ISMM

Instituto Superior Minero Metalúrgico

Dr. Antonio Núñez Jiménez

FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECÁNICA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA-QUÍMICA

Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la obtención de materiales cementicios suplementarios

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

MOA, 2017

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

Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la obtención de materiales cementicios suplementarios

Tesis en opción al título de ingeniero en metalurgia y materiales

Autor: Rosalia Rodriguez Paneque **Firma_____**

Tutores: MSc. Ing. Roger Samuel Almenares Reyes **Firma_____**

MSc. Ing. Lisandra Poll Legrá **Firma_____**

Moa, 2017

DEDICATORIA

A mi hijo Maikol Daniel Arguelles Rodríguez por ser mi razón de ser, a mis padres Rosa Dalia Paneque Riñak y Julio Roberto Rodríguez Molina por su educación, amor y comprensión; además por siempre creer en mí.

A mis hermanos Julio Cesar Rodríguez Paneque y Maite Rodríguez Díaz por su apoyo en todo momento.

A todas mi familia e general y a los que creyeron y confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

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

- *Especial agradecimiento a mis padres Rosa Dalia Paneque Riñak y Julio Roberto Rodríguez Molina por sus esfuerzos y apoyo en todo momento y por estar presente en los buenos y malos momentos.*
- *A a mis hermanos Julio Cesar Rodríguez Paneque y Maite Rodríguez Díaz por su apoyo en todo momento.*
- *A mis tutores el MSc.Lisandra Poll Legrá, MSc. Roger Samuel Almenares Reyes por transmitirme sus conocimientos.*
- *A a mis cmpañero de aula por compartir cinco años de experiencias en especial a Anabell Rodríguez, Yuliet Ramos y Ernesto Martínez.*
- *Agradezco a la Revolución Cubana, y a su líder indiscutible Fidel Castro Ruz por darme la oportunidad de formarme como un profesional competente.*
- *Al claustro de profesores del Departamento de Metalurgia – Química del ISMM por su entrega y dedicación en cada una de las materias impartidas en el transcurso de todos estos años.*
- *Mis más profundos agradecimientos a todas esas personas que de una forma u otra permitieron que esto fuera posible.*

A Todos, MUCHAS GRACIAS.

PENSAMIENTO

Para investigar la verdad es preciso dudar, en cuanto sea posible, de todas las cosas, una vez en la vida".

René Descartes

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el carácter puzolánico de los productos de calcinación de arcillas de la región de Moa para su posible utilización como material cementicio suplementario. Se caracterizó desde el punto de vista químico y mineralógico mediante Espectrometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico. La arcilla fue activada a las temperaturas de 750 y 850 ºC, durante una hora. La reactividad puzolánica se determinó 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, aluminio y hierro, los cuales están asociados a las fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, halloysita, hematita, gibbsita y cuarzo). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico, al obtenerse para ambos casos un índice actividad de resistencia superior a 75 %. Los valores superiores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 850 ºC. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso de la región de Moa presenta potencialidades para ser utilizado en la industria de la construcción como material cementicio suplementario.

ABSTRACT

In the present work the pozzolanic character of the calcination products of clays of the region of Moa was evaluated for its possible use as supplementary cementitious material. It was characterized from the chemical and mineralogical point of view by Atomic Absorption Spectrometry, X-ray Diffraction, Thermogravimetric Analysis. Clay was activated at temperatures of 750 °C and 850 °C for one hour. The pozzolanic reactivity was determined from the assessment of the strength activity index in Portland cement-calcined clay systems. The main chemical components identified were silicon dioxide, aluminum and iron, which are associated with the mineral phases present in the clay material (kaolinite, halloysite, hematite, gibbsite and quartz). The calcined clays under the different calcination temperatures behave as pozzolanic material, with a strength activity index of more than 75% being obtained for both cases. The highest values were obtained at the calcination temperature of 850 ° C. From the analysis carried out, it is concluded that the clay material of the Moa region has the potential to be used in the construction industry as supplementary cementitious material.

ÍNDICE **Pág.**

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL 5

1.1 Tendencias actuales en la producción de cemento Portland 5

1.2 Materiales cementicios suplementarios. Generalidades 7

1.2.1 Principales tipos de puzolanas 8

1.3 Arcillas. Características, clasificación y origen 11

1.3.1 Las arcillas calcinadas como MCS 14

1.3.2 Activación térmica 16

Conclusiones parciales 18

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS 20

2.1 Localización del depósito 20

2.2 Toma y selección de la muestra de arcilla 21

2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural 22

2.4 Metodología para la elaboración de los morteros 23

2.5 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica 27

2.5.1 Ensayo para determinar la resistencia a la compresión 27

2.6 Determinación de la actividad puzolánica 28

Conclusiones parciales 28

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS 30

3.1 Caracterización litológica del afloramiento 30

3.2 Composición química y mineralógica 30

3.3 Caracterización físico - mecánica en morteros 32

3.4 Análisis de los requisitos químicos y físicos para ser empleados como aditivo puzolánico 33

3.5 Perspectivas de activación de las arcillas de la región de Cayo Guam 34

Conclusiones parciales 36

CONCLUSIONES 37

RECOMENDACIONES 38

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 39

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la fabricación de cemento implica un alto consumo energético y grandes emisiones de gases de efecto de invernadero, lo que lo convierte en un material costoso y contaminante. Se calcula que entre 0,65 – 0,90 toneladas de CO_2 son emitidas por cada tonelada de cemento fabricado (Gartner, 2004 ; Habert et al., 2010 ; Damtoft et al., 2008), lo que hace responsable a esta industria de alrededor de 8 % de las emisiones globales (WBCD - CSI, 2012 ; Flatt et al., 2012 ; Müller, Harnisch, 2008). Para el 2050 se espera que la demanda de cemento supere las 5 mil millones de toneladas (John, 2002 ; Taylor et al., 2006 ; Olivier et al., 2012), lo cual puede contribuir a un incremento de más del 3 % de las emisiones globales de CO_2 con respecto a los valores reportados en 2016. Por otra parte, la producción de cemento es una industria energéticamente intensiva en la cual la energía representa entre el 20 – 40 % de los costos de producción totales, ello representa alrededor del 6 % de la energía total en el sector industrial (CSI, 2010 ; Taylor et al., 2006).

Ante las preocupaciones existentes con respecto al cambio climático, diversas instituciones reconocen la necesidad de implementar políticas que contribuyan a mitigar el impacto ambiental y crear un modelo sostenible para la producción de cemento. Las acciones estratégicas para mitigar el impacto generado por la producción de cemento está sustentada en cuatro líneas de trabajo fundamentales (WBCSD/IEA, 2009 ; WBCSD, 2015 ; Scrivener, 2014): (1) la mejora en la eficiencia de los procesos, (2) el uso de fuentes alternativas de combustibles, (3) la captura y almacenaje de CO_2 y (4) la reducción del factor de clínquer mediante el empleo de materiales cementicios suplementarios.

Dentro de las alternativas de mayor perspectivas se encuentra la disminución del contenido de clínquer mediante el uso de materiales cementicios suplementarios (Sabir et al., 2001 ; Yang et al., 2015 ; Gartner, Hirao, 2015). De esta manera, el uso de subproductos industriales tales como escoria,

cenizas volantes y humo de la sílice aumenta alrededor del mundo. Sin embargo en muchos países, como hay poca disponibilidad de estos subproductos (Scrivener, 2014).

Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por su amplia disponibilidad pues son minerales ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas con una temperatura de activación de (550 a 900 °C) inferior a la temperatura de clinquerización (1450 °C), lo que implica un menor consumo de energía con la consecuente disminución en la emisión de CO_2. Además, uno de los productos de reacción en la activación de las arcillas es H_2O y no CO_2 como en el caso del clínquer (Sabir et al., 2001 ; Siddique, Klaus, 2009).

Ante esta situación, las acciones a tomar para la reducción de las emisiones causadas por la industria del cemento deben ser consideradas desde un enfoque regional, atendiendo a las características geopolíticas y tecnológicas de cada país, organización o fábrica (Vizcaíno, 2014). Es por ello, que ante la necesidad de nuestro país de potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a desplegar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, que permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo asequible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de fuentes de materiales localmente disponibles (Alujas, 2010 ; Vizcaíno, 2014).

De acuerdo con estudios precedentes, los materiales arcillosos presentes en las cortezas de intemperismo no ferroniquelíferas de la región de Moa, han sido recomendados como materia prima de productos refractarios y de ladrillos cerámicos para la construcción (Pons, Leyva, 1996 ; Pons et al., 1997 ; Njila, Díaz, Orozco, et al., 2010 ; Njila, Díaz, Proenza, et al., 2010 ; Njila, Díaz-Martínez, 2016) (Pons y Leyva 1996; Pons et al. 1997; Njila et al. 2010a; b;

Njila & Díaz-Martínez 2016). Sin embargo sus potencialidades pueden también incluir su utilización como MCS (Almenares-Reyes et al., 2016).

Es por ello que investigaciones recientes muestran la posibilidad de empleo del material arcilloso existente en el depósito ferroniquelífero La Delta, Cayo Guam como sustituto parcial del cemento (Poll-Legrá et al., 2016 ; Almenares-Reyes et al., 2016), lo cual ha abierto el camino para el desarrollo de investigaciones con vistas a evaluar otros depósitos arcillosos de la región con posibilidades de ser empleados como MCS en el desarrollo futuro de la infraestructura socio-económica de la región.

Estimando la disponibilidad de esta materia prima arcillosa en la región y la posibilidad de utilizarlas como materiales cementicio suplementario, se plantea la siguiente **situación problémica**: Necesidad de conocer la reactividad puzolánica de arcillas de la región de Moa para proponerla como posible material cementicio suplementario.

Como **problema de la investigación** se plantea: El insuficiente conocimiento de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas de la región de Moa limita su utilización como material cementicio suplementario.

El **objeto de de estudio lo constituyen** las arcillas de la región de Moa, y el **objetivo general** es evaluar el carácter puzolánico de los productos de calcinación de arcillas de la región de Moa para su posible utilización como material cementicio suplementario.

Para lo cual, se parte de la siguiente **hipótesis**: Si se evalúa la reactividad puzolánica de arcillas de la región de Moa al ser activadas térmicamente, es posible valorar su empleo como material cementicio suplementario.

Como **objetivos específicos** establecen:

- Caracterizar desde el punto de vista químico y mineralógico las arcillas en su estado natural.
- Determinar el índice de actividad de resistencia en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada.

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

- Búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con los materiales puzolánicos y la activación térmica de las arcillas calcinas para su empleo como puzolanas.
- Selección y preparación de la muestra.
- Caracterización química y mineralógica de la materia prima original.
- Activación térmica de las arcillas a 750 y 850 °C.
- Determinación del índice de actividad de resistencia de los productos obtenidos bajo diferentes temperaturas de calcinación.
- Análisis de las perspectivas de utilización de las arcillas calcinadas como fuente de materiales cementicios suplementarios.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En este capítulo se realiza un análisis sobre los aspectos que se encuentran relacionados con los temas debatidos en la bibliografía consultada, sobre las generalidades del cemento Portland, los materiales puzolánicos y su activación térmica, con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del presente trabajo.

1.1 Tendencias actuales en la producción de cemento Portland

El cemento Portland (CP), resultado indiscutible del ingenio humano, es hoy día uno de los materiales de construcción más empleados a escala global y se prevé que permanezca así durante los próximos 50 años (Lothenbach et al., 2011). Su uso universal en prácticamente todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, que han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería (Martirena, 2004).

Este es el principal constituyente del hormigón, sustancia más consumida a nivel mundial después del agua (OECD/IEA, 2015). Todo ello se debe a que la sociedad requiere una infraestructura que se encuentre a la altura de las necesidades debido al aumento de la población mundial y el desarrollo de las llamadas economías emergentes. Aunque se le reconoce por haber sido uno de los elementos que más ha contribuido al desarrollo de la humanidad y hoy se le asocia con el nivel de desarrollo de un país, su proceso productivo se basa en la explotación de recursos no renovables (materias primas y combustibles) lo cual lo convierten en uno de los principales responsables de la degradación del medio ambiente del planeta(Aitcin, 2000)(Hendriks, 1998)(Vanderley, 2002), al punto de que llegase a ser el responsable de

aproximadamente el 7% de emisiones de CO_2 a la atmósfera (Macphee D. E., 2010).

La producción de cemento a nivel mundial crece de manera sorprendente. Esta alcanzó cerca de los 4 mil millones de toneladas en el 2016 (USGS, 2016) y se pronostica que para el 2050 la producción de este supere los 5 mil millones de toneladas (WBCSD/IEA, 2009) como se aprecia en la figura 1.1.

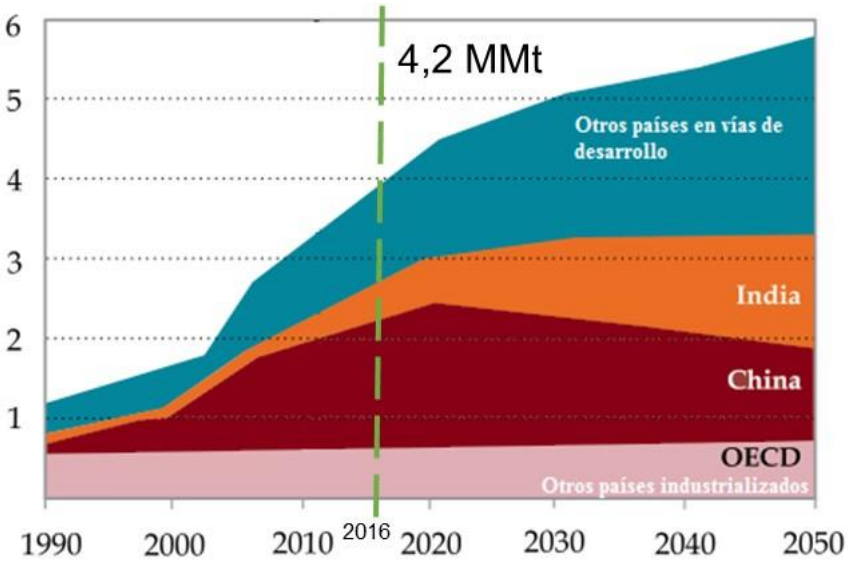


Figura 1.1 Aumento proyectado en la producción de cemento hasta el año 2050. Modificado a partir de Scrivener (Scrivener, 2014)

El incremento de la producción traerá consigo el incremento de las emisiones de CO_2 respecto a los valores actuales de producción, lo cual constituye uno de varios factores que han llevado a desarrollar estrategias para disminuir el negativo impacto medioambiental, las cuales ya son aplicadas por la industria y su potencial futuro ha sido evaluado en detalle por la IEA (*Internacional Energy Agency*) para el estudio de la *Cement Sustainability Initiative* (CSI) de la *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD), del cual se adapta la figura 1.2. Hoy día las tres estrategias más importantes la constituyen (Scrivener, 2014)

- Mejorar la eficiencia energética
- Sustituir el clínquer por materiales alternativos o por MCS. Estos incluyen cenizas volantes, escorias, y puzolanas naturales
- Uso de biocombustibles y otros combustibles alternativos

1.2 Materiales cementicios suplementarios. Generalidades

Los materiales cementicios suplementarios se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminosos que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes (ASTM, 2008).

En la actualidad, la mayor parte del volumen de materiales cementicios suplementarios empleados a escala global en la substitución del clínquer lo constituyen subproductos del sector industrial como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio) (Alujas, 2010).

Existen abundantes reservas de materiales puzolánicos que permanecen prácticamente inexplotadas, como se muestra en la figura 1.1.

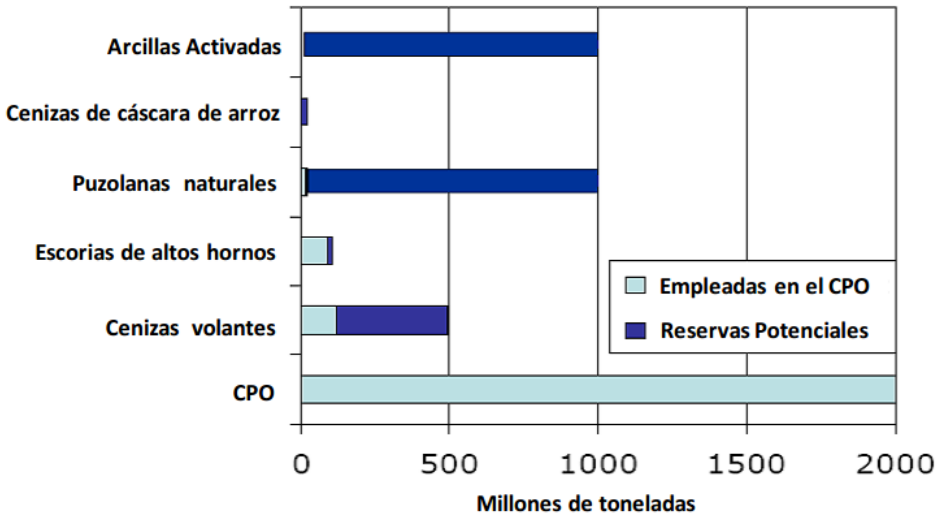


Figura 1.2 Reservas de materiales puzolánicos para la sustitución parcial del Cemento Portland. Fuente: (Alujas, 2012)

1.2.1 Principales tipos de puzolanas

Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que necesitan tratamientos térmicos, con el objeto de aumentar su reactividad.

Puzolanas naturales:provienen principalmente de materiales rocosos como las cenizas volcánicas, tufos o tobas volcánicas, piedra pómez, escorias y obsidiana, tierras de diatomeas (diatomitas), donde predomina la sílice amorfa, es decir, vidrio volcánico producido por enfriamiento brusco de la lava. Por ejemplo las cenizas volcánicas, rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea por la precipitación de la sílice de una solución o de los residuos de organismos de lo cual son ejemplos las tierras de diatomeas, o las arcillas calcinadas por vía natural a partir de calor o de un flujo de lava.

Puzolanas artificiales: Sus fuentes principales son los subproductos industriales y materiales tratadostérmicamente, ejemplo: cenizas provenientes de la combustión de carbones, bitúmenes e hidrocarburos, en centrales térmicas, eléctricas; cenizas producidas por la quema de materia orgánica ejemplo: cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar; y arcillas activadas térmicamente, las denominadas microsílice (o el anglicismo “silica fume”). Lascualidades puzolánicas de estos materiales se encuentran en la porción amorfa o vítrea y también en los minerales alterados o fase de descomposición.

De todas las puzolanas artificiales las más utilizadas y estudiadas a nivel mundial son las cenizas volantes. Se obtienen como un subproducto de centrales termoeléctricas que utilizan carbón pulverizado como combustible. Estas cenizas se caracterizan por ser un polvo muy fino constituido esencialmente de partículas esféricas. La Norma ASTM C 618 define dos clases de cenizas volantes: Clase F, que se obtienen por la calcinación de carbón antracítico o bituminoso y son cenizas que poseen propiedades puzolánicas; y la Clase C, que se obtienen de la calcinación de carbón sub - bituminoso o lignito, esta clase de cenizas, además de tener propiedades puzolánicas, también tienen propiedades cementicias.

Puzolanas mixtas o intermedias: Son aquellas puzolanas que, naturales por su origen, se someten a un tratamiento térmico con el objetivo de cambiar sus propiedades para aumentar su reactividad química. Dentro de éstos se incluyen las zeolitas, suelos, rocas, cascarilla de arroz y las arcillas, un representante típico de éstas últimas es el polvo de ladrillo, obtenido como producto de desecho de la industria de la cerámica roja.

La mayor parte de los materiales puzolánicos empleados lo constituyen las puzolanas de origen artificial: subproductos del sector industrial como las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica), las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), y el humo de sílice (subproducto de la producción de silicio y ferrosilicio). Pero existe un grupo poco explotado, el cual posee abundantes reservas, como es el caso de las puzolanas naturales y las arcillas activadas térmicamente.

1.2.2 Evaluación de la reactividad puzolánica

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

$$Ca(OH)_2(s) + SiO_2(s) + H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O(s) \qquad \text{(I)}$$

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

La composición de los ($CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$) formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los ($CaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$) formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja.

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

- La actividad puzolánica es mayor cuando el contenido de óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) o el contenido de material activo es alto.
- Una puzolana para ser químicamente activa, debe tener una estructura amorfa.
- Las partículas puzolánicas deben ser suficientemente finas para reaccionar con el hidróxido de calcio.

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

Las puzolanas reaccionan con los productos de reacción del cemento Portland, específicamente con la portlandita para producir compuestos insolubles que contribuyen a la resistencia y durabilidad de los hormigones. Además de que la función como material aglomerante es su principal acción, estas acarrean otros efectos:

Positivos

- Aumento de su estabilidad química y por tanto aporta una mayor durabilidad al cemento y el hormigón.
- Disminuye la liberación del calor de hidratación confiriendo menor permeabilidad en los hormigones, que los hace idóneos para la construcción de presas y obras que necesiten grandes masas de este material.
- Minimiza la expansión volumétrica durante el fraguado; lo que elimina o reduce las grietas y con ello aumenta la resistencia mecánica de la estructura a las cargas.
- Mejora la manejabilidad de la mezcla de hormigón, con menor tendencia a la segregación de sus componentes.
- Menor costo de producción (ahorro de combustible al disminuir el consumo de clínquer).

- Mayor homogeneidad del hormigón.
- Reduce la presencia de cal libre, porque proporciona los elementos necesarios para completar la reacción química de formación de las fases cristalinas principales que acompañan al cemento. La cal libre presente en el clínquer afecta la resistencia química del cemento y del hormigón, exponiéndolo al “lavado químico” que produce la lluvia y la humedad atmosférica.

Negativos

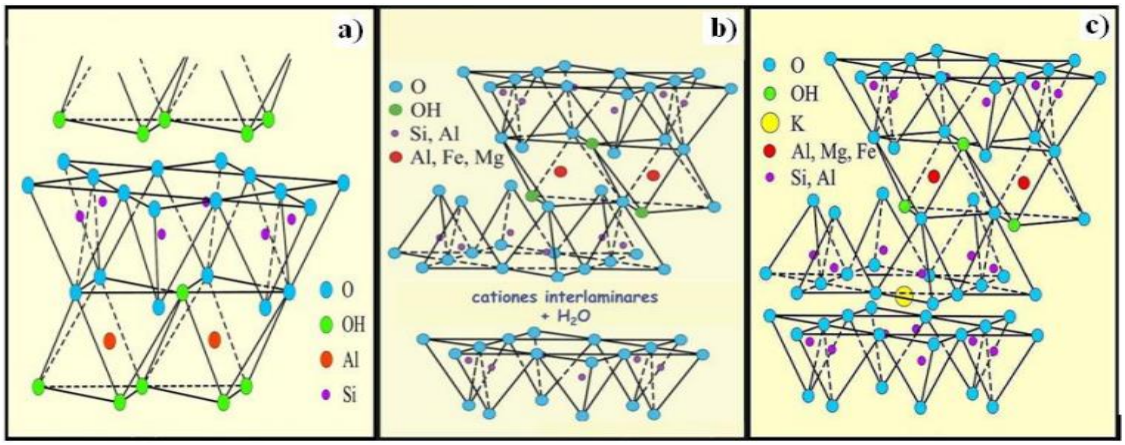
- Necesidad de una mayor cantidad de agua de mezclado para una consistencia dada.
- Menores resistencia a la compresión en edades cortas, pero mayores a partir de los 28 días de fraguado.
- En ocasiones provoca una mayor retracción al secado.

1.3 Arcillas. Características, clasificación y origen

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 ajustarse a los objetivos de la investigación, se define como mineral arcilloso a aquellas especies de filosilicatos hidratados de grano fino, forman parte de los suelos y rocas, los cuales confieren plasticidad a la arcilla y se endurecen al ser secados o calcinados. 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 arcillosos son el producto de la meteorización sobre minerales primariamente ígneos como los feldespatos o formados durante la alteración diagenética a bajas temperaturas. En dependencia de las condiciones de intemperismo y de la composición química de la roca original, varios minerales arcillosos son favorecidos en su formación. Dentro de ellos, los más comunes

son la caolinita, las esmectitas (montmorillonita), illita, clorita y palygorskita-sepiolita. Las illitas y las cloritas son formadas predominantes en climas fríos o templados, las esmectitas en climas mediterráneos y zonas tropicales con diferencias entre las estaciones, mientras que la formación de caolinita es más común bajo condiciones húmedas tropicales y ecuatoriales.
En la siguiente figura se puede apreciar la estructura de las principales fases arcillosas (Shi, 2001):



a) Caolinita b) Montmorillonita c) Illita
Figura 1.3 Estructura de las principales fases arcillosas

Las arcillas están ampliamente distribuidas como constituyente esencial de los suelos y sedimentos, debido a que son mayoritariamente los productos finales de los distintos procesos de degradación de los aluminosilicatos formados a mayores presiones y temperaturas y que constituyen más del 70% de la corteza terrestre. Cuando están presentes en gran cantidad se presentan bajo la forma de rocas arcillosas. En este trabajo se empleará la definición de roca desde el punto de vista mineralógico, o sea, como la asociación natural de varias fases minerales. Por tanto, se entienden como rocas arcillosas aquellas asociaciones de minerales donde los pertenecientes al grupo de las arcillas constituyen la fracción dominante. La roca arcillosa puede a su vez subdividirse en la fracción arcillosa, que contiene a las fases minerales que responden a las características estructurales de las arcillas, y la fracción no arcillosa, constituida generalmente por minerales con una composición química similar a la de las arcillas, pero con una estructura cristalina diferente (Brown, 1961).

La presencia de rocas arcillosas donde predomine un solo tipo de fase mineral arcillosa es poco frecuente, y solo se da para orígenes muy específicos del

yacimiento, como los de tipo hidrotérmico. 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 (Drits, 2003).

Cada partícula de arcilla está formada por varias capas compuestas fundamentalmente por láminas alternas de $Si_2O_5^{2-}$ tetraédricas con láminas octaédricas de $Al_2(OH)_4^{2+}$. Es común encontrar sustituciones isomórficas de la alúmina por Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} y Mn^{2+}. Si el catión es trivalente, la coordinación se torna di-octaédrica y es el caso de la gibsita; en cambio, si el catión es divalente, como en el caso del magnesio, las coordinaciones son tri-octaédricas (Fernández, 2009).

De acuerdo con la manera en que en 2 o 3 capas de los filosilicatos que conforman su estructura interna se agrupan y mantienen enlazados, las arcillas son divididas en dos grupos principales como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1 Minerales arcillosos más comunes. Fuente: (Fernández, 2009)

Grupo	Distribución de los filosilicatos	Principales minerales arcillosos que integran el grupo
1:1	Sílice-alúmina	Caolinita
2:1	Sílice-alúmina-sílice	Montmorillonita, Illita

Los materiales arcillosos son productos que tienen una gran distribución superficial en la corteza terrestre y 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 tanto química como físicamente a las rocas y minerales formadores de ellas, transformándose así en otros productos, entre ellos los minerales y rocas arcillosas (Gorchakov, 1984). De manera particular, 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).

Para el estudio de las arcillas, es necesario enmarcarlas de acuerdo a 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 referencias consultadas (Galán, 2006 ; Kužvart, 1977 ; Velde, Meunier, 2008 ; Hillier, 1995), las características que distinguen estos tipos de yacimientos son los siguientes:

- Sedimentario (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 Si.
- Hidrotermales: Está estrechamente relacionado con los principios de formación de los yacimientos primarios y se asocian a las lavas y tobas andesítica alterada 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).

1.3.1 Las arcillas calcinadas como MCS

Las investigaciones enfocadas al empleo de las arcillas calcinadas como materiales cementicios suplementarios parten del estudio de rocas arcillosas

con alto grado de pureza donde existe un predominio de la fase arcillosa, que determina el desarrollo del carácter puzolánico por activación térmica. Los minerales arcillosos de la familia de las caolinitas se presentan en abundancia en las zonas tropicales, donde su formación es favorecida por las condiciones ambientales de altas temperaturas y abundante humedad, en comparación con la formación de otros tipos de minerales arcillosos, como las illitas y las esmectitas, que predominan en climas más secos y fríos (Deer et al., 1992). Sin embargo, el comportamiento de los depósitos arcillosos con fracción arcillosa multicomponente es mucho más abundantes y con menor interés comercial, es todavía poco comprendido y estudiado (Habert et al., 2009).

El metacaolín (MK) es el resultado de la activación térmica de arcillas caoliníticas de alta pureza, es el material puzolánico más estudiado y el único que existe en el mercado como un producto comercial. Independientemente de las reconocidas buenas prestaciones del MK, este es aún un producto relativamente caro, con un precio en el mercado internacional que puede oscilar entre un 49 % y un 70 % del precio del CP (Alujas, 2010). A diferencia de otros materiales cementicios suplementarios, como las cenizas volantes, el humo de sílice y las escorias de altos hornos, el MK no es el subproducto de un proceso industrial, sino que es manufacturado con propósitos específicos mediante la calcinación de arcillas con un contenido de caolinita superior al 70 %, a temperaturas controladas (Sabir et al., 2001).

La activación de otras arcillas distintas de las caolinitas es un campo de investigación interesante y puede tener importantes aplicaciones industriales, expandiendo las reservas potenciales de materiales arcillosos capaces de desarrollar actividad puzolánica una vez calcinados bajo condiciones específicas (Habert et al., 2009).

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

En estudios recientes se ha reportado las potencialidades del uso de minerales arcillosos con contenidos de caolinita de hasta un 40 %, en la obtención de un material reactivo con un comportamiento similar al MK comercial, que permite sustituciones de hasta un 30 % de cemento en el aglomerante, sin comprometer sus propiedades mecánicas y su durabilidad (Fernández, 2009 ; Alujas, 2010 ; Castillo, 2010). Comúnmente, estos depósitos de arcillas caoliníticas contienen una mezcla de diferentes minerales arcillosos y una gran cantidad de impurezas de minerales no arcillosos (Velde, 2013 ; Bergaya, Lagaly, 2006 ; Habert et al., 2009 ; Tironi et al., 2012). La presencia de impurezas de tipo no arcilloso y de otros minerales arcillosos hace más complejo determinar el efecto de la composición química y mineralógica sobre la reactividad puzolánica.

Las abundancia de las arcillas con relativamente bajos contenidos de caolinita (>40 %) y presencia de cantidades relativamente altas de impurezas de otros minerales arcillosos y no arcillosos que limitan su uso industrial y la demostrada reactividad puzolánica de sus productos de calcinación, hace a este tipo de materia prima una fuente importante para su estudio y explotación como MCS. Dentro de las estrategias para suplir el esperado crecimiento de la demanda de cemento en nuestro país, se reconoce la importancia de analizar el potencial empleo de las arcillas localmente disponibles como materiales puzolánicos, especialmente de las arcillas caoliníticas.

1.3.2 Activación térmica

En su estado natural las arcillas caoliníticas no pueden ser empleadas como puzolanas debido a que su estructura cristalina estable impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica (Shi, 2001). La estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material cementicio, mientras que la alta capacidad de adsorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas, afectando las propiedades tecnológicas del hormigón. Por lo tanto, las arcillas deben

modificarse estructuralmente para ser empleadas como materiales puzolánicos (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 calcinación de las arcillas se produce de la siguiente forma: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 250°C donde ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación). Entre los 400 °C y los 850 °C ocurre la remoción de los OH^- estructurales (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química (Heller - Kallai, 2006). 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 de la estructura las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación. Cuando la temperatura se acerca a los 900 ºC, se produce una drástica caída en la superficie específica, que se refleja en una disminución de la actividad puzolánica (Alujas, 2010 ; Fernández, 2009).

Para fases con un bajo grado de orden estructural la reactividad puzolánica se alcanza más rápido y a menores temperaturas que para fases minerales del mismo tipo, pero con un alto grado de orden en su estructura (He et al., 1995 ; Samet et al., 2007). Independientemente del tipo de mineral arcilloso, se ha observado que alrededor de los 950 °C toma lugar la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas. 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 (He et al., 1995). La temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la desoxhidrilación y el inicio de la recristalización. El comportamiento térmico de los minerales arcillosos más comunes se presenta en la figura 1.4.

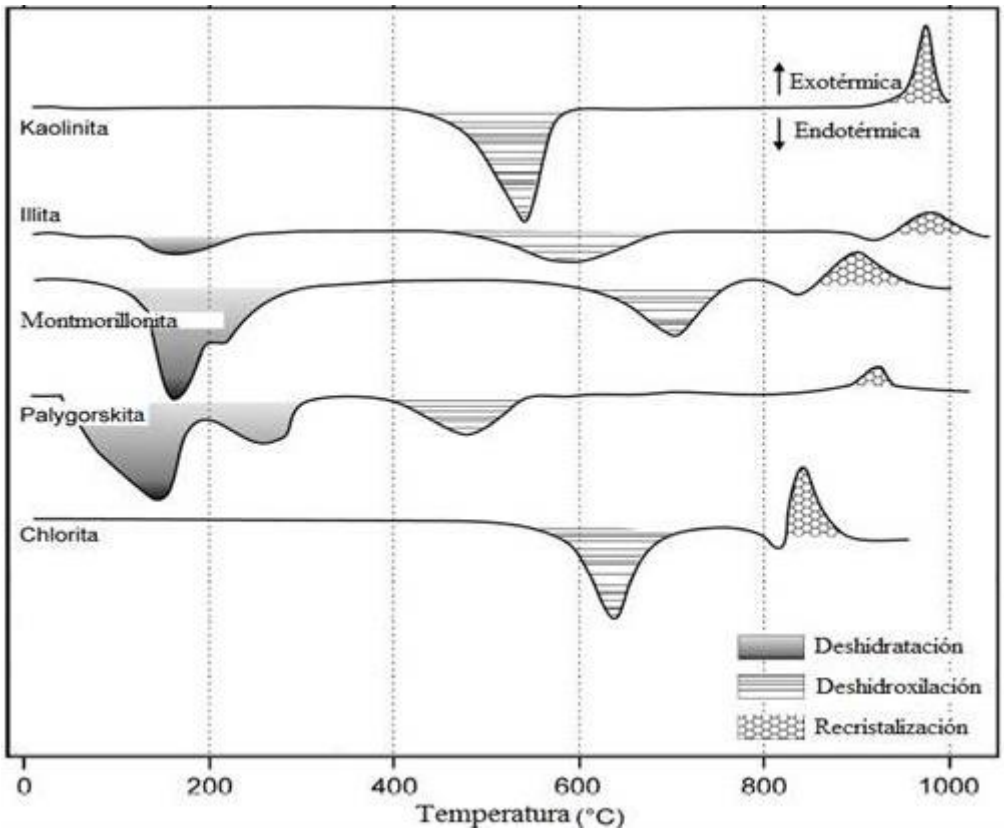


Figura 1.4 Comportamiento térmico de los minerales arcillosos. Fuente: (Snellings, 2010)

Conclusiones parciales

- La reducción del factor de clínquer por materiales puzolánicos, constituye una de las vías a desarrollar a corto y mediano plazo para mitigar el impacto ambiental de producción de cemento.

- Debido a sus particulares características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica y a su amplia disponibilidad, los minerales arcillosos constituyen una atractiva alternativa como fuente de materiales puzolánicos, principalmente las arcillas de bajo contenido de minerales caoliníticos.

- El empleo de los productos de calcinación de arcillas multicomponentes con bajos contenidos de caolinita es la alternativa de mayor perspectiva para la producción de materiales puzolánicos en nuestro país, dado que no se cuenta con grandes reservas de caolinitas de alta pureza en el territorio nacional.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

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

2.1 Localización del depósito

El depósito está ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, específicamente en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km al SW de la de la carretera Moa - Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo. Posee más de 10 000 m^2 de extensión y una potencia promedio de 15 m. La génesis del yacimiento está determinada por la alteración de los feldespatos producto de la meteorización de los gabroides (Njila, Díaz, Orozco, et al., 2010 ; Njila, Díaz-Martínez, 2016). Se considera un depósito residual que es el tipo genético también de las lateritas niquelíferas que está a su alrededor; pero se diferencia de esta en la roca madre. En la zona aledaña se localizan otros afloramientos con características similares. La mineralogía del depósito está constituida fundamentalmente por arcillas caoliníticas, gibsita y óxidos de hierro, aunque se reporta también la presencia de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas (Fadel, 2005). El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades. En la base del depósito afloran gabros muy meteorizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso - arcillosos Hacia la parte superior existe una transición gradual a materiales similares a los de la base del corte, formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro. Se pueden diferenciar sectores de color blanco - amarillento, amarillo - pardo y blanco – rosáceo, abigarrado y blanco –

grisáceo (Fadel, 2005). En las cercanías de este depósito, se encuentran otros tres de potentes capas y de gran extensión con características similares. Estas cortezas aluminosas han sido recomendadas como materia prima de productos refractarios y de ladrillos cerámicos para la construcción (Pons, Leyva, 1996 ; Pons et al., 1997 ; Njila, Díaz, Orozco, et al., 2010 ; Njila, Díaz, Proenza, et al., 2010 ; Njila, Díaz-Martínez, 2016). Sin embargo, en la actualidad no son empleadas en ninguna de estas industrias. Por otra parte, teniendo en cuenta que Moa es un municipio de gran desarrollo industrial y que actualmente se encuentra dentro de los programas de desarrollo integral priorizados por el país, las potencialidades de estas arcillas como fuente de material cementicio suplementario puede ir más allá de los usos y aplicaciones señaladas.

2.2 Toma y selección de la muestra de arcilla

La existencia de un movimiento de tierra antiguo en esa área permitió facilitar la selección de la muestra y su representatividad, al dejar expuesta la materia prima en grandes taludes artificiales. Se abarcó toda la regularidad de la mineralización y coloración, separando el mineral laterítico arrastrado por el agua, el cual cubre superficialmente parte del material arcilloso. La selección de la materia prima se realizó escogiendo un corte del afloramiento que se presenta en la figura 2.1. La muestra se tomó por el método de surcos continuos. Los puntos fueron realizados cada 20 m, a todo lo largo del afloramiento y profundidad de la capa arcillosa. Las muestras colectadas de 3 surcos arrojaron aproximadamente 30 kg de material, las cuales fueron mezcladas para constituir una muestra homogénea compósito. Esta muestra se trasladó hasta el laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para ser preparada para los ensayos.

Figura 2.1. Fotografía del corte de la fracción arcillosa

2.3 Técnicas empleadas en la caracterización de la arcilla natural

La caracterización de las materias primas se realizó en el Laboratorio de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil y con la colaboración del Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel y la empresa Comandante Pedro Sotto Alba. La 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 determinar el contenido de caolinita se realizó el Análisis Termogravimétrico (TG), para lo cual se utilizó un instrumento equipado com termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu -

DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 950 °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).

Las determinaciones de la composición química cualitativa superficial mediante Microscopia electrónica de barrido, fueron realizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS), modelo Quanta 200 FEI, con detector de electrones retrodispersados (EDS), voltaje de trabajo 200 V a 30 kV, corriente >100 nA, resolución de 1,6 nm a 30 kV en alto vacío. La composición química cuantitativa fue determinada por Espectrometría de Absorción Atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNYCAM con 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

En la investigación las materias primas empleadas para la confección de los morteros son: arcilla calcinada, arena sílice, cemento Portland P-35 y agua. La arcilla se preparó según el procedimiento exigido por la norma cubana NC-TS 527(NC TS 527, 2013) para que pudieran ser empleadas en la elaboración de los morteros y posteriormente realizarles los ensayos según muestra la figura 2.2.

Una vez que la arcilla fue tomada del afloramiento y traslada al laboratorio de beneficio del ISMMM la arcilla 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 rango temperatura de 0 a 115 ^oC con el objetivo de eliminar el agua externa que contenía la muestra.

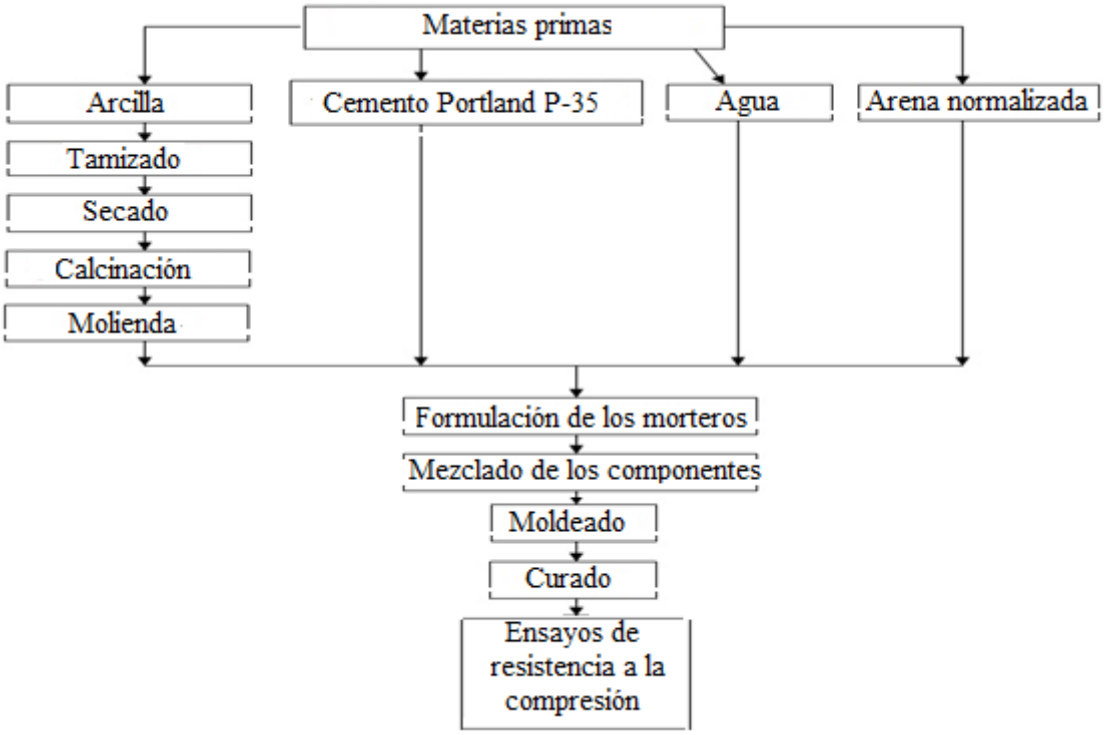


Figura 2.2 Esquema de preparación de morteros

Figura 2.3 Estufa SAMMER.

La arcilla seca fue sometida a un proceso de tratamiento térmico para ser activadas, las temperaturas de calcinación fueron 750 y 850 ºC. La operación se efectuó en un horno eléctrico de fabricación española, maca J.P Selecta, que se muestra en la figura 2.4; el mismo cuenta con un rango de calentamiento de 0 a 1000 ºC.

Figura 2.4 Horno eléctrico J.P Selecta 2000

La arcilla calcinada fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partículas similar a la granulometría que presenta el cemento Portland P-35, material aglomerante de referencia empleado en la investigación con 90 % de partículas cernidas por el tamiz 90 μm. Para ello se empleó el molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud que se encuentra en el laboratorio de beneficio del ISMMM que se muestra en la figura 2.5. Para cada corrida se introdujo al molino 480 g de arcilla según las temperaturas prefijadas y se estableció 20 minutos para cada corrida.

Figura 2.5 Molino de bolas.

Los morteros se realizaron en una mezcladora (Figura 2.6) 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.

Para la mezcla de los morteros se empleó la dosificación que se muestra en la tabla 2.1. Cada mortero se preparó acorde a la NC TS 527 (NC TS 527, 2013). Se emplearon moldes de 40 x 40 x 160 mm, 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 2.7), 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. 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 7 y 28 días según el procedimiento señalado en la norma cubana NC TS 527 (NC TS 527, 2013).

Tabla 2.1 Dosificación de los morteros

Morteros	Dosificación				Relación Agua/aglomerante
	Cemento, g	Arena, g	Arcilla, g	Agua, mL	
Morteros Patrones	450	1350	-	225	0,5
Morteros con sustitución de 30 % de cemento P-35 por arcilla calcinada	315	1350	135	225	0,5

Figura 2.6 Mezcladora

Figura 2.7 Compactadora

2.5 Procedimientos para los ensayos de resistencia mecánica

Las probetas antes del ensayo deben ser medidas, no deben poseer aristas, grietas, fisuras, deformaciones, ni material adherido a sus caras, lo cual pudiera distorsionar los resultados al aplicar la carga de rotura. Para los ensayos se empleó una prensa hidráulica de 10 t como se muestra en la figura 2.8. Los valores de resistencia obtenidos en la prensa son expresados en MPa.

Figura 2.8 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 obtenidos en el ensayo de flexo- tracción se colocan sobre dos cilindros de 10 mm de diámetro para efectuar el ensayo según la figura 2.9. 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 2.9 Accesorio para la compresión

2.6 Determinación de la actividad puzolánica

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

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

Donde:

IAR: índice de actividad resistente

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

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

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

Conclusiones parciales

- La metodología empleada para la investigación permite conocer el índice de actividad puzolánica de las arcillas calcinadas como referencia para su utilización como material cementicio suplementario.
- Las características geotecnológicas del depósito de arcilla analizado hace de esta materia prima un atractivo para su empleo como material puzolánico, el cual no está siendo utilizado con ningún fin práctico.

- Las técnicas empleadas para la caracterización química y mineralógica, y la evaluación de la actividad puzolánica de las muestras se sustentan en una base sólida que contribuye a la obtención de resultados confiables en la investigación.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan los resultados de la caracterización química, mineralógica, y físico-mecánica de la arcilla, lo que permitió predecir que los materiales analizados poseen características apropiadas para ser empleados como material cementicio suplementario.

3.1 Caracterización litológica del afloramiento

La observación de campo reveló que los afloramientos arcillosos evaluados son resultado de la meteorización de los gabros, formando una potente corteza rica en arcillas de coloración variada, desde el blanco, rosado hasta el rojo intenso y, en ocasiones, abigarrado de aspecto terroso–arcilloso. Desde la base hasta la superficie se observa un incremento gradual de la meteorización. La descripción litológica del perfil de meteorización se describe en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Descripción litológica de las muestras básicas

Muestras	Descripción litológica
M-1	Material blanco con tonos rosados por la presencia de óxido de hierro, muy plástico y con un aspecto terroso-arcilloso al tacto desarrollado sobre gabros muy alterados.
M-2	Material blanco rosáceo, plástico, con intercalaciones amarillentas de aspecto terroso, presumiblemente hidróxido de aluminio.
M-3	Material rojizo y en ocasiones amarillento, plástico, con concreciones de óxido de hierro de aspecto metálico y presencia de vetas amarillentas con aspecto terroso.

3.2 Composición química y mineralógica

Los resultados de los análisis químicos preliminares de las muestras básicas y la muestra compósito se presentan en las tablas 3.2 y tablas 3.3, respectivamente, mientras que la composición mineralógica de la muestra compósito se presentan en la tabla 3.4. En general se observa correspondencia entre los resultados de evaluación química preliminar de las muestras básicas y

la composición química de la muestra compósito. El contenido promedio de Al_2O_3 es elevado, lo cual es indicativo de la presencia de fases ricas en Al_2O_3, probablemente arcillas caoliníticas en contenido no inferiores al 40 %. Los relativamente altos contenidos de Fe_2O_3 reportados para todas las muestras se asocian fundamentalmente a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, como se evidencia en el color pardo-rojizo de las muestras y la presencia ocasional de pequeños perdigones de hierro, aunque no se descarta una débil contribución debido a la presencia de sustituciones isomórficas del Al por el Fe en la capa octaédrica de los minerales arcillosos. Los relativamente altos contenidos de Fe_2O_3 y TiO_2, formadores de compuestos cromóforos, 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.

La relación Al_2O_3/SiO_2 (~0,80), cercana la relación teórica para los minerales del grupo de la caolinita, pero con un contenido total de SiO_2 inferior al de la caolinita, lo cual puede estar relacionado a la presencia de otras fases no arcillosas ricas en Al_2O_3, características de este tipo de sistemas altamente intemperizados, al igual que los relativamente bajos contenidos de elementos alcalinos y alcalino-térreos, que son lavados durante el proceso de formación de la corteza de intemperismo. Este análisis se confirma en la caracterización mineralógica, donde se confirma la presencia de minerales del grupo de la caolinita como fases arcillosas predominantes, acompañados de otros minerales arcillosos de capa mezclada (3.4). Este análisis se confirma en la caracterización mineralógica, donde se confirma la presencia de minerales del grupo de la caolinita como fases arcillosas predominantes, acompañados de otros minerales arcillosos de capa mezclada. En el análisis mineralógico se identifica que el material es también rico en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, que se forman de conjunto con los minerales arcillosos durante el proceso de intemperización.

Tabla 3.2. Composición química de las muestras básicas

Muestras	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	P_2O_5	Na_2O	K_2O	MnO	PPI
M-1	35,47	12,50	---	0,04	0,51	---	0,10	0,12	0,08	14,29
M-2	36,43	9,86	---	0,04	0,52	---	0,12	0,10	0,05	14,56
M-3	32,40	12,2	---	0,02	0,41	---	0,11	0,12	0,07	12,85

Tabla 3.3. Composición química de las muestras compósito

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Mn_2O_3	Otros	PPI
38,58	33,61	11,41	0,04	0,49	0,11	0,13	0,15	0,53	0,03	0,16	0,39	14,37

Tabla 3.4. Composición mineralógica de la muestra compósito

Minerales arcillosos tipo 1:1	Minerales arcillosos tipo 2:1	Minerales asociados	Contenido de caolinita, %
caolinita, halloysita	caolinita – montmorillonita	cuarzo, gibsita, hematita, goetita	64,32

3.3 Caracterización físico - mecánica en morteros

En la tabla 3.5 se muestran los valores de resistencia a la compresión en morteros normalizados con un 30 % de sustitución de cemento P-35 por los productos de calcinación a 750 y 850 ºC de la muestra compósito. Como valores de referencia se utilizan los resultados de resistencia a la compresión de una serie con 100 % de P-35.

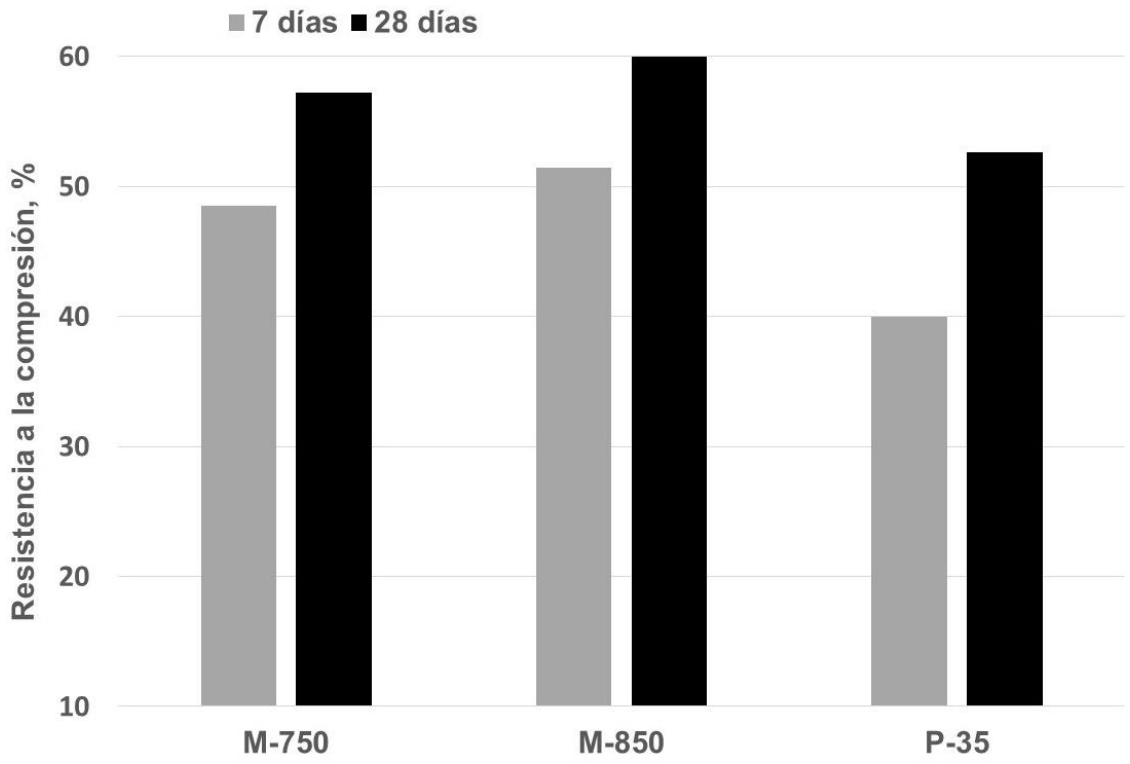
La evolución de la resistencia se presenta en la figura 3.1. A los 7 días los morteros presentan valores de resistencia a la compresión notablemente superior a los de la serie control. La evolución de la resistencia a la compresión a los 7 días es similar para todas las series con incorporación de arcillosas calcinadas, las diferencias en los valores de resistencia mecánica son más una consecuencia de la diferencia en la disponibilidad de material reactivo que a una diferencia en el mecanismo de reacción. Su comportamiento se corresponde con los resultados observados en otros trabajos donde el contenido de caolinita es superior a 60 % (Avet et al., 2016), mostrando que la actividad puzolánica comienza a ser significativa a partir de esta edad y está mayormente determinada por el contenido de material reactivo en la muestra. La serie arcillosa calcinada M-850 es la que más aporta al mortero en términos

de resistencia mecánica, con valores ligeramente superiores a los de la serie control a los siete días.

Para todas las series con adición de los productos de calcinación a la edad de 28 días, el aporte a las propiedades mecánicas no aumenta significativamente, pero se mantiene por encima de los valores obtenidos con la serie de referencia (P-35).

Tabla 3.5. Resultados de resistencia a la compresión en morteros

	Resistencia absoluta, MPa		Resistencia relativa, %	
	7 días	28 días	7 días	28 días
M-750	48,50	57,20	121,25	108,75
M-850	51,40	60,00	128,50	114,07
P-35	40,00	52,60	100,00	100,00



3.4 Análisis de los requisitos químicos y físicos para ser empleados como aditivo puzolánico

A continuación, en la tabla 3.6 se muestra la relación entre los requerimientos establecidos por la norma NC TS 528: 2013, y los resultados obtenidos a partir de los materiales evaluados.

La arcilla objeto de estudio según su composición química, cumple con las exigencias establecidas, en lo que respecta a sucontenido de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3, cuyos valores superan el 70 % en todos los casos, que es el valor mínimo exigido. Los contenidos de SO_3, también están en correspondencia con lo normalizado pues sus valores están por debajo del valor máximo establecido.

Se demuestra que el índice de actividad de resistencia (IAR) de cada una de las muestras de morteros con adición de 30 % de arcillas calcinadas es sensiblemente mayor, con porcentajes que superan el 75 % del valor de resistencia mecánica a la compresión del cemento de referencia a las edades de 7 y 28 días.

De esta forma, se confirma que el material arcilloso analizado posee reactividad puzolánica al sustituir 30 % de cemento por arcilla calcinada. Como consideración adicional se debe añadir que las arcillas, al poseer reactividad puzolánica, podrían sustituir parte del cemento, aportando propiedades ventajosas, tales como: mayor estabilidad química, menor calor de hidratación y mayor durabilidad. Se podrían mezclar el cemento Pórtland con puzolanas para su utilización en zonas donde se exijan adiciones resistentes a los sulfatos y al agua de mar, cementos puzolánicos con adiciones, idóneos para la construcción de zapatas, pisos, columnas, muros y registros y como cementos compuestos, que presentan una gran durabilidad.

Tabla 3.4. Requerimientos normalizados que cumplen los materiales ensayados

Ensayo	Requerimientos	Resultados	
Índice de puzolanidad, %	A los 7 días - 75 %	121,25	121,25
	A los 28 días - 75 %	128,50	114,07
Análisis químico	Contenido de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3, % - mín., 70 %	83,6	
	Trióxido de azufre (SO_3), máx., 4 %	0,11	

3.5 Perspectivas de activación de las arcillas de la región de Cayo Guam

En nuestro país a lo largo de los años se han venido efectuando diferentes investigaciones sobre la materia para producir materiales puzolánicos. Desde la

década de los 70 del siglo XX, con la elevación del conocimiento geológico del territorio nacional y las investigaciones a nivel de laboratorio; semi-industriales e industriales en Cuba, se han validado las puzolanas naturales como las tobas, para producir aglomerantes tales como el cemento romano y adiciones o mezclas al cemento Pórtland (Rivera, Gener, 2009 ; Rodríguez González et al., 2009 ; Rabilero, 1992, 2005, 1988 ; Martirena, 2004 ; Almenares-Reyes, 2011).

En Moa se encuentran alrededor de 10 sectores arcillosos donde hay presencia de arcillas caoliníticas con bajo grado de caolín con perspectivas de ser empleadas para estos fines. De los depósitos que poseen mayor perspectivas para la producción de materiales cementicios suplementarios, determinado fundamentalmente por su disponibilidad, fácil acceso, y como característica principal su composición química y mineralógica y poca competencia de uso con otras ramas priorizadas del país, se puede mencionar aquellos que se presentan en la zona de Cayo Guam en la provincia de Holguín, de los cuales, a partir de algunos trabajos de exploración y caracterización, se ha detectado cantidades considerables de caolinita y otros minerales arcillosos. Existen muchos otros yacimientos, afloramientos y puntos de interés que necesitan un mayor grado de estudio, los de mayor interés para la producción de puzolanas de alta reactividad son las de composición rica en caolín como mineral arcilloso.

A partir de los resultados expuestos y discutidos en los acápites anteriores se demuestra que, si se conocen y aprovechan, las propiedades físico-mecánicas, puede, ser convertida mediante activación térmica en un material puzolánico capaz de ser empleado en la sustitución parcial del cemento Portland en mezclas aglomerantes, con reactividades tales que le permiten mantener e incluso incrementar las propiedades mecánicas. Por tanto, este tipo de materia prima puede ser considerada como una potencial fuente para la obtención de materiales puzolánicos. Sin embargo, dadas las variadas características que en su forma y mineralogía que pueden presentar estos yacimientos, existe la necesidad de ampliar las investigaciones en este campo, se considera necesario investigar las características químicas y mineralológicas del material arcilloso, orientada hacia la concepción de un procedimiento que permita la identificación, caracterización y aprovechamiento de este tipo de materia prima

en la obtención de materiales puzolánicos de forma integral y racional. Por otra parte, la utilización de estos materiales podría contribuir a la disminución de los consumos energéticos y la contaminación medioambiente, a continuación se hace referencia a estos aspectos. Estos aspectos le imprimen mayor potencialidad a las arcillas calcinadas del depósito estudiado para su empleo como material cementicio suplementario.

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, halloysita, caolinita – montmorillonita, cuarzo, gibsita, hematita y goethita.

- Según la resistencia a la compresión de los morteros adicionados, tanto para los 7 como para los 28 días, arroja un índice de actividad resistente superior al 75 % que es el valor exigido por la norma.

- Los materiales arcillosos calcinados a 750 y 850 °C mostraron reactividad puzolánica, ligeramente superior para la arcilla calcinada a 850 ºC.

CONCLUSIONES

A partir de la evaluación del carácter puzolánico de los productos de calcinación de arcillas de la región de Moa para su posible utilización como material cementicio suplementario se concluye que:

- Los resultados de la composición química de la muestra de arcilla, se encuentra en el rango de la composición química de materiales arcillosos empleados como puzolanas. El contenido total de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior a 70 % y el contenido de SO_3 inferior al 3 %, lo cual permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones de composición química expresadas en la norma cubana NC TS 528:2013.
- El contenido de minerales potencialmente activable es de 64,32 %. Las principales minerales arcillosos identificadas por DRX en la arcilla natural son caolinita, halloysita y caolinita-montmorillonita, y como fases acompañantes fundamentales se presenta gibbsita, hematita y cuarzo.
- La arcilla calcinada a 750 y 850 °C mostraron índice de actividad puzolánica superior a 75 %, que es el mínimo requerido para que el material pueda ser utilizado como material cementicio suplementario, ligeramente superior para la arcilla calcinada a 850 ºC.
- Los materiales arcillosos de la región de Moa presentan potencialidades para ser utilizadas en la industria de la construcción como material cementicio suplementario.

RECOMENDACIONES

- Profundizar en la influencia de la temperatura de activación y la presencia de minerales acompañantes sobre la reactividad puzolánica de los productos de calcinación.
- Elevar el grado de conocimiento geológico y las categorías de recursos para los depósitos, en función de su utilización como fuente de materia prima para la obtención de materiales cementicios suplementarios.
- Elaborar un proyecto de explotación para los depósitos arcillosos existentes en la región, con vistas a su utilización en la industria de materiales de la construcción local.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALMENARES-REYES, Roger Samuel, 2011. Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como adiciones puzolánicas. Tesis de Maestría. Moa, Cuba : Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

ALUJAS, A, 2012. Rapid methods to assess pozzolanic reactivity. In : . UCLV: Marta Abreu de Las Villas : s.n. 2012.

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.

ASTM, 2008. ASTM C 618 08 Standard specification for coal fly ahs and raw or calcined pozzolan for in concret. 2008. www.astm.org : ASTM C 618 03.

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.

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.

BROWN, G, 1961. The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals. 2nd. London, UK : Jarrold & Sons Ltd.

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.

CSI, 2010. Cement Industry Energy and CO2 Performance « Getting the Numbers Right ». 2010. www.wbcsdcement.org : World Business Council for Sustainable Development.

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.

DEER, W A, HOWIE, R A et ZUSSMAN, J, 1992. An introduction to the rock-forming minerals. 1992. 2nd. London : Harlow: Longman. ISBN 0-582-30094-0.

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

DRITS, V. A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. In : Clay Minerals [en ligne]. 2003. Vol. 38, n° 4, p. 403- 432. DOI 10.1180/0009855033840106. Disponible à l'adresse :

http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0009-8558&volume=38&issue=4&spage=403.

ERDOGAN, T.Y., 2002. Materials of construction. Press, Ank. Ankara : Middle East Technical University.

ERDOGDU, K., 1996. Effects of pozzolanic cements of different fineness values and some mechanical properties of pozzolanic cements of different fineness values. Ankara : Middle East Technical University.

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.

FLATT, Robert J, ROUSSEL, Nicolas et CHEESEMAN, Christopher R, 2012. Concrete: An eco material that needs to be improved. In : Journal of the European Ceramic Society [en ligne]. 2012. Vol. 32, n° 11, p. 2787- 2798. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012. Disponible à l'adresse : www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc.

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.

GARTNER, Ellis, 2004. Industrially interesting approaches to ‘‘low-CO2’’ cements. In : Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34, p. 1489- 1498.

GARTNER, Ellis et HIRAO, Hiroshi, 2015. A review of alternative approaches to the reduction of CO2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. 2015. S.l. : s.n. ISBN 0008-8846.

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, BILLARD, C, ROSSI, P, CHEN, C et ROUSSEL, N, 2010. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. In : Cement and Concrete Research. 2010. n° 40, p. 820–826.

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.

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.

HILLIER, S, 1995. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In : VELDE, Bruce (éd.), Origin and mineralogy of clays. 1st. S.l. : Springer Berlin Heidelberg. p. 162- 219. ISBN 3642081959.

JOHN, Vanderley M, 2002. On the sustainability of the Concrete. In : UNEP Journal Industry and Environment. 2002. p. 7.

KUŽVART, Miloš, 1977. Aspects of kaolin genesis. S.l. : Servicio de Publicaciones, Ministerio de Industria y Energia.

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.

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.

MÜLLER, Nicolas et HARNISCH, Jochen, 2008. A blueprint for a climate friendly cement industry. Report for the World Wild Fund for Nature – Lafarge Conservation Partnership [en ligne]. Gland, Switzerland. Disponible à l'adresse : www.panda.org/climatesavers.

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.

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.

OLIVIER, J G J, JANSSENS-MAENHOUT, G et PETERS, J.A.H.W., 2012. Trends in global CO2 emissions; 2012 Report. ISBN 978-92-79-25381-2.

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.

PONS, José, PÉREZ, O, RAMÍREZ, B et RAMÍREZ, María, 1997. Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. In : Minería y Geología. 1997. Vol. 14, n° 3, p. 19-23.

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.

RABILERO, A, 1988. Las Puzolanas. Cinética de las reacciones. Santiago de Cuba, Cuba : Editorial Oriente.

RABILERO, A, 1992. Empleo de los aglomerantes de cal-puzolana en la construcción. 1992. La Habana, Cuba : s.n.

RABILERO, A. C, 2005. Mineralogía de las puzolanas. In : VI Congreso de Geología. Primera Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, GOCIENCIAS'2005. La Habana, Cuba : Sociedad Cubana de Geología. 2005.

RIVERA, N et GENER, M, 2009. Influencia del metacaolin en la cinetica de hidratación en pastas de cemento. In : Geociencias. La Habana, Cuba : s.n. 2009.

RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, Esther María, GONZÁLEZ ACOSTA, Virginia,

GÓMEZ NARBONA, Luís et GONZÁLEZ CASTELLANO, Domingo, 2009. Sobre las perspectivas actuales de desarrollo de cinco materias primas minerales no metálicas en Cuba. In : III Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias´2009. La Habana, Cuba : Sociedad Cubana de Geología. avril 2009. p. 1-10.

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.

SAMET, B., MNIF, T. et CHAABOUNI, M., 2007. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. In : Cement and Concrete Composites. 2007. Vol. 29, n° 10, p. 741-749. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012.

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

SHI, Caijun, 2001. An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. In : Civ. Eng. 2001. Vol. 28, p. 778–786. DOI 10.1139/cjce-28-5-778.

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.

SIDDIQUE, Rafat et KLAUS, Juvas, 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : A review. In : Applied Clay Science [en ligne]. 2009. Vol. 43, n° 3-4, p. 392-400. DOI 10.1016/j.clay.2008.11.007. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007.

SNELLINGS, R, 2010. Clays: Mineralogy, formation and activation. In : . S.l. : s.n. 2010.

TAYLOR, Michael, TAM, Cecilia et DOLF, Gielen, 2006. Energy Efficiency and CO2 Emissions from the Global Cement Industry. In : Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry.

Paris, Francia : IEA-WBCSD. 2006. p. 12.

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.

USGS, 2016. Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey [en ligne]. Reston, Virginia. Disponible à l'adresse : http://dx.doi.org/10.3133/70140094.

VELDE, Bruce (éd.), 2013. Origin and Mineralogy of Clays. Clays and the Environment. Guelders, Netherlands : Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-642-08195-8.

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.

WBCD - CSI, 2012. Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry. Emissions Monitoring and Reporting_Version 2.0 [en ligne]. Brussels, Bélgica. Disponible à l'adresse : www.wbcsdcement.org.

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/.

YANG, Keun-Hyeok, JUNG, Yeon-back, CHO, Myung-sug et TAE, Sung-Ho, 2015. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO2 emissions from concrete. In : Journal of Cleaner Production. 15 septembre 2015. Vol. 103, p. 774-783. DOI 10.1016/j.jclepro.2014.03.018.