MAKOVICKY, Emil et ØSBÆCK, Bjarne, 1995. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. In : Applied Clay Science. février 1995.
 Vol. 9, n° 5, p. 337-354. DOI 10.1016/0169-1317(94)00033-M.
- HE, Changling, OSBAECK, Bjarne et MAKOVICKY, Emil, 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and

technological effects. In : Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 25, n° 8, p. 1691-1702. DOI 10.1016/0008-8846(95)00165-4.

- HE, H., YUAN, P., GUO, J., ZHU, J. et HU, C., 2005. The influence of random defect density on the thermal stability of kaolinites. In : Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88, p. 1017-1019.
- HLAVAY, J, JONAS, K et ELEK, S, 1977. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods-I. Investigations on clay minerals. In : Clays and Clay Minerals. 1977. Vol. 25, p. 451 456.
- JANOTKA, I, PUERTAS, F, PALACIOS, M, KULIFFAYOVÁ, M et VARGA, C, 2010. Metakaolin sand – blended-cement pastes: Rheology , hydration process and mechanical properties. In : Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24, n° 5, p. 791-802. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.028.
- JIANG, Tao, LI, Guanghui, QIU, Guanzhou, FAN, Xiaohui et HUANG, Zhucheng, 2008. Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite. In : Applied Clay Science. 2008. Vol. 40, n° 1, p. 81-89. DOI 10.1016/j.clay.2007.08.002.
- JUENGER, Maria C G et SIDDIQUE, Rafat, 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2015. Vol. 78, n° CEMCON-04938, p. 10. DOI 10.1016/j.cemconres.2015.03.018. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018.
- KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S. et BADOGIANNIS, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. In : Applied Clay Science. 2001. Vol. 20, n° 1-2, p. 73-80. DOI 10.1016/S0169-1317(01)00040-0.
- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. et UHLMANN, D.R., 1976. Introduction to ceramics. 2nd. New York, USA : John Wiley & Sons.
- LAWRENCE, P, CYR, M et RINGOT, E, 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and.

In : Cement and Concrete Research. 2005. n° 35, p. 1092– 1105.

- MAKHLOUFI, Z, CHETTIH, M, BEDERINA, M, KADRI, E.I. Hadj et BOUHICHA, M, 2015. Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars. In : Construction and Building Materials. octobre 2015. Vol. 95, p. 647-657. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.050.
- MARTIN-CALLE, S., 1989. Pouzzolanicité d'argiles thermiquement activées: Influence de la minéralogie et des conditions de calcination. Tesis Doctoral. Lyon, Francia : Institut National des Sciences Appliquees de Lyon.
- MARTIRENA, J F, MIDDENDORF, B, GEHRKE, M et BUDELMANN, H, 1998. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. In : Cement and Concrete Research. 1998. Vol. 28, n° 11, p. 1525-1536.
- MASSAZZA, F., 1976. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. In : ILCemento. 1976. Vol. 1, p. 3–38.
- MURAT, M, 1983. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals.: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. In : Cement and Concrete Research. 1983. Vol. 13, n° 4, p. 511-518.
- MURRAY, H., 2007. Kaolin applications. In : Applied clay mineralogy: occurrences; processing and applications of kaolins; bentonites; palygorskitesepiolite; and common clays. 2nd. Amsterdam : Elsevier Science. p. 85-109.
- MURRAY, H. H. (2006), 2007. Applied clay mineralogy: occurrences; processing and applications of kaolins; bentonites; palygorskitesepiolite; and common clays. 2nd. S.I. : Elsevier Science.
- MURRAY, Haydn, 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. In : Applied Clay Science. 2000. Vol. 17, n° 5-6, p. 207-221. DOI 10.1016/S0169-1317(00)00016-8.

MURRAY, Haydn, 2002. Industrial clays case study. In: Mining, Minerals and

Sustainable Development. 2002. Vol. 64, p. 1-9.

- MURRAY, Haydn. 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. 2nd. Amsterdam : Elsevier Science. p. 7-31.
- NC 95: 2011, 2011. Cemento Portland. Especificaciones. In : [en ligne]. La Habana, Cuba. 2011. Disponible à l'adresse : www.nc.cubaindustria.cu.
- NC TS 527, 2013. Cemento hidráulico-Métodos de ensayo-Evaluación de las puzolanas. In : [en ligne]. La Habana, Cuba. 2013. Disponible à l'adresse : www.nc.cubaindustria.cu.
- NKOUMBOU, C, NJOYA, A, NJOYA, D, GROSBOIS, C, NJOPWOUO, D, YVON, J et MARTIN, F, 2009. Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation. In : Applied Clay Science. 2009. Vol. 43, n° 1, p. 118-124. DOI 10.1016/j.clay.2008.07.019.
- PAPADAKIS, V G et TSIMAS, S, 2002. Supplementary cementing materials in concrete Part I: efficiency and design. In: Cement and Concrete Research. 2002. Vol. 32, p. 1525-1532. DOI S0008-8846(02)00827-X.
- PEKMEZCI, B Y et AKYÜZ, S, 2004. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. In: Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34, p. 2175–2179.
- POLL-LEGRA, Lisandra, 2016. Evaluación de la actividad puzolánica de arcillas del sector La Delta para su utilización como material cementicio suplementario. Tesis de Maestría. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.
- PRUETT, Robert J, 2015. Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA. In: Applied Clay Science. 2015. Vol. 131, p. 3-13. DOI 10.1016/j.clay.2016.01.048.

PUSCH, R., 2006. Mechanical properties of clays and clay minerals. In:

BERGAYA, F, THENG, B K G et LAGALY, G (éd.), Handbook of clay Science. 1st. Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 247-260.

- RAMACHANDRAN, V S, PAROLI, Ralph M, BEAUDOIN, James J et DELGADO,
 Ana H, 2002. Handbook of thermal analysis of construction materials. Norwich,
 New York, United States : Noyes Publications/ William Andrew Publishing.
 ISBN 0-8155-1487-5.
- RAMEZANIANPOUR, Ali Akbar, 2014. Cement Replacement Materials. Properties,
 Durability, Sustainability. Heidelberg/ New York/ Dordrecht/ London,
 Netherlands : Springer-Verlag Berlin Heidel. ISBN 978-3-642-36721-2.
- RAMÍREZ-SUÁREZ, Jorge Leydis, 2015. Evaluación de arcillas del yacimiento La Delta como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios. Trabajo de Diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.
- ROMERO-RAMÍREZ, Yosbel, 2014. Caracterización de la actividad puzolánica de arcillas de la región de Cayo Guam para su utilización como material cementicio suplementario. Trabajo de Diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.
- RUSSELL, J. D. et FRASER, A. R., 1994. Infrared methods. In : WILSON FRSE, J.
 M. (éd.), Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods.
 S.I. : Springer Netherlands. p. 11-67. ISBN 978-94-011-0727-3.
- RUSSELL, J. D. et FRASER, A. R., 2012. Infrared methods. In : REPACHOLI, M.H. (éd.), Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods.S.I. : Springer Netherlands. p. 11-67.
- SABIR, B., WILD, S. et BAI, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. In : Cement and Concrete Composites. 2001. Vol. 23, n° 6, p. 441-454. DOI 10.1016/S0958-9465(00)00092-5.
- SALVADOR, S, 1995. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products. In: Cement and Concrete Research. janvier 1995. Vol. 25, n° 1, p. 102-112.

DOI http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(94)00118-I.

- SAMET, B., MNIF, T. et CHAABOUNI, M., 2007. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. In : Cement and Concrete Composites. 2007. Vol. 29, n° 10, p. 741-749. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012.
- SCRIVENER, Karen, 2012. Issues in sustainability in cements and concrete. In : Am. Ceram. Soc. Bull. 2012. Vol. 91, p. 47-50.
- SCRIVENER, Karen L et NONAT, André, 2011. Hydration of cementitious materials, present and future. In : Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41, n° 7, p. 651-665. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.03.026.
- SE, 2014. Perfil de mercado del caolín. Ciudad México, México.
- SHI, Caijun et DAY, Robert L, 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. In : Cement and Concrete Research. 2001.
 Vol. 31, n° 5, p. 813-818. DOI 10.1016/s0008-8846(01)00481-1.
- SHVARZMAN, A., KOVLER, K., GRADER, G. S. et SHTER, G. E., 2003. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. In : Cement and Concrete Research. 2003. Vol. 33, n° 3, p. 405-416. DOI 10.1016/S0008-8846(02)00975-4.
- SINGH, Manjit et GARG, Mridul, 2006. Reactive pozzolana from Indian clays their use in cement mortars. In : Cement and Concrete Research. octobre 2006. Vol. 36, n° 10, p. 1903-1907. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.12.002.
- SNELLINGS, Ruben, 2011a. Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites. Tesis Doctoral. Heverlee, Bélgica : Katholieke Universiteit Leuven.
- SNELLINGS, Ruben, 2011b. Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites. Chapter 2- Suplementary cementitous materials. Section 2.3.2.1- Burned clays and shales. Heverlee, Belgie : Katholieke Universiteit Leuven.

- SOUZA, Paulo Sérgio Lima et DAL MOLIN, Denise C.C., 2005. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. In : Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35, n° 10, p. 1993-1998. DOI 10.1016/j.cemconres.2005.04.012.
- TIRONI, A., TREZZA, M., SCIAN, A. et IRASSAR, E., 2012. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. In : Construction and Building Materials. 2012. Vol. 28, n° 1, p. 276-281. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.
- TIRONI, A., TREZZA, M A., IRASSAR, E F. et SCIAN, A N., 2012. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. In : Procedia Materials Science. 2012. Vol. 1, p. 343-350. DOI 10.1016/j.mspro.2012.06.046.
- TIRONI, Alejandra, 2013. Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica. Tesis doctoral. La Plata, Argentina : Universidad Nacional de la Plata.
- TIRONI, Alejandra, TREZZA, Monica A, SCIAN, Alberto N et IRASSAR, Edgardo F, 2014. Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. In : Applied Clay Science. novembre 2014. Vol. 101, p. 468-476. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.009.
- TOBÓN, Jorge Iván, 2004. Rellenos industriales minerales. Trabajo de promoción a la categoría de profesor asociado. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- TODOR, Dimitru, 1976. Thermal Analysis of Minerals. 1st. Tunbridge Wells, Kent : Abacus press.
- TOLEDO FILHO, R.D., GONÇALVES, J.P., AMERICANO, B.B. et FAIRBAIRN, E.M.R., 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. In : Cement and Concrete Research. 2007. Vol. 37, n° 9, p. 1357-1365. DOI 10.1016/j.cemconres.2007.06.005.

TURANLI, L, UZAL, B et BEKTAS, F, 2004. Effect of material characteristics on the

properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. In : Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34, p. 2277–2282. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.04.011.

- USGS, 2015. Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey [en ligne]. Reston, Virginia. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.3133/70140094.
- USGS, 2016. Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey [en ligne]. Reston, Virginia. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.3133/70140094.
- VELDE, Bruce (éd.), 2013. Origin and Mineralogy of Clays. Clays and the Environment. Guelders, Netherlands : Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-642-08195-8.
- VIZCAÍNO, L, SÁNCHEZ, S, PÉREZ, A, DAMAS, S, SCRIVENER, K et MARTIRENA, F, 2015. Industrial trial to produce low clinker, low carbon cement. In: Materiales de Construcción. 2015. Vol. 65, n° 317, p. e045. DOI 10.3989/mc.2015.00614.
- VIZCAÍNO, Leng Maday, 2014. Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer arcilla calcinada caliza. Tesis Doctoral. Santa Clara, Cuba : Universidad Central « Marta Abreu » de Las Villas.
- VIZCAYNO, C, GUTIÉRREZ, R M De, CASTELLO, R, RODRIGUEZ, E et GUERRERO, C E, 2009. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. In : Applied Clay Science. 2009. Vol. 49, n° 4, p. 405-413. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.008.
- WBCSD, 2015. Low carbon technology partnerships initiative (LCTPi) [en ligne]. Geneve, Suiza. Disponible à l'adresse : http://www.lctpi.wbcsdservers.org/.
- WBCSD/IEA, 2009. Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050 [en ligne]. Paris, France. IEA Publications. Disponible à l'adresse : http://www.iea.org/papers/2009/.

WILSON, M. J. (éd.), 1994. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical

Determinative Methods. S.I.: Springer Science+Business Media Dordrecht. ISBN 978-94-011-0727-3.

- WILSON, Michael Jeffrey, 1987. A Handbook of determinative methods in clay mineralo gy. S.I. : Blackie. Chapman and Hall. ISBN 0412009013.
- YANG, Keun-Hyeok, JUNG, Yeon-back, CHO, Myung-sug et TAE, Sung-Ho, 2015.
 Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO2 emissions from concrete. In : Journal of Cleaner Production. 15 septembre 2015.
 Vol. 103, p. 774-783. DOI 10.1016/j.jclepro.2014.03.018.
- YUSIHARNI, Baiq Emielda et GILKES, Robert, 2010. Do heated gibbsite, kaolinite and goethite rehydroxylate? In : 21 st Australian Clay Minerals Conference. Brisbane, Australia : s.n. 2010. p. 131-134.