ISMM

Instituto Superior Minero Metalúrgico

Dr. Antonio Núñez Jiménez

FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECÁNICA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA-QUÍMICA

Evaluación de las arcillas rojas de Centeno para su utilización como material cementicio suplementario

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Ernesto Martínez De la Cruz

MOA, 2017

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

Evaluación de las arcillas rojas de Centeno para su utilización como material cementicio suplementario

Tesis en opción al título de ingeniero en metalurgia y materiales

Autor: Ernesto Martínez De la Cruz **Firma_____**

Tutores: Prof. Asist. Ing. Roger Samuel Almenares Reyes, MSc. **Firma_____**

Prof. Inst. Ing. Lisandra Poll Legrá, MSc. **Firma_____**

Prof. Tit. Ing. Carlos Alberto Leyva Rodríguez, Dr. C. **Firma_____**

Moa, 2017

DEDICATORIA

A mis padres.

A mis hermanos.

A mis amigos.

A mis compañeros de aula.

AGRADECIMIENTOS

Al tutor MSc. Roger Samuel Almenares Reyes por todo su apoyo en la realización de esta tesis.

A mi madre Olga Lidia De la Cruz Escalona y su esposo Guillermo Furones Castellanos por su apoyo y ayuda incondicional.

A mi hermana Kirenia Domínguez De la Cruz y a mi padre Virgilio Martínez Cardoza por toda la ayuda que me brindaron.

A mis compañeros de aula Yeisel, Jorge, Rosalia, Isieris, Elenia y Yunaimy por todos los momentos compartidos a lo largo de estos cinco años.

A los compañeros Camilo Matos González y Modesto Brunet Paneque del laboratorio de materiales de la construcción de la ECI 3 por toda su ayuda.

A los profesores que me impartieron clase y a los que consejos sanos supieron darme.

A Fidel Castro Ruz por hacer posible esta revolución.

A todos los aquellos que de una y otra forma, hicieron realidad este sueño.

PENSAMIENTO

- ‘’Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento, madre de toda incertidumbre’’.

Leonardo Da Vinci.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas rojas de la región de Centeno en la producción de materiales cementicios suplementarios. Se caracterizó desde el punto de vista químico, mineralógico el material arcilloso natural a través de técnicas de Análisis Termogravimétrico, Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría de Absorción Atómica y Espectroscopía de Infrarrojo. La activación térmica se realizó a 750 y 850 ºC, durante una hora. La evaluación de la reactividad puzolánica fue evaluada a partir de la determinación del índice de actividad de resistencia en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada. Los componentes químicos principales identificados fueron, dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, los cuales están asociados a las fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, halloysita, hematita y goethita). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico, al obtenerse para todos los casos un índice actividad de resistencia superior a 75 %. Los mejores valores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 750 ºC. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso de la región de Centeno posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

ABSTRACT

In the present work the pozzolanic reactivity of the red clay calcination products of the Centeno region was assessed in the production of supplementary cementitious materials. It was characterized from the chemical, mineralogical and physico-mechanical point of view the original clay material through techniques of Thermogravimetric Analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Absorption Spectrometry and Infrared Spectroscopy. Thermal activation was performed at 750 and 850 ° C for one hour. The assessment of the pozzolanic reactivity was evaluated from the determination of the strength activity index in Portland cement - calcined clay systems. The main chemical components identified were silicon dioxide, aluminum oxide and iron oxide, which are associated with the mineral phases present in the clay material (kaolinite, halloysite, hematite and goethite). The calcined clays under the different calcination temperatures behave as pozzolanic material, with a strength activity index of more than 75 % being obtained for all cases. The best values were obtained at the calcination temperature of 750 °C. From the analysis carried out, it is concluded that the clay material of the Centeno region possesses potentialities for its use as supplementary cementitious material.

ÍNDICE **Pág.**

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL 5

1.1 Producción del cemento Portland. Generalidades 5

1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual 6

1.3 Materiales cementicios suplementarios. Generalidades y disponibilidad 8

1.4 Evaluación de la reactividad puzolánica 9

1.4.1 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Portland 9

1.5 Arcillas y minerales arcillosos. Generalidades 12

1.5.1 Origen de los minerales arcillosos 13

1.5.2 Estructura y composición de los minerales arcilllosos 14

1.5.3 Activación térmica de las arcillas 15

1.6 Investigaciones para el yacimiento Centeno 17

Conclusiones parciales 19

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS 20

2.1 Características generales de la arcilla roja de Centeno 20

2.2 Selección de la materia prima 21

2.2.1 Toma de la muestra de arcilla 21

2.2.2 Toma y selección de la muestra de arena sílice 22

2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural 22

2.4 Metodología para la elaboración de los morteros 23

2.5 Procedimiento para los ensayos de resistencia mecánica 28

2.5.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión 28

2.6 Determinación de la actividad puzolánica 29

Conclusiones parciales 30

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS 31

3.1 Resultados de la caracterización química 31

3.2 Composición mineralógica de la muestra natural 32

3.3 Caracterización físico–mecánica en morteros 35

Conclusiones parciales 37

CONCLUSIONES 39

RECOMENDACIONES 40

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 41

INTRODUCCIÓN

Los materiales cementicios suplementarios (MCS) se utilizan comúnmente como sustituto parcial de clínquer en el cemento Portland (CP) o como sustituto de una parte de CP en la producción de hormigón (Juenger, Siddique, 2015). Entre los MCS más comunes se encuentran las cenizas volantes, escorias granuladas, humo de sílice, metacaolín, y puzolanas naturales (Juenger et al., 2012 ; Lothenbach et al., 2011 ; Snellings et al., 2012). La práctica del uso de MCS se está extendiendo a nivel global.

La tendencia creciente del uso de MCS está relacionada con la disminución del factor de clínquer en el cemento, en aras de contribuir a la disminución del impacto negativo que provoca la manufactura masiva de clínquer. El porcentaje medio de clínquer en el cemento ha disminuido del 85 % en 2003 a 77 % en 2010, y se proyecta que disminuirá aún más a 71 % en el futuro (Schneider et al., 2011).

La reducción del contenido de clínquer en el aglomerante es la medida con mayores perspectivas para contribuir a la reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera que tiene lugar durante el proceso de clinquerización (WBCSD/IEA, 2009 ; Lothenbach et al., 2011 ; Juenger et al., 2012 ; Teklay et al., 2014). Esta alternativa además de permitir la disminución de los efectos ambientales ocasionados por la industria del cemento posibilita cierta reducción en el consumo de energía (Habert et al., 2009).

Dada la marcada tendencia hacia el incremento del consumo de cemento y hacia la reducción del contenido de clínquer en el aglomerante, las proyecciones actuales estiman que, a largo o mediano plazo, la producción potencial de los MCS tradicionales, no podrán suplir su creciente demanda (Scrivener, 2014). En este contexto es de capital importancia la identificación y desarrollo de nuevas fuentes de

materiales puzolánicos que permitan la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer a un costo asequible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental.

En años recientes varios investigadores han demostrado la posibilidad de activar arcillas con bajos contenidos de caolinita (< 40 %) y elevados contenido de impurezas, fundamentalmente de hierro, y con ella producir materiales puzolánicos con un comportamiento similar al producto industrial conocido como metacaolín, el cual es producido con caolines de alta pureza (Fernández, 2009 ; Alujas, 2010 ; Castillo, 2010 ; Antoni, 2013).

En países que se encuentran en regiones tropicales y subtropicales existe un creciente interés en el empleo de arcillas caoliníticas para la producción de puzolanas debido a su amplia disponibilidad (Scrivener, 2014) y que pueden ser activadas con relativa facilidad mediante procesos térmicos que necesitan mucho menos energía que la exigida en la elaboración del clínquer (Murray, 2002 ; Souza, Dal Molin, 2005). En Cuba se reportan limitados recursos de arcillas con alto contenido de caolinita, lo que está relacionado con los estudios de recursos que se pueden aplicar como MCS. Sin embargo, existen reportados numerosos puntos de interés y manifestaciones de arcillas con diferentes contenidos de caolinita (Batista et al., 2010) y presencia de otros minerales arcillosos que poseen perspectivas de ser empleados como fuente de arcillas calcinadas, pero cuyos recursos no han sido calculados de manera apropiada para este uso, pues no se reportan estudios al respecto (Vizcaíno, 2014).

Ante la necesidad que existe en nuestro país de fomentar el progreso de investigaciones dirigidas a desplegar nuevas fuentes de arcillas caoliníticas para la producción de MCS que permitan la sustitución parcial del clínquer en el cemento en cantidades suficientes y a un costo accesible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de fuentes de materiales disponibles localmente donde se reporta la presencia de minerales arcillosos de tipo caolinítico por ser los que presentan mayor reactividad puzolánica (Fernandez et al., 2011).

A partir de la valoración de la presencia de esta materia prima arcillosa en el territorio de Moa, en aras de contribuir con el conocimiento de la disponibilidad de arcillas para la producción de MCS a nivel local, se plantea la siguiente **situación problémica**:

Necesidad de conocer las propiedades puzolánicas de las arcillas rojas de la región de Centeno para proponerla como posible material cementicio suplementario. A partir de la cual se formula como **problema de la investigación:** el desconocimiento de las propiedades puzolánicas de las arcillas rojas de la región de Centeno al ser activada térmicamente, limita su utilización como material cementicio suplementario.

Objeto de estudio

Arcillas rojas de la región de Centeno activadas térmicamente.

Objetivo general

Evaluar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas rojas de la región de Centeno en la producción de materiales cementicios suplementarios.

Hipótesis

Si se determina el carácter puzolánico de arcillas rojas de la región de Centeno al ser activadas térmicamente, es posible valorar su empleo como material cementicio suplementario.

Objetivos específicos

- Caracterizar química y mineralógicamente las arcillas rojas de Centeno en su estado natural.
- Determinar el índice de actividad resistente de los productos de la calcinación en sistemas cemento Portland – puzolana.

Tareas de la investigación

- Búsqueda y revisión de la literatura publicada relacionada con los materiales puzolánicos y la utilización de arcillas activadas térmicamente como puzolanas.

- Búsqueda, selección y preparación de la muestra.
- Activación térmica de la arcilla caolinítica a 750 y 850 ˚C.
- Determinación del carácter puzolánico de los productos obtenidos bajo diferentes condiciones de calcinación, teniendo en cuenta sus índices de actividad de resistencia.
- Análisis de las perspectivas de la utilización de las arcillas calcinadas de la región de Centeno como fuente de materiales cementicios suplementarios.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En este capítulo se aborda sobre las generalidades del cemento Portland, los materiales puzolánicos, las arcillas y su activación térmica, se realiza además un análisis de la bibliografía referente a este tema con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del presente trabajo.

1.1 Producción del cemento Portland. Generalidades

El CP es el responsable de aproximadamente el 7 % de las emisiones de CO_2 a nivel mundial y del 6 % del consumo de energía en el sector industrial, sin dudas, una negativa consecuencia ambientalista (Macphee et al., 2010).

En la elaboración del CP, la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO_2. Varios han sido los estudios con el fin de crear tecnologías más efectivas para la reducción de las emisiones de CO_2, a partir de la sustitución del clínquer por puzolanas que trabajen como un material cementicio suplementario, manteniendo y en ocasiones mejorando, las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los hormigones (Macphee et al., 2010 ; VanderWerf, 2012). Teniendo en cuenta las ventajas y disponibilidad de diferentes materias primas para la obtención de puzolanas, la profundidad de las investigaciones relacionadas con ello, ha ido en aumento, con el objetivo de garantizar el futuro de producciones cada vez más económicas y ecológicas (Alujas, 2010).

En los últimos años se han producido cambios en las zonas geográficas donde se realizan las mayores producciones de CP, considerada en sus inicios como una producción de países industrializados. Desde los años 1999 y 2000, la misma ha abierto paso a los países en vías de desarrollo con crecimientos de más de un 55 %, mientras que en las naciones desarrolladas solo creció un 3 %, resultado de la

tendencia mundial de desplazar las producciones contaminantes hacia otras latitudes (Martirena, 2004).

Estudios han evaluado el posible incremento de la fabricación de CP, tanto en las zonas del primer mundo como en países en vías de desarrollo como se muestra en la figura 1.1, y como es conocido, en estos últimos las tecnologías empleadas no son las más eficientes, por tanto el volumen de CO_2 emitido representa la mayor fracción con respecto a las emisiones totales, sucediendo de igual manera para el consumo energético (Schneider et al., 2011). Ante un futuro con un desarrollo socioeconómico mayor, se impone la fabricación de cementos donde se sustituya el clínquer por materiales cementicios suplementarios en función del uso constructivo, convirtiéndose en la alternativa más eficiente y sustentable para esta industria (OECD/IEA, 2015 ; WBCSD/IEA, 2009 ; WBCSD, 2015).

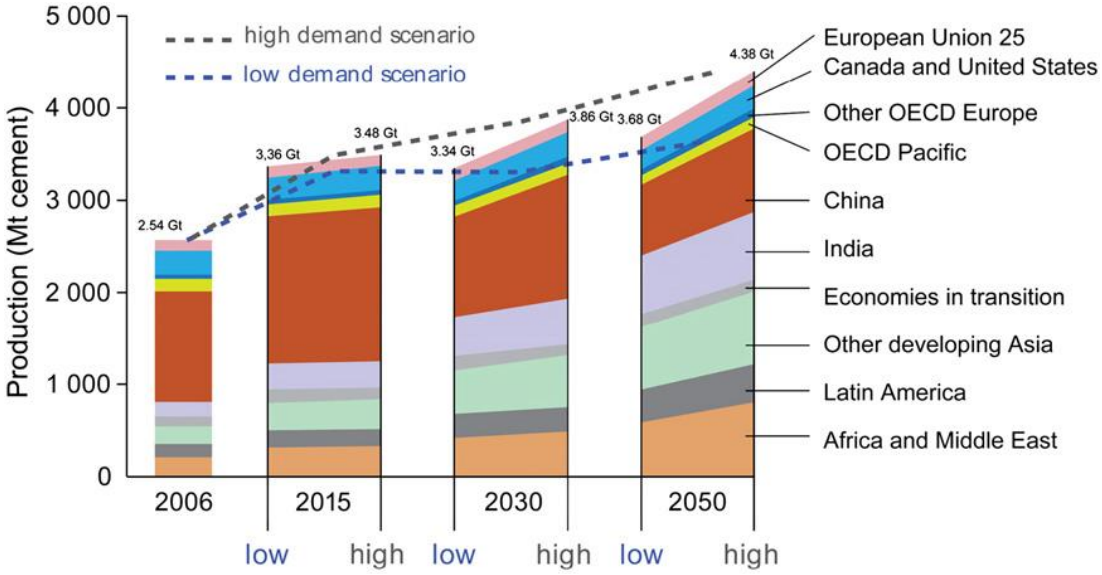


Figura 1.1 Producción global de cemento. Fuente: (Macphee et al., 2010)

1.2 Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual

En la actualidad debido al eminente desarrollo de las producciones de CP, existen varios estudios encaminados para lograr la reducción de las emisiones de CO_2, estos pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los orientados a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y los orientados a extender el clínquer utilizando MCS, que son agregados en la fábrica o a la hora de usar el cemento (Romero-Ramírez, 2014). Hoy en día en la sustitución del clínquer,

el mayor por ciento de los MCS utilizados lo componen: subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la combustión del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de sílice y ferrosilicio) (Scrivener, 2014). Existen reservas abundantes de materiales puzolánicos que permanecen que en la actualidad sin ser explotadas, como las puzolanas naturales y las arcillas activadas térmicamente (Alujas, 2010). Se pronostica que los materiales de carácter puzolánico comenzarán a ser explotados para ser empleados con mayor intensidad en la fabricación de CP, las reservas y los potenciales de producción de los productos tradicionalmente utilizados no podrán suplir su creciente demanda (Scrivener, 2014). Existe un marcado interés en el uso de las arcillas activadas térmicamente por formar una potencial reserva natural de materiales puzolánicos, con amplia disponibilidad en casi todas las regiones del mundo (Velde, 2013). Los depósitos arcillosos, con contenidos moderados de arcillas caoliníticas, son muy abundantes en las zonas tropicales y subtropicales donde se concentra la demanda de materiales cementicios y donde sus reservas probables deben exceder los miles de millones de toneladas (Harvey, Legaly, 2006). En la figura 1.2 se presenta la disponibilidad de los MCS.

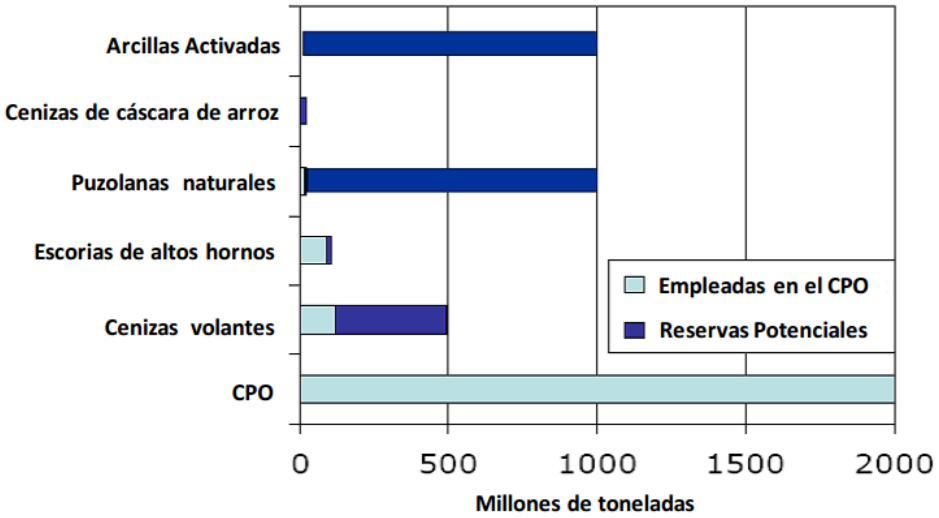


Figura 1.2 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del cemento Portland. Modificado a partir de Scrivener (Scrivener, 2014)

El gradual consumo que se avecina involucra también el desarrollo de tecnologías y estrategias que permitan la obtención y uso de materiales puzolánicos bajo las condiciones propias de los países (Ambroise et al., 1994 ; VanderWerf, 2012). Por las causas anteriormente mencionadas, se hace necesario que muchas investigaciones estén orientadas a estudiar fuentes de recursos arcillosos que puedan ser utilizados en este tipo de producciones.

1.3 Materiales cementicios suplementarios. Generalidades y disponibilidad

La definición general de MCS abarca un gran número de materiales, que varían ampliamente en término de origen, composición química y mineralógica y características morfológicas. Los MCS comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico, que se endurecen en presencia de agua para formar productos cementicios en una reacción de hidratación (Snellings, 2011), 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 que 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).

En la actualidad, 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 MCS en la forma que naturalmente se presentan; 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 químicas y estructurales.

Las cenizas y tobas volcánicas, pumitas o piedra pómez y tierras diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales (ACI, 2000 ; Snellings, 2011 ; Ramezanianpour, 2014). Otro de los materiales naturales que ha sido introducido como material cementicio suplementario en pequeñas cantidades 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 suman 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).

1.4 Evaluación de la reactividad puzolánica

La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, con la formación de aluminosilicatos dicálcicos y tricálcicos similares a los obtenidos en el fraguado del cemento Portland (Quintana, 2005). Cuando se está en presencia de arcillas calcinadas la actividad puzolánica está más directamente relacionada con las fases de alúmina activa. Murat (Murat, 1983) propuso tres reacciones competitivas entre sí tomando como base el metacaolín (1.1 – 1.3):

$$AS_2 + 5CH + 3H \rightarrow C_4AH_{13} + 2CSH \qquad 1.1$$

$$AS_2 + 6CH + 9H \rightarrow C_3AH_6 + 2CSH \qquad 1.2$$

$$AS_2 + 3CH + 6H \rightarrow C_2ASH_8 + CSH \qquad 1.3$$

El uso de arcillas calcinadas como MCS, mejoran diferentes propiedades técnicas de los aglomerantes, incluso desde edades muy tempranas. Estas propiedades se derivan de la combinación de varios efectos químicos y físicos de los MCS.

1.4.1 Efecto de la adición de puzolanas al cemento Portland

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

- Reemplazan una buena porción del cemento Portland del 15 al 40 %, disminuyendo los costos de producción porque esta adición es mucho más barata que el clínquer y más económica de moler.
- Reduce el calor generado durante la hidratación, la cual es una reacción exotérmica.
- Evita el agrietamiento del concreto por la acción expansiva de la cal al hidratarse y compresiva al secarse.
- Rebajan en cierto porcentaje los aluminatos que son inestables en medios sulfatados y absorben álcalis, los cuales normalmente entran a reaccionar de manera perjudicial con los agregados del concreto.
- Aligera las mezclas, debido a la disminución de su densidad.

A partir del análisis de los efectos que las puzolanas provocan sobre el cemento se puede utilizar en:

- Morteros de albañilería (colocación de ladrillos, bloques, entre otros).
- Estabilización de suelo en bloques prensados.
- Producción de prefabricados ligeros de hormigón (bloques, adoquines, entre otros).
- Fundición de hormigón masivo de baja resistencia.

El resultado del remplazo parcial de un por ciento de clínquer por un material puzolánico puede ser descrito como la combinación lineal de varios efectos químicos y físicos (Zhang et al., 2000 ; Paya et al., 2001 ; Sabir et al., 2001).

El efecto químico que se destaca es el provocado por la reactividad puzolánica de los MCS, lo cual causa efectos característicos en la hidratación de las fases de clínquer. El MCS reacciona con parte de los CH presentes en la pasta hidratada, provocando la formación de CSH adicionales, cuyo efecto densifica la microestructura de la pasta y refina la estructura de poros (Antoni et al., 2012 ; Duan et al., 2013 ;

Ramezanianpour, Hooton, 2014 ; San Nicolas et al., 2014), rellenando de forma muy eficiente, los espacios capilares que quedan después de la hidratación de los componentes del cemento. De esta forma, se reduce la permeabilidad y se favorecen las propiedades mecánicas del sistema debido a su refinada estructura de poro (Zhang et al., 2000 ; Khatib, Wild, 1996 ; Said-Mansour et al., 2011), lo que trae como resultados un incremento de la durabilidad (Harold F W Taylor, 1997). La reacción de los MCS con los CH presentes en la pasta reduce la capacidad de formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos, favoreciendo la resistencia al ataque químico (Ogawa et al., 2012 ; Chappex, Scrivener, 2012).

Sobre la base de los criterios anteriores, puede afirmarse que con la sustitución de clínquer por MCS, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad. Sin embargo, la cinética de la reacción puzolánica es lenta (Pane, Hansen, 2005), por lo que su desarrollo tiene lugar luego de las reacciones principales de hidratación del cemento, hasta tanto no se hayan generado los CH como productos de hidratación. Por tanto, la velocidad de liberación del calor y el desarrollo de resistencias serán procesos más lentos. Así que, no se debe confundir que el efecto temprano sobre la hidratación es un efecto netamente químico, pues la reactividad es ampliamente dependiente de la alcalinidad de la solución de poros (H. Taylor, 1997). Consecuentemente, la reactividad de la arcilla calcinada a edades tempranas es prácticamente insignificante, y los cambios en la cinética de hidratación están dominados por los efectos físicos.

El efecto físico de mayor importancia que tiene lugar a partir de la adición de MCS, es el efecto *filler* (Cyr et al., 2005 ; Kadri et al., 2011). Se ha reportado que este efecto puede verse favorecido por varios mecanismos que contribuyen con su desarrollo (Lothenbach et al., 2011 ; Lawrence et al., 2003 ; Berodier, Scrivener, 2014). El primero está relacionado con la dilución de cemento. El reemplazo de clínquer por otro material más fino, deja relativamente más espacio disponible para la formación de hidratos (Lothenbach et al., 2011 ; Lawrence et al., 2003), basado en que este no produce hidratos, a la misma relación agua/sólido, la relación agua/clínquer es mayor y existe más espacio para los productos de hidratación de

las fases de clínquer (Lothenbach et al., 2011). Se ha observado que este efecto físico puede extender el tiempo de inicio del período de desaceleración, por lo tanto provoca mayor espacio adicional para la formación y crecimiento de las fases hidratadas, lo que favorece la reacción de hidratación (Cyr et al., 2006 ; Frías et al., 2000). El segundo mecanismo sugerido es el de nucleación heterogénea de los CSH en la superficie de los MCS (Garrault-Gauffinet, Nonat, 1999 ; Oey et al., 2013 ; Kadri et al., 2010). Las partículas finas, en particular, aportan una superficie adicional que actúan como centros de nucleación para los productos de hidratación y favorece el crecimiento a edades tempranas de los productos de hidratación del sistema cementicio (Lothenbach et al., 2011). Estos efectos físicos dependen de la cantidad de superficie disponible y del porcentaje de sustitución, y sus mayores influencias se observan a edades tempranas, produciendo el aumento de la compacidad y la resistencia (Khatib, Wild, 1996 ; Kadri et al., 2011).

Los resultados de varias investigaciones mostraron que las arcillas caolinitas poseen mayor reactividad puzolánica comparada otros minerales arcillosos (Fernández, 2009 ; Fernandez et al., 2011).

1.5 Arcillas y minerales arcillosos. Generalidades

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 ; Murray, 2007), lo que incrementa considerablemente los costos del producto.

1.5.1 Origen de los minerales arcillosos

Los materiales arcillosos poseen una gran distribución superficial en la corteza terrestre, estos se encuentran formando rocas, depósitos sedimentarios tanto autóctonos como alóctonos, y en gran medida formando parte de los suelos agrícolas. Su origen es fundamentalmente de carácter exógeno asociado a los fenómenos de geodinámica externa, principalmente a la meteorización de las rocas que por influjo de las variaciones de temperatura, la acción química del agua, de los ácidos y particularmente del oxígeno (por procesos de oxidación, lixiviación e hidrólisis), van descomponiendo a las rocas y minerales formadores de ellas tanto química como físicamente , transformándose así en otros productos, entre ellos los minerales y rocas arcillosas (Gorchakov, 1984). La descomposición de las rocas feldespáticas son las que dan lugar a la formación de minerales del grupo de las arcillas, formados principalmente por aluminosilicatos de sodio, calcio y potasio, que están presentes en las rocas ígneas comunes, como los granitos, cuarzo-dioritas, gabros y otras rocas volcánicas equivalentes (Galán, 2006).

Es necesario enmarcar a las arcillas para su estudio teniendo en cuenta las características particulares que tienen los yacimientos donde se encuentran, estos pueden ser de tres tipos: yacimientos sedimentarios (secundarios), residuales (primarios), e hidrotermales. Según las bibliografías consultadas, las características que distinguen estos tipos de yacimientos son las siguientes (Galán, 2006 ; Velde, Meunier, 2008 ; Velde, 2013):

- Sedimentarios (secundarios): Forman parte de los depósitos aluviales indiferenciados, asociándose a distintas terrazas del cauce inferior de los ríos. Estos depósitos están formados por rocas que han sido transportadas, sedimentadas y erosionadas, por lo que pueden formarse grandes depósitos con un alto valor comercial.

- Residuales (primarios): Se asocian a las cortezas de intemperismo, por lo tanto son productos residuales del desgaste de las rocas. Las arcillas formadas bajo estas características, sufren alteraciones in situ en su estructura de alumosilicatos, por lo que a menudo tienen baja calidad. Generalmente los minerales que se encuentran presentes en estos yacimientos son los feldespatos, los ferromagnesio y las micas. Durante estos procesos de desgaste, la caolinización ocurre ante pH ácidos y moderada presencia de silicio.
- Hidrotermales: Está estrechamente relacionado con los principios de formación de los yacimientos primarios y se asocian a las lavas y tobas andesíticas alteradas hidrotermal e hipergénicamente.

Por las características particulares de formación, la presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral es poco frecuente, y solo tiene su origen en depósitos muy específicos generalmente de tipo hidrotermales. 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 (Habert et al., 2008).

1.5.2 Estructura y composición 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 $Si_2O_5^{2-}$ y octaedros $Al_2(OH)_4^{2+}$ (estructura tipo gibsita) o $Mg_3(OH)_4^{2+}$ (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).

Sobre la base de sus características estructurales los minerales arcillosos se pueden clasificar como se presenta en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

Tipo de capa	Grupo	Carácter octaédrico	Carga	Especies minerales
1:1	Caolinita	Dioctaédrica	z~0	Caolinita, dickita, nacrita y halloysita
2:1	Esmectita	Dioctaédrica	z~0,2 – 0,6	Montmorillonita, nontronita y beidelita, volkonskoita
		Trioctaédrica		Hectorita, saponita, sauconita, stevensita, swinefordita
	Vermiculita	Dioctaédrica	z~0,6 – 0,9	Vermiculita dioctaédrica
		Trioctaédrica		Vermiculita trioctaédrica
	Illita	Dioctaédrica	z~0,6 – 0,9	Illita, glauconita
		Trioctaédrica		---
	Paligorskita - sepiolita	Fibrosos	Variable	---

1.5.3 Activación térmica de las arcillas

Por las características que poseen los minerales arcillosos estos no pueden ser utilizados como puzolanas en su estado natural. Un mineral arcilloso logra activarse mediante la remoción de los OH^- estructurales, la ruptura de los enlaces químicos y la desestabilización resultante de la estructura cristalina. Mediante lo descrito anteriormente los minerales arcillosos logran convertirse en un material con una reactividad química tal que les permite ser usados como puzolanas (Alujas, 2010).

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).

La activación térmica o calcinación de arcillas, es una importante vía para la producción de puzolanas y este proceso ocurre cuando se le entrega calor al material, con el objetivo de eliminar el agua estructural que contiene, modificándose la estructura cristalina original y provocando que se vuelva muy reactivo (Shi, Day, 2001 ; Heller - Kallai, 2006). Este proceso es conocido como deshidroxilación y consiste en la eliminación de los grupos hidroxilos para crear un material meta estable. Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde la 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 ; Todor, 1976 ; Földvári, 2011). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH^- estructurales (deshidroxilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases meta estables, caracterizadas por una alta reactividad química (Todor, 1976 ; Földvári, 2011).

La pérdida de los 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). La desestabilización de cargas eléctricas y la ruptura de los enlaces químicos por el calentamiento provocan el colapso parcial de la estructura, sobre todo en la dirección perpendicular a las láminas que forman la estructura. El intervalo de temperatura para el cual ocurre la deshidroxilación de la arcilla y el grado de desorden estructural resultante depende del tipo de arcilla, de su grado de cristalinidad, su distribución granulométrica, el alcance y tipo sustituciones isomórficas en su estructura (Todor, 1976).

La presencia de impurezas de tipo no arcilloso como cuarzo y feldespatos tienden a reducir la temperatura a la cual ocurre este fenómeno, acortando el intervalo para el

cual es posible la activación térmica de la arcilla (Shvarzman et al., 2003). 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 et al., 2015). 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, Osbaeck, et al., 1995 ; He, Makovicky, et al., 1995 ; He et al., 1994).

Cuando la arcilla es sometida a tratamientos térmicos adecuados, se forman en ella compuestos puzolánicos activos en virtud de las reacciones y las transformaciones en las que, junto a la estructura, constitución mineralógica de partida y a la composición química, juegan importantísimo papel como variables la temperatura y el tiempo de tratamiento (Tironi, M A. Trezza, et al., 2012 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012).

En síntesis, 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 de activación térmica (temperatura y tiempo de calcinación) y sus características propias, tales como morfología y tamaño de las partículas, entre otras (Alujas, 2010).

1.6 Investigaciones para el yacimiento Centeno

A pesar de que han sido poco estudiadas, la composición química de las arcillas de Moa, es muy similar a la de una arcilla roja común y se conoce que poseen un carácter semirefractario (Fonseca, 2003 ; Pons, Leyva, 1996). El origen geológico de las arcillas en Moa, que se caracteriza por la existencia de manifestaciones de arcillas caoliníticas, de las cuales una parte considerable se encuentra relacionada con cuerpos de gabros de diversas dimensiones (Fadel, 2005).

Muchas investigaciones realizadas por la Oficina Nacional de Recurso Minerales han trabajado en las cortezas de meteorización no ferroniquelíferas con el objetivo de

encontrar y evaluar bauxitas. Sin embargo, no se ha podido confirmar la existencia de estas (Romero-Ramírez, 2014). Se realizaron evaluaciones de las perspectivas industriales de estos materiales ricos en alúmina existentes en esta región para su empleo en la industria de la construcción (Fonseca, 2003 ; Díaz-Sánchez, 2011 ; Brocard, 2011).

Estudios más recientes en Cuba Oriental fundamentan la importancia de continuar las investigaciones en dichas cortezas desarrolladas sobre litologías no ultrabásicas (gabroides), hacia nuevas definiciones e interpretaciones científico-prácticas que contribuyan al mejoramiento de las búsquedas de nuevos recursos minerales asociados a los diferentes tipos de cortezas de meteorización, en particular, en la región de Moa como materias primas para diferentes industrias (Njila, Díaz, Proenza, et al., 2010 ; Njila, Díaz-Martínez, 2016 ; Njila, Díaz, Orozco, et al., 2010).

Las arcillas de Moa poseen un alto contenido de hierro, el cual es considerado como una impureza, lo cual se debe a la presencia en los suelos de Moa de incontables minerales metálicos ricos de hierro. Además se destaca el bajo contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos (Almenares-Reyes et al., 2016). Estas arcillas son perfectamente utilizables en la producción de objetos cerámicos decorativos, siempre que pueda ser establecido el método de tratamiento más conveniente con vistas a eliminar los problemas que se presentan durante la producción y que se deben fundamentalmente a las propiedades que le imprimen su composición química y mineralógica.

En este afloramiento pueden encontrarse principalmente arcillas con tonalidades blancas, amarillentas y rojizas o rojas, en esta investigación fue utilizada el último tipo de arcilla. Estas arcillas han sido utilizadas como morteros en los procesos de fundición de la industria del níquel y están siendo empleadas, en pequeños volúmenes, para la fabricación de ladrillos (Fonseca, 2003 ; Díaz-Sánchez, 2011).

Todos los trabajos realizados hasta el momento sobre las arcillas del territorio han contribuido a enriquecer el conocimiento de las características de un material que es actualmente insuficientemente aprovechado. Sin embargo, ninguno de estos autores

ha profundizado en las propiedades químicas, físico-mecánicas y mineralógicas que pueden ser la base de su empleo como MCS.

Conclusiones parciales

- Las arcillas activadas térmicamente son dentro de los materiales puzolánicos, uno de los más empleados como material cementicio suplementario, esto contribuye al incremento de las propiedades mecánicas, resistencia al ataque de sulfatos, resistencia a la reacción álcali sílice, refinamiento de poros y el decrecimiento de la permeabilidad, la corrosión del refuerzo y la evolución del calor de hidratación.
- Dentro de las arcillas calcinadas son las arcillas caoliníticas las que exhiben mayor reactividad puzolanica una vez activadas térmicamente. La reactividad puzolánica de estas arcillas calcinadas depende fundamentalmente del contenido de caolinita en la materia prima (> 40 %) y del grado de desorden estructural alcanzado durante la activación térmica.
- 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.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se realiza una descripción de los materiales y los instrumentos utilizados en los experimentos. Se realiza una caracterización de la materia prima y se detallan gradualmente los pasos y vías que se emplearon para la realización de los ensayos así como la toma de muestras.

2.1 Características generales de la arcilla roja de Centeno

Este afloramiento está ubicado al suroeste de la localidad de Moa, específicamente en la región de Centeno, tiene taludes a ambos lados de la carretera Moa-Sagua. Posee una extensión aproximada de más de 50 m y un espesor medio entre 6 y 8 km. En este afloramiento se observa que el color del material varía, desde tonalidades más blancas (mayor contenido de caolín) hasta tonalidades amarillentas y rojizas (Fonseca, 2003) como se muestra en la figura 2.1. La arcilla de este afloramiento tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros, los cuales forman parte del complejo ofiolítico de la región (Pons, Leyva, 1996).

Figura 2.1. Afloramiento de arcilla roja de la región de Centeno

2.2 Selección de la materia prima

Nuestro país, por sus condiciones de formación geológica, carece de grandes reservas de rocas con un alto contenido de arcillas caoliníticas, a pesar de que la formación de esta fase mineral es favorecida en las condiciones de meteorización características de las zonas tropicales.

En zonas tropicales y climas mediterráneos con contraste estacional se favorece la formación de las esmectitas, y bajo condiciones climáticas tropicales, subtropicales y ecuatoriales húmedas, como las que predominan en Cuba, se favorece la presencia de minerales del grupo de la caolinita, y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio son los principales componentes minerales no arcillosos de estos perfiles de meteorización (Dixon, Weed, 1989 ; Dixon, Schulze, 2002 ; Bergaya, Lagaly, 2006).
Estos depósitos no son en su mayoría adecuados para los usos tradicionales del caolín (industria cerámica y del papel) por sus relativamente altos niveles de impurezas. En el archipiélago cubano se encuentran depósitos de arcilla de bajo grado de caolinita, contaminadas con otras fases minerales, esto limita su uso para las aplicaciones tradicionales, pero que podrían ser utilizadas en la obtención de puzolanas de alta reactividad (Martirena et al., 2016).

La necesidad de un incremento de la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer trae consigo que se profundice en el estudio de los yacimientos ubicados en nuestro país como fuente de materiales puzolánicos, los principales criterios a tener en cuenta para la selección son: el contenido de minerales arcillosos (principalmente caolinita), la disponibilidad de estos y la cercanía a las fábricas de cementos actuales (en la medida de lo posible) o en su defecto una zona industrial con perspectivas de producción local de MCS y las futuras inversiones.

2.2.1 Toma de la muestra de arcilla

Para la selección de la muestra se escogió la zona arcillosa teniendo en cuenta su coloración (de rozado a rojo intenso). El tipo de muestreo utilizado fue el muestreo por surcos, desde la base hasta la superficie, este tipo de muestreo permite que se abarque toda la potencia del afloramiento donde se tomó la muestra. Se aplicaron

dos surcos, las muestras de estos fueron mezcladas con el objetivo de obtener una muestra compuesta homogénea de 10 kg. El total de muestras acumuladas se trasladó hasta el laboratorio de beneficio de minerales ubicado en el Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMMM) para ser preparada para los ensayos previstos.

2.2.2 Toma y selección de la muestra de arena sílice

La arena sílice fue tomada del laboratorio de beneficio del ISMMM la cual ya estaba normalizada. La masa total de arena tomada fue de 5 kg.

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

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. El contenido de caolinita fue calculado como la pérdida

de masa en el intervalo de deshidroxilación de la caolinita entre 400 ºC y 600 ºC, de acuerdo con la metodología reportada por Avet y otros (Avet et al., 2016).

La composición química cuantitativa fue determinada por Espectrometría de Absorción Atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNYCAM con llama de N_2O-Acetileno para la determinación del aluminio y el silicio, Aire – Acetileno para los demás elementos.

2.4 Metodología para la elaboración de los morteros

Las materias primas empleadas en la investigación para la elaboración de morteros son: arcilla caolinítica, arena sílice, cemento Portland P-35 y agua destilada. La arena sílice y la arcilla caolinítica se prepararon utilizando el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527:2013 (NC TS 527, 2013) para que estas pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarle los ensayos según muestra la figura 2.2.

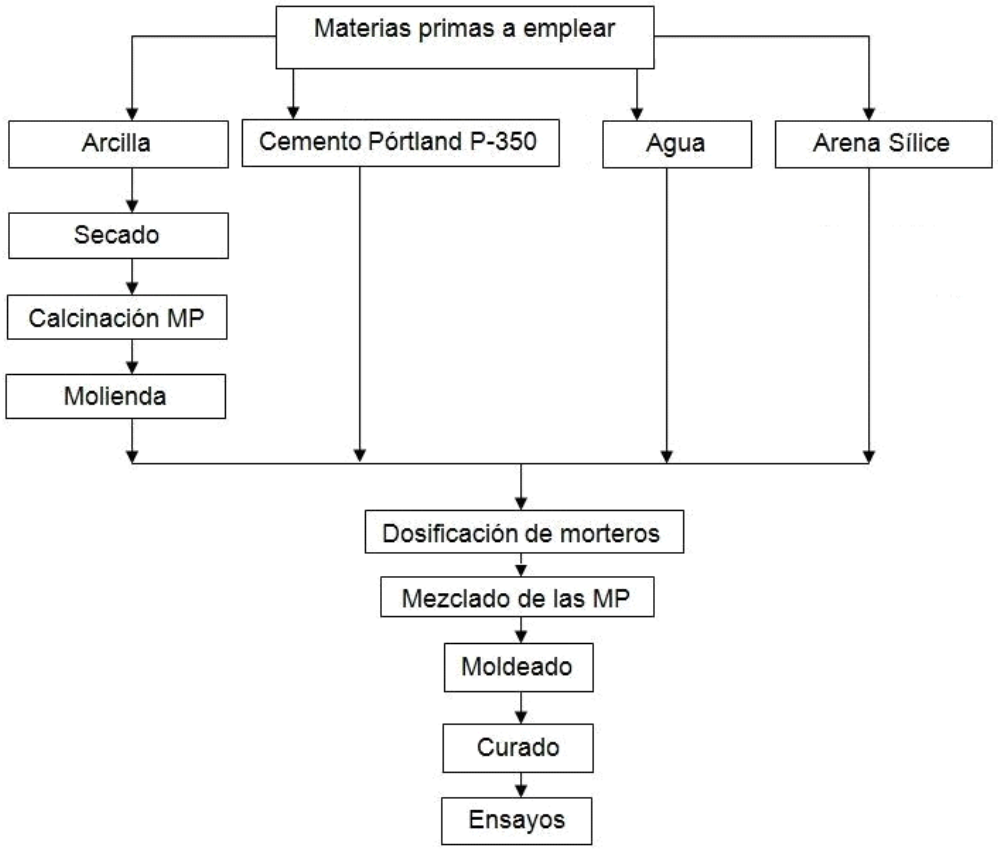


Figura 2.2. Esquema de preparación de morteros

Una vez que la arcilla fue tomada del afloramiento y trasladada al laboratorio de beneficio del ISMMM fue sometida a un proceso de secado durante un tiempo de 24 h en una estufa que se muestra en la figura 2.3, con un rango de temperatura de 0 a 115 °C, con el objetivo de eliminar el agua externa que contenía la muestra.

Para activar la arcilla fue necesario someterla a un proceso de tratamiento térmico. Las temperaturas de calcinación utilizadas fueron 750 y 850 ºC, durante 1 h. Estas temperaturas fueron tomada a partir de los ensayos de reactividad puzolánica reportados para manifestaciones arcillosas similares de la región de Moa, estudiadas previamente por diferentes autores (Romero-Ramírez, 2014 ; Ramírez-Suárez, 2015 ; Poll-Legrá, 2016). Esta operación se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española ubicado en el ISMMM que se muestra en la figura 2.4, la misma cuenta con un rango de calentamiento de 0 a 1000 ºC.

Figura 2.3. Estufa SAMMER

Luego de ser calcinada y enfriada la arcilla fue sometida a un proceso de molienda con el objetivo de obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Portland P-35, el cual es el material aglomerante de referencia empleado en la investigación. Para llevar a cabo este proceso se utilizó un molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud el cual se encuentra ubicado en el laboratorio de beneficio del ISMM que se muestra en la figura 2.5. Se efectuaron dos corridas, la primera utilizando la arcilla calcinada a 750 ºC, mientras que en la segunda fue utilizada la arcilla calcinada a 850 ºC. Para cada corrida se

introdujo al molino 600 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), con el objetivo de alcanzar una granulometría de ~90 % cernido por el tamiz 90 μm.

Figura 2.4. Horno eléctrico J.P Selecta 2000.

Figura 2.5. Molino de bolas

Para la investigación se fabricaron un total de 16 morteros normalizados, 4 morteros de referencia con 100 % de cemento Portland y 12 con sustitución parcial del 30 % de cemento Portland por arcilla calcinada, que fueron ensayados a las edades de 3, 7 y 28 días.

Para elaborar la mezcla de referencia de los morteros de referencia se utilizaron; 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 (C-750 y C-850) (tabla 2.1). La dosis de arena y agua fue la misma utilizada para la preparación de los morteros de referencia. En todos los casos se utilizó una relación agua/aglomerante de 0,5 como lo exige la norma cubana NC TS 527:2013 (NC TS 527, 2013).

Tabla 2.1 Dosificación de los morteros

Morteros	Porcentaje de sustitución	Dosificación				Relación Agua/aglomerante
		Cemento, g	Arena, g	Arcilla, g	Agua, mL	
Morteros Patrones	---	450	1350	---	225	0,5
C-750	30 %	315	1350	135	225	0,5
C-850	30 %	315	1350	135	225	0,5

Los materiales fueron pesados en una balanza de marca Nagema de fabricación alemana según muestra la figura 2.6, la misma cuenta con una capacidad de 2 kg y una sensibilidad de 0,5 g. Las probetas para la medición del agua destilada se muestran en la figura 2.7.

Figura 2.6. Balanza Nagema

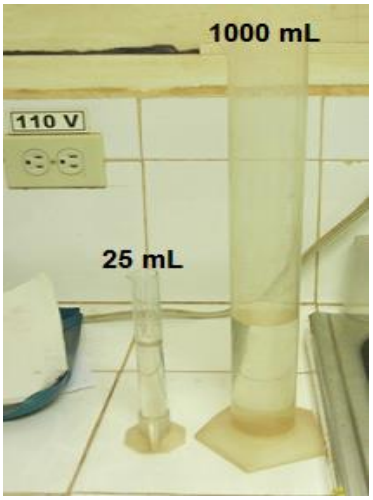


Figura 2.7. Probetas

Los morteros se realizaron en una mezcladora (figura 2.8) 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 527:2013. Se emplearon moldes de 40 x 40 x 160 mm (figura 2.9) 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 2.10), 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 527:2007. Los moldes se dejaron 24 horas en un local a una temperatura de 25 ºC y 90 % de humedad relativa y pasado este tiempo fueron desmoldados.

Figura 2.8 Mezcladora

Figura 2.9 Moldes para morteros

Figura 2.10 Compactadora

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

2.5 Procedimiento 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 2.11. Los valores de resistencia obtenidos en la prensa son expresados en MPa.

Figura 2.11 Prensa hidráulica de 10 t

2.5.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión

En el ensayo de resistencia a la compresión, las dos caras de los productos se colocan sobre dos cilindros de 10 mm de diámetro para efectuar el ensayo según la figura 2.12. 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 2.12 Accesorio para la compresión

2.6 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:

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

Donde:

IAR: índice de actividad resistente

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

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

El método se recoge en la norma cubana NC TS 527:2013.

Conclusiones parciales

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

- Las características del afloramiento de arcilla analizado, hacen de esta materia prima un atractivo para su empleo como material puzolánico, el cual no está siendo utilizado con ningún fin práctico.

- La metodología empleada para la investigación permite conocer el índice de actividad puzolánica de las arcillas calcinadas como punto de partida para su evaluación como material cementicio suplementario.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización química, mineralógica y físico-mecánica de la arcilla de la región de Centeno, lo que permite predecir que los materiales analizados poseen características apropiadas para ser utilizadas como material cementicio suplementario.

3.1 Resultados de la caracterización química

Los resultados de la composición química por Espectrometría de Absorción Atómica se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de la muestra de arcilla natural

Compuestos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SO_3	K_2O	Na_2O	PPI
Contenido, %	39,45	29,24	13,03	0,03	0,48	0,14	0,08	0,21	0,1	14,16

Se aprecia que los compuestos que aparecen como constituyentes en mayores cantidades son óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, y en menores cantidades óxidos de calcio, magnesio, manganeso, trióxido de azufre, óxidos de potasio y sodio.

Los relativamente bajos niveles de óxido de potasio en la composición química de la materia prima, pueden justificar la no presencia de minerales como la illita, de igual forma los bajos contenidos de óxido de sodio, óxido de magnesio pueden limitar la presencia de sus fases asociadas como la montmorillonita y los feldespatos. Es necesario destacar además los altos niveles de hierro, que pueden encontrarse como sustituciones isomórficas en cualquiera de las estructuras arcillosas presentes, y bajo la forma estructural de óxidos o hidróxidos, que son en gran medida los responsables del color rojizo de la arcilla.

La composición promedio de las muestras de arcillas estudiadas se corresponde con la exigida para su utilización como puzolana. Los resultados de composición química muestran que el contenido de óxidos fundamentales (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) es superior al 70 % y el % SO_3 inferior al 3 %, lo cual cumple con la normativa cubana NC TS 528:2013 (NC TS 528:2013, 2013) para las puzolanas clase N puzolanas naturales calcinadas y sin calcinar. Los relativamente altos contenidos de Fe_2O_3 (> 13 %), son superiores en todos los casos a las especificaciones de los niveles de impurezas tolerados en la mayoría de las aplicaciones industriales de los caolines (Pruett, 2015), lo que excluye al material de su explotación por parte de las industrias demandantes del mineral caolín y deja abierto el camino para aquellas industrias donde el contenido de hierro no es una limitante, como lo es la producción de materiales cementicios suplementarios, cuando el color no se convierta en una exigencia.

La determinación de la composición química de las arcillas de esta región permitió comprobar que además de poder ser utilizadas como puzolanas son perfectamente utilizables como material refractario (Pons, Leyva, 1996). Por otro lado, esta composición es similar a las obtenidas por otros autores para muestras del depósito Cayo Guam (Poll-Legrá et al., 2016 ; Almenares-Reyes et al., 2016), esto demuestra la similitud de la composición de los afloramientos de la región.

3.2 Composición mineralógica de la muestra natural

Las principales fases minerales identificadas por DRX en la arcilla natural son la caolinita [$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$], halloysita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], hematita [Fe_2O_3] y goethita [FeO(OH)].

En la figura 3.1 se muestra el difractograma con la identificación de las fases presentes en la muestra. En los patrones de difracción de rayos X hay picos correspondientes a minerales del grupo de la caolinita que se solapan en un mismo pico más de una fase. Los materiales estudiados presentan un carácter multicomponente, por lo que no es posible asignar los picos a una sola fase.

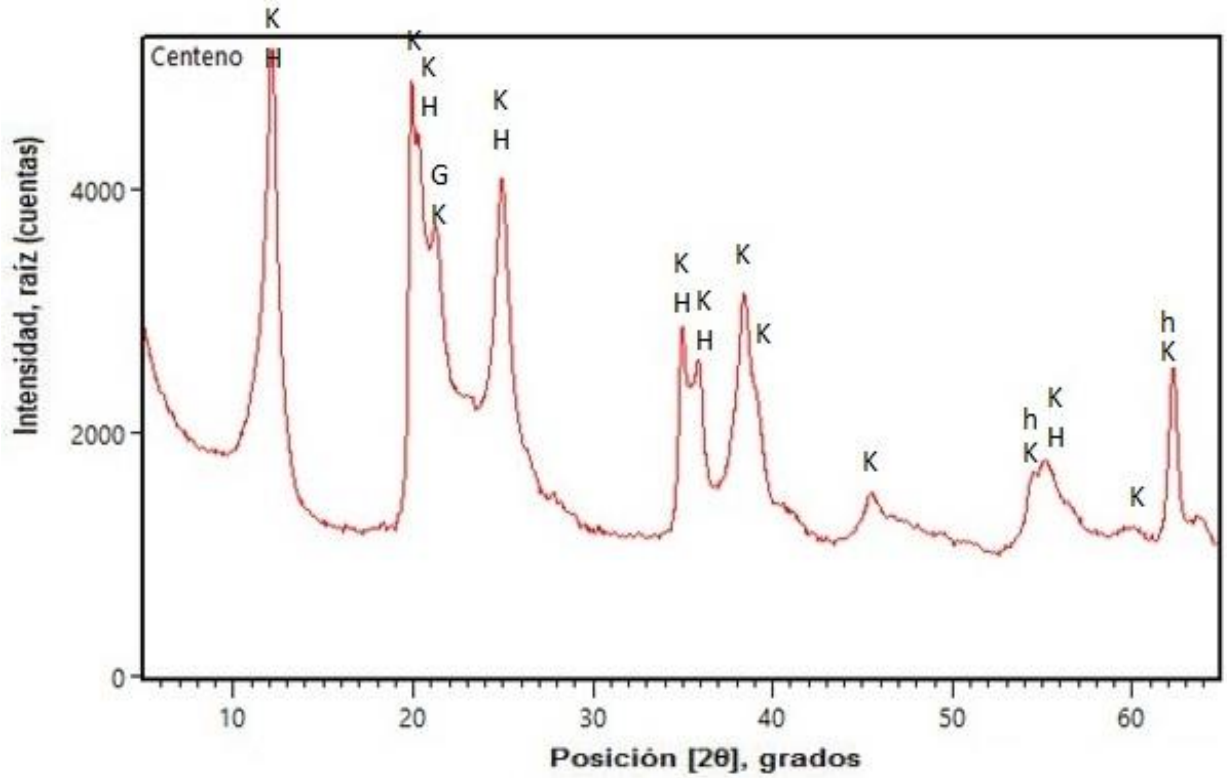
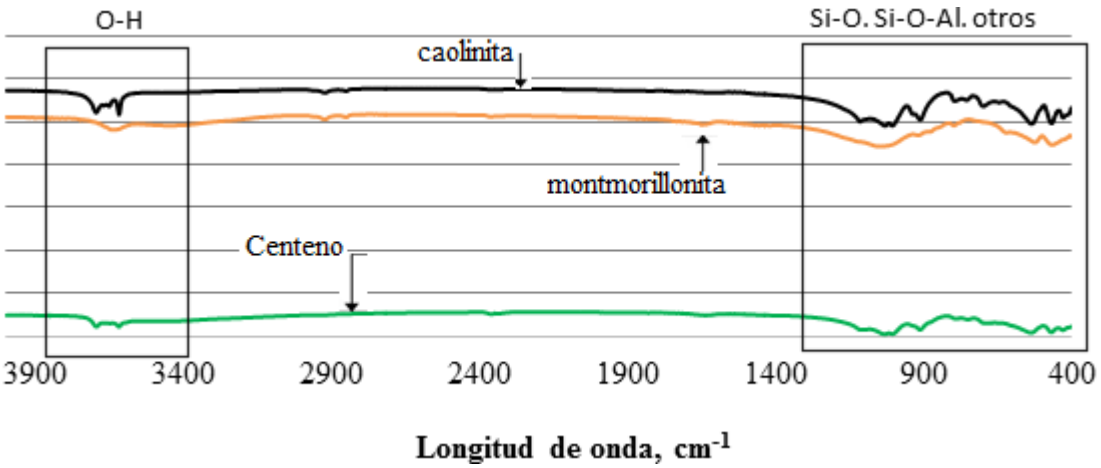


Figura 3.1 Difractograma de la muestra de la arcilla natural. K: caolinita; H: halloysita; h: hematita; G: goethita

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 cm^{-1}. En la banda correspondiente a las vibraciones de Si-O y Al-O, entre los 400 y los 1200 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 minerales 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 200 °C, asociada a la pérdida de agua absorbida superficialmente en la muestra. El pequeño efecto observado entre los 200 y los 300 °C se le atribuye a la descomposición de hidróxidos de hierro presentes en el material. Para este material arcilloso se manifiesta entre los 300 y 800 °C, el fenómeno de deshidroxilación. En este caso se puede establecer una relación directa entre caolinita como principal fracción arcillosa.

Los valores identificados en la ecuación 3.1 se toman sobre la base de los resultados del análisis térmico de la figura 3.3.

$$PPI(350-850\ ^{o}C) = \frac{m(350^{o}C) - m(850^{o}C)}{m(200^{o}C)} \cdot 100 \qquad 3.1$$

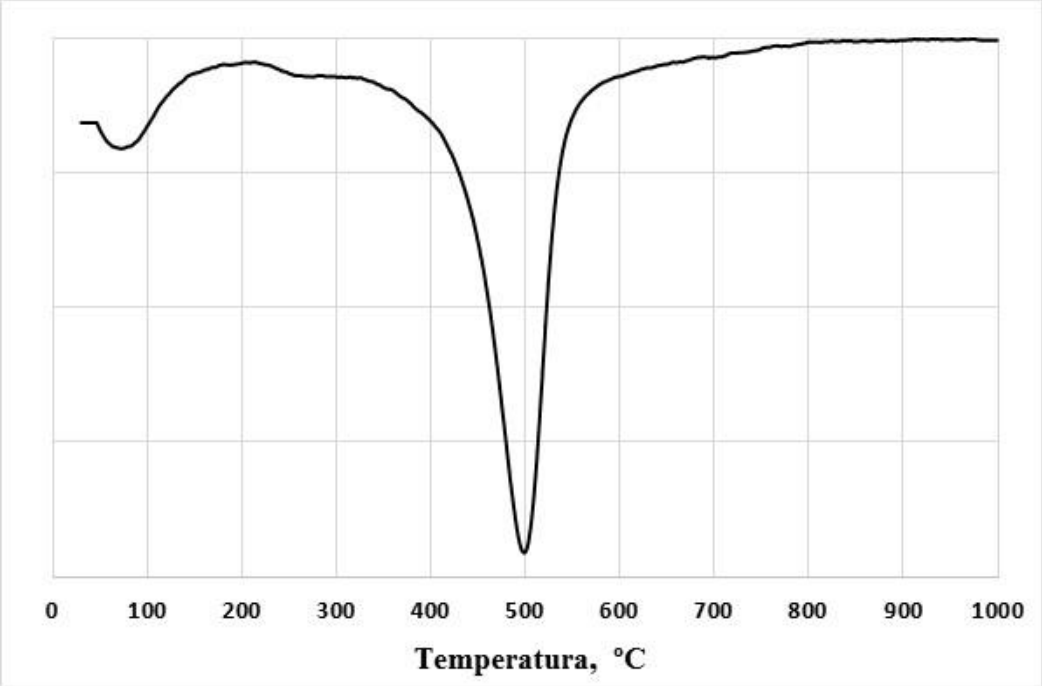


Figura 3.3. Curva de ATD del material arcilloso de Centeno

3.3 Caracterización físico–mecánica en morteros

En la tabla 3.3 se muestran los resultados promedios de la resistencia a la compresión para los morteros patrones y morteros donde fue sustituido el 30 % de cemento por arcilla calcinada.

Tabla 3.3 Resistencia a la compresión de las morteros patrones y arcillas calcinadas.

Materiales ensayados	**Resistencia a la compresión, MPa**		
	3 días	7 días	28 días
Patrón de Referencia	18	24	34
Arcilla Calcinada 750 ºC	20	29	44
Arcilla Calcinada 850 ºC	18	25	36

De acuerdo con estos resultados se percibe que para las tres edades de ensayo, la ganancia de resistencia de los morteros con arcilla siempre fue mayor que la de los morteros patrones, lo que indica un fuerte aporte de la arcilla calcinada a la reactividad puzolánica de los morteros. La elevada resistencia de los patrones está

relacionada con la finura del cemento y la reactividad de las fases presentes en el clínquer. A partir de estos datos de la tabla 3.3, se calculó el índice de actividad de resistencia, cuyos resultados se muestran en forma de resistencia relativa en la figura 3.4.

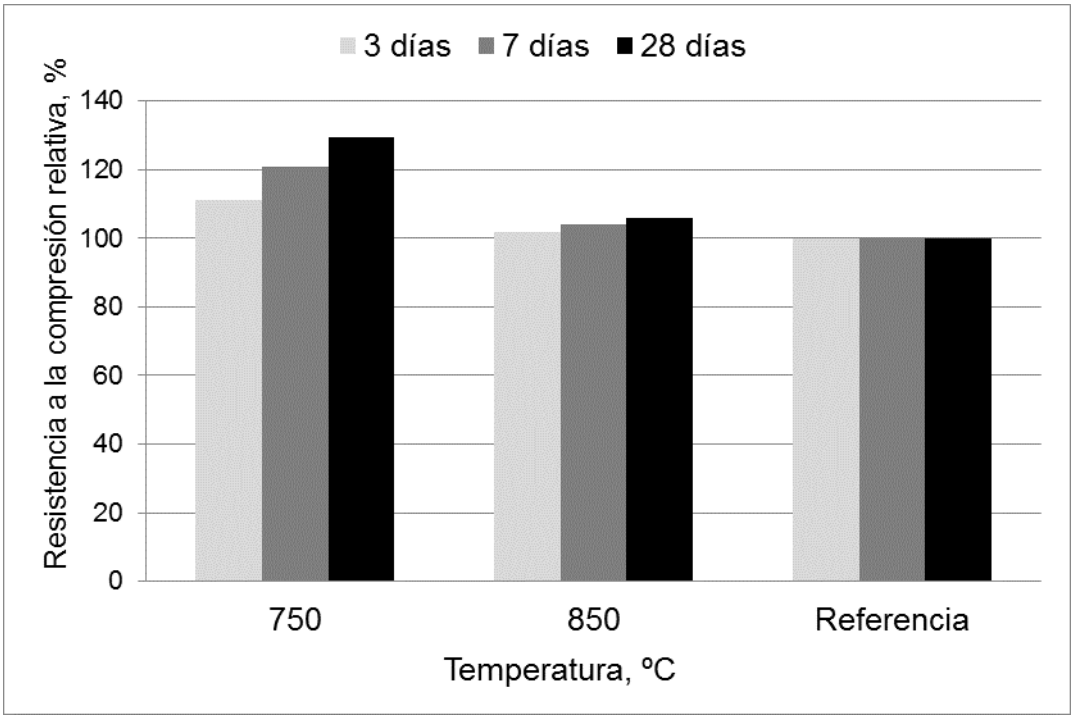


Figura 3.4. Resistencia relativa o índice de actividad de resistencia de los morteros con arcillas calcinadas a 750 y 850 ºC

En este caso se observa la menor resistencia a la temperatura de 850 ºC, tanto para 3, 7 como para 28 días, lo que puede indicar que el material arcilloso tenga menos productos reactivos y al parecer puede estar influenciado por la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas. La presencia de impurezas de tipo no arcilloso tienden a reducir la temperatura a la cual ocurre este fenómeno, acortando el intervalo para el cual es posible la activación térmica de la arcilla (He, Osbaeck, et al., 1995). Por ello, 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.

La arcilla calcinada a 750 ºC fue la de mejor resultado ante las pruebas de resistencia a la compresión, lo que puede estar dado por la acción activa del desorden estructural de la caolinita. Esto se explica porque según varias investigaciones (He et al., 1994 ; Tironi, M. Trezza, et al., 2012), la cantidad de material amorfo se incrementa solo modestamente con la calcinación en el intervalo de temperatura de 550 a 800 °C, sin un incremento correspondiente de la resistencia mecánica. Por lo que pudiera ser esto la razón primaria para que en la presente investigación el incremento del desorden estructural en este rango de temperaturas es menor comparado con el desorden estructural alcanzado en la deshidroxilación a 600 °C, la cual se completa para la caolinita hasta un 95 % entre los 500 y los 600 °C (Shvarzman et al., 2003). Sin embargo no se debe dejar de considerar que la influencia positiva del desorden estructural es parcialmente minimizada por el decrecimiento en la superficie específica y el incremento en el tamaño de las partículas, lo cual podría estar ocurriendo cuando se incrementa la temperatura hasta 850 ºC.

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 [$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$], halloysita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], hematita [Fe_2O_3] y goethita [FeO(OH)].

- Según la resistencia a la compresión de los morteros adicionados, tanto para 3, como para los 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 750 °C mostró superior carácter puzolánico que el material arcilloso calcinado a 850 °C, lo cual puede estar relacionado con su composición química y de fase.

CONCLUSIONES

Obtenidos los resultados sobre la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas rojas de la región de Centeno en la producción de materiales cementicios suplementarios, se concluye que:

- El contenido de óxidos fundamentales en el material arcilloso natural (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) es de 81,72 %, valor superior al 70 % exigido por la norma. El contenido de Fe_2O_3 superior al 13 %, excluye al material de su explotación por parte de las industrias demandantes del mineral caolín, factor que no es limitante en la producción de materiales cementicios suplementarios.
- Las principales fases minerales identificadas por DRX, FTIR y ATG en la arcilla natural del depósito Centeno son la caolinita [$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$], halloysita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], hematita [Fe_2O_3] y goethita [FeO(OH)]. El contenido total de minerales arcillosos es 71,67 %.
- Con la arcilla caolinítica de baja pureza de Centeno se puede obtener un producto altamente reactivo, luego de ser sometida a una activación térmica. La sustitución de hasta un 30 % del cemento en masa, permite mantener y superar el comportamiento mecánico del cemento Portland de referencia. El índice de actividad de resistencia es superior, en ambos casos al 75 %, que es el mínimo requerido para que el material pueda ser utilizado como adición activa, con el mejor comportamiento para el material arcilloso calcinado a 750 °C.
- La arcilla roja de la región de Centeno es una fuente potencial de material cementicio suplementario, con posibilidades de ser utilizadas en la industria de la construcción local.

RECOMENDACIONES

- Estudiar con técnicas adecuadas el mecanismo de la reacción puzolánica para determinar la influencia de la composición química, estructural y mineralógica sobre la actividad puzolánica.
- Formular diferentes tipos de aglomerantes de base clínquer, arcilla calcinada y caliza para la producción local.
- Elaborar una tarea técnica para la determinación de los recursos de arcillas de la región de Centeno para el desarrollo de materiales cementicios suplementarios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALMENARES-REYES, Roger S, ALUJAS-DÍAZ, Adrián, POLL-LEGRÁ, Lisandra, BASSAS-NOA, Pedro R, BETANCOURT-RODRÍGUEZ, Sergio, MARTIRENA-HERNÁNDEZ, José F et LEYVA-RODRÍGUEZ, Carlos A., 2016. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza (LC3). In : Minería y Geología. 2016. Vol. 32, n° 4, p. 63-76.

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, 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, Jean, MAXIMILIEN, Sandrine et PERA, Jean, 1994. Properties of

Metakaolin blended cements. In : Advanced Cement Based Materials [en ligne]. 1994. Vol. 1, n° 4, p. 161-168. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW6-481MYNJ-1/2/e275f19aa412c71ecf94cccbed2ce211.

ANTONI, M, ROSSEN, J, MARTIRENA, F et SCRIVENER, K, 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. In : Cement and Concrete Research. décembre 2012. Vol. 42, n° 12, p. 1579-1589. DOI 10.1016/j.cemconres.2012.09.006.

ANTONI, Mathieu, 2013. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone. Tesis Doctoral. Lausanne, Suiza : École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

AVET, François, SNELLINGS, Ruben, ALUJAS, Adrian, BEN, Mohsen et SCRIVENER, Karen, 2016. Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2016. Vol. 85, p. 1-11. DOI 10.1016/j.cemconres.2016.02.015. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015.

BATISTA, R., GARCÍA, M. A. et GONZÁLEZ, E. M., 2010. Sistema Informativo para los recursos minerales de Cuba, INFOYAC. La Habana, Cuba.

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.

BERODIER, E et SCRIVENER, K, 2014. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. In : Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, n° 12, p. 3764-3773. DOI 10.1111/jace.13177.

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.

BROCARD, Yordanis, 2011. Evaluación de mezclas de arcilla de la región de Centeno y arena sílice residual para su utilización en la industria cerámica. Trabajo de diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

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.

CHAPPEX, T. et SCRIVENER, K.L., 2012. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2012. Vol. 42, n° 8, p. 1049–1054. DOI 10.1016/j.cemconres.2012.03.010. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000634.

CYR, Martin, LAWRENCE, Philippe et RINGOT, Erick, 2005. Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. In : Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35, n° 4, p. 719-730. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.05.030.

CYR, R, LAWRENCE, P et RINGOT, E, 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. In : Cement and Concrete Research. 2006. Vol. 36, n° 2, p. 264-277. DOI 10.1016/j.cemconres.2005.07.001.

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.

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.

DÍAZ-SÁNCHEZ, Zaidelín, 2011. Evaluación de mezclas de arcillas y tobas vítreas

para su utilización en la industria de materiales de construcción. Trabajo de diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

DIXON, J. B. et WEED, S. B., 1989. Minerals in soil environments. 2nd. Madison, USA : Soil Science Society of America Inc. (SSSA).

DIXON, J.B. et SCHULZE, D.G., 2002. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, WI, USA : Soil Science Society of America Inc.

DUAN, Ping, SHUI, Zhonghe, CHEN, Wei et SHEN, Chunhua, 2013. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. In : Construction and Building Materials [en ligne]. 2013. Vol. 44, p. 1-6. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.075. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813002109.

FADEL, Marabih, 2005. Evaluación preliminar y caracterización de la manifestación de caolinitas en la zona de Cayo Guam, Moa. Trabajo de Diploma. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

FERNÁNDEZ, Rodrigo, 2009. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. Tesis Doctoral. Lausanne, Suiza : École Polytechnique Federale de Lausanne.

FERNANDEZ, 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.

FONSECA, D., 2003. Evaluación de mezclas de arcillas de la región de Centeno,

Moa. Tesis de maestría. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

FRÍAS, M, ROJAS, M I Sánchez De et CABRERA, J, 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. In : Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, n° 2, p. 209-216. DOI 10.1016/s0008-8846(99)00231-8.

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.

GARRAULT-GAUFFINET, S. et NONAT, A., 1999. Experimental investigation of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) nucleation. In : Journal of Crystal Growth. 1999. Vol. 200, n° 3-4, p. 565–74. DOI 10.1016/s0022-0248(99)00051-2.

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.

GORCHAKOV, G I, 1984. Materiales de la Construcción. Ediciones. S.l. : s.n.

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.

HABERT, G, CHOUPAY, N, MONTEL, J M, GUILLAUME, D et ESCADEILLAS, G, 2008. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. In : Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38, n° 7, p. 963-975. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.005.

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, 2000. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. In : Applied Clay Science. septembre 2000. Vol. 17, n° 3–4, p. 141-161. DOI http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00011-9.

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.

HELLER - KALLAI, L, 2006. Thermally modified clay minerals. In : BERGAYA, F, THENG, B K G et LAGALY, G (éd.), Handbook of clay science. 1st. Amsterdam : Elsevier Ltd. p. 289-308.

JUENGER, M.C.G., PROVIS, J.L., ELSEN, J., MATTHES, W., HOOTON, R.D., DUCHESNE, J., COURARD, L., HE, H., MICHEL, F., SNELLINGS, R. et DE BELIE, N., 2012. Supplementary cementitious materials for concrete: characterization needs. In : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Cambridge, Reino Unido : Cambridge University Press. 2012. p. imrc12-1488.

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.

KADRI, E. H., AGGOUN, S., SCHUTTER, G. et EZZIANE, K., 2010. Combined Effect of Chemical Nature and Fineness of Mineral Powders on Portland Cement Hydration. In : Materials and Structures. 2010. Vol. 43, n° 5, p. 665–673. DOI 10.1617/s11527-009-9519-6.

KADRI, El-H., S., Kenai, EZZJANE, K, SIDDIQUE, R et DE SCHUTTER, G, 2011. Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. In : Applied Clay Science. 2011. Vol. article in. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.008.

KHATIB, J. M. et WILD, S, 1996. Pore size distribution of metakaolin paste. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 1996. Vol. 26, n° 10, p. 1545-1553. DOI 10.1016/0008-8846(96)00147-0. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884696001470.

LAWRENCE, P., CYR, M. et RINGOT, E., 2003. Mineral Admixtures in Mortars: Effect of Inert Materials on Short-Term Hydration. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2003. Vol. 33, n° 12, p. 1939–1947. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603001832.

LOTHENBACH, Barbara, SCRIVENER, Karen et HOOTON, R D, 2011. Supplementary cementitious materials. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2011. Vol. 41, n° 12, p. 1244-1256. DOI 10.1016/j.cemconres.2010.12.001. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001.

MACPHEE, Donald E, LODEIRO, Inés García et SINTHUPINYU, Sakprayut, 2010. Alternative Cementicious binders chemical perspectives. 2010. S.l. : s.n.

MARTIRENA, Fernando, ALUJAS, Adrián, VIZCAINO, Leng, BERRIEL, Sofía, DÍAZ,

Ernesto, ABDEL, Pérez, ALMENARES, Roger, SCRIVENER, Karen, ANTONI, Mathieu, HABERT, Guillaume et FAVIER, Aurelie, 2016. Desarrollo y producción industrial de un cemento de bajo carbono en Cuba. In : Anales de la Academia de Ciencias de Cuba. 2016. Vol. 6, n° 3, p. 1-8.

MARTIRENA, J F, 2004. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Tesis Doctoral de Segundo Grado. Santa Clara, Cuba : Universidad Central « Marta Abreu » de Las Villas.

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.

MURAT, M, 1983. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals I. Preliminary investigation on metakaolinite. In : Cement and Concrete Research. mars 1983. Vol. 13, n° 2, p. 259-266. DOI 10.1016/0008-8846(83)90109-6.

MURRAY, H. H. (2006), 2007. Applied clay mineralogy: occurrences; processing and applications of kaolins; bentonites; palygorskitesepiolite; and common clays. 2nd. S.l. : Elsevier Science.

MURRAY, Haydn, 2002. Industrial clays case study. In : Mining, Minerals and Sustainable Development. 2002. Vol. 64, p. 1-9.

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.

NC TS 528:2013, 2013. Cemento hidráulico - Puzolanas- Especificaciones. In : [en ligne]. La Habana, Cuba. 2013. Disponible à l'adresse : www.nc.cubaindustria.cu.

NJILA, Tendai et DÍAZ-MARTÍNEZ, Roberto, 2016. Estudio químico-mineralógico de

los perfiles lateríticos ferrosialíticos en los sectores Téneme, Farallones y Cayo Guam en el noreste de Cuba. In : Revista Geológica de América Central. 2016. Vol. 54, p. 67-83. DOI 10.15517/rgac.v54i0.21149.

NJILA, Tendai, DÍAZ, Roberto, OROZCO, Gerardo et ROJAS, Luis A, 2010. An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba. In : Minería y Geología. 2010. Vol. 26, n° 2, p. 14-34.

NJILA, Tendai, DÍAZ, Roberto, PROENZA, Joaquín et OROZCO, Gerardo, 2010. Semi-quantitative mineralogical valuation of the non-nickeliferous weathering crusts in the northeast of Cuba. In : Minería y Geología. 2010. Vol. 26, n° 4, p. 1-15.

OECD/IEA, 2015. WORLD ENERGY OUTLOOK 2015 FACTSHEET Global energy trends to 2040 WORLD ENERGY OUTLOOK 2015 FACTSHEET The energy sector and climate change in the run-up to COP21 [en ligne]. París, Francia. Disponible à l'adresse : www.worldenergyoutlook.org.

OEY, T., KUMAR, A., BULLARD, J. W., NEITHALATH, N. et SANT, G., 2013. The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates. In : Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96, n° 6, p. 1978–90.

OGAWA, S., NOZAKI, T., YAMADA, K., HIRAO, H. et HOOTON, R.D., 2012. Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2012. Vol. 42, n° 2, p. 244–251. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.09.008. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611002535.

PANE, Ivindra et HANSEN, Will, 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. In : Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35, n° 6, p. 1155-1164.

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.

PAYA, J, BORRACHERO, M V, MONZO, J, PERIS-MORA, E et AMAHJOUR, F, 2001. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. In : Cement and Concrete Research [en ligne]. 2001. Vol. 31, n° 1, p. 41-49. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-42PD5K8-7/2/fba52dbed379cfc133676504ac8e96db.

POLL-LEGRÁ, 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.

POLL-LEGRÁ, Lisandra, ALMENARES-REYES, Roger S., ROMERO-RAMÍREZ, Yosbel, ALUJAS-DÍAZ, Adrián, LEYVA-RODRÍGUEZ, Carlos A. et MARTIRENA-HERNÁNDEZ, José F., 2016. Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta Moa, Cuba. In : Minería y Geología. 2016. Vol. 32, n° 1, p. 15-27.

PONS, José et LEYVA, Carlos, 1996. Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. In : Minería y Geología. 1996. Vol. 13, n° 3, p. 93-97.

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.

QUINTANA, C. E, 2005. Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos. Tesis Doctoral. Córdoba, Argentina : Universidad Nacional de Córdoba.

RAMEZANIANPOUR, A.M. et HOOTON, R.D., 2014. A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs. In : Cement and Concrete Composites [en ligne]. 2014. Vol. 51, p. 1–13. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2014.03.006. Disponible à l'adresse :

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514000523.

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.

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.

SAID-MANSOUR, Mohamed, KADRI, El-Hadj, KENAI, Said, GHRICI, Mohamed et BENNACEUR, Rachid, 2011. Influence of calcined kaolin on mortar properties. In : Construction and Building Materials [en ligne]. mai 2011. Vol. 25, n° 5, p. 2275-2282. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810005453.

SAN NICOLAS, R., CYR, M. et ESCADEILLAS, G., 2014. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. In : Construction and Building Materials. 2014. Vol. 55, p. 313-322. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.063.

SCHNEIDER, M, ROMER, M, TSCHUDIN, M et BOLIO, H, 2011. Sustainable cement production — present and future. In : Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41, n° 7, p. 642-650. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.03.019.

SCRIVENER, Karen L, 2014. Options for the future of cement. In : The Indian Concrete Journal. 2014. Vol. 88, n° 7, p. 11-21.

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.

SNELLINGS, Ruben, 2011. Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites. Tesis Doctoral. Heverlee, Bélgica : Katholieke Universiteit Leuven.

SNELLINGS, Ruben, MERTENS, Gilles et ELSEN, Jan, 2012. Supplementary cementitious materials. In : Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2012. Vol. 74, n° 1, p. 211-278.

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.

TAYLOR, H., 1997. Cement Chemistry. 2nd. London, UK : Thomas Telford Publishing.

TAYLOR, Harold F W, 1997. Cement Chemistry. S.l. : Thomas Telford.

TEKLAY, Abraham, YIN, Chungen, ROSENDAHL, Lasse et BØJER, Martin, 2014. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. In : Cement and Concrete Research. juillet 2014. Vol. 61, p. 11-19. DOI 10.1016/j.cemconres.2014.04.002.

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.

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.

VANDERWERF, Pieter, 2012. Cement for severe environments new cement chemistry creates concrete that withstandschemical attack and high temperatures. 2012. S.l. : s.n.

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.

VELDE, Bruce B et MEUNIER, Alain, 2008. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. 1st. S.l. : Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-642-09483-5.

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/.

ZHANG, Ya Mei, SUN, Wei et YAN, Han Dong, 2000. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. In : Cement and Concrete Composites [en ligne]. 2000. Vol. 22, n° 6, p. 445-452. Disponible à l'adresse : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946500000445.