Universidad Central Marta Abreu de Las Villas

Departamento de Licenciatura en Química

Trabajo de Diploma

Título: Evaluación parcial de la reactividad puzolánica de arcillas calcinadas a partir de un método basado en la solubilidad alcalina.

Autor: Diana Aguilera Casabella

Tutores: Dr. Adrián Alujas Díaz

Msc. Roger S. Almenares Reyes

Santa Clara, 2016

Resumen:

En el siguiente trabajo se exponen los resultados obtenidos de la evaluación parcial de la reactividad puzolánica para el producto de calcinación a 850 °C de la arcilla del yacimiento Cayo Guam y un Metacaolín de referencia empleando un método químico basado en la solubilidad en medio alcalino. La arcilla proveniente del yacimiento Cayo Guam se caracterizó utilizando DRX, FRX y ATG. Las características del Metacaolín se obtuvieron del proveedor. A ambos materiales se le realizaron ensayos de calorimetría isotérmica en pastas $Ca(OH)_2$-puzolana con 30% de sustitución utilizando el protocolo R^3 y ensayos de solubilidad alcalina donde se variaron los tiempos de ensayo, las masas de muestra y la concentración de NaOH. Se obtuvo como resultado que para la muestra de MK las cantidades de Si y Al disueltos son el doble de lo obtenido para la muestra de CG. Los ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica en pastas $Ca(OH)_2$-puzolana utilizando el protocolo R^3 realizados a la muestra de MK dan como resultado mayor cantidad de especies reactivas en el MK en comparación con CG. La misma tiene un comportamiento más reactivo a tiempo de ensayo de 16 horas y masa de muestra igual a 0,2 gramos para concentración de solución alcalina de 0,5 mol/l. Bajo iguales condiciones de concentración de la solución alcalina y masa de muestra igual a 0,1 gramos se obtiene mayor reactividad a las 24 horas. Al aumentar la concentración de solución alcalina a 1 mol/l se obtiene mayor reactividad del material cuando la masa de muestra es de 0,1 gramos y a un tiempo de ensayo de 8 horas. El producto de calcinación a 850°C de la arcilla de Cayo Guam es más reactivo a un tiempo de 24 horas para una masa de muestra de 0,2 gramos a una concentración de solución alcalina igual a 0,5 mol/l, al aumentar la concentración de solución alcalina a 1 mol/l el material es más reactivo a las 16 horas para una masa de muestra de 0,1 gramos. De manera general la cantidad de especies Si y Al disueltas en solución alcalina aumentan con el incremento de la relación masa de puzolana/volumen de solución y el aumento de la concentración de la solución alcalina. Los tiempos para los cuales se obtienen las máximas concentraciones se comportan de manera diferente según la reactividad del material.

Índice:

Introducción…….....5

Capítulo I: Materiales Cementicios Suplementarios en el Cemento Portland……..7

1.1 Cemento Portland…….…….…….…….…7

1.2 **Materiales Cementicios Suplementarios…….…….……8**

1.2.1 Arcillas activadas térmicamente…….....8

1.2.2 Reactividad puzolánica…….……10

1.3 Métodos de evaluación de la reactividad puzolánica……..….11

1.3.1 Calorimetría isotérmica y protocolo R^3…….…….…12

1.3.2 Solubilidad alcalina……..……13

1.4 Conclusiones parciales del capítulo……..14

Capítulo II: Evaluación de la reactividad puzolánica de la materia prima..15

2.1 Selección y muestreo de la materia prima…….…...15

2.1.1 Selección de la materia prima……...15

2.1.2 Muestreo de la materia prima……16

2.2 Procesamiento y caracterización……16

2.2.1 Procesamiento de la materia prima……16

2.2.2 Caracterización de la materia prima……17

2.3 Técnicas para la evaluación de la reactividad puzolánica……18

2.3.1 Calorimetría isotérmica……..18

2.3.2 Solubilidad alcalina……19

Capítulo III: Análisis y discusión de los resultados…….……21

3.1 Caracterización de la materia prima……..….21

3.2 Evaluación de la reactividad puzolánica……23

3.2.1 Ensayo de calorimetría isotérmica ……23

3.2.2 Ensayo de solubilidad alcalina ……...24

Conclusiones Generales...……..……30

Recomendaciones……..……...31

Referencia bibliográfica……32

Anexo 1……34

Anexo 2……35

Introducción:

El hormigón es el material de construcción con el mayor potencial para atender la creciente demanda constructiva en los países en vías de desarrollo. Su principal componente activo es el cemento Portland. La tendencia al crecimiento de la producción de cemento mundial y con ello las emisiones que provoca el calentamiento global y el cambio climático, ha incentivado transformaciones en el proceso de producción del cemento. En ello juegan un papel importante los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) tales como las cenizas volantes, escorias siderúrgicas, micro sílice, puzolanas naturales y artificiales, que mejoran las propiedades del hormigón en estado fresco y endurecido, con el incremento de la durabilidad y la resistencia mecánica. El empleo de este tipo de adiciones minerales activas contribuye a la disminución del uso de clínquer y con ello a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero por tonelada del aglomerante (Mielenz, 1983)(Ramachandran, 2001)(Scrivener, 2008), lográndose así una actividad constructiva más efectiva, eficaz y sostenible, refiriéndonos con ello a la calidad, durabilidad de las obras y el uso racional de recursos renovables, incluyendo la energía y el cuidado del medio ambiente.

Dentro de las diversas fuentes de MCS han ganado creciente interés las arcillas calcinadas, por su amplia disponibilidad de materias primas en diversas áreas geográficas. La utilización de las arcillas calcinadas como fuente de MCS es una alternativa viable también para Cuba, dado la presencia de numerosos yacimientos de arcillas caoliníticas en el territorio nacional, especialmente las de mediano o bajo grado, con contenidos de minerales arcillosos del grupo de la caolinita de entre el 40 y el 60%.

Actualmente la evaluación de su reactividad puzolánica se realiza a partir de ensayos normalizados de resistencia a la compresión en morteros, los cuales requieren de grandes cantidades de muestra, prolongados tiempos de ensayo (28 días) para obtener resultados. Adicionalmente, para este tipo de sistemas cemento-puzolana es necesario tener en cuenta el efecto filler que ocurre a edades tempranas, el cual es muy difícil de aislar para sistemas basados únicamente en la medición de propiedades físicas. Por esta razón, en las últimas décadas se ha incrementado la necesidad de nuevos métodos de evaluación de

la reactividad puzolánica que sean más eficientes debido a que los métodos químicos existentes (ensayo de Frattini y de Chapelle), basados en el consumo de $Ca(OH)_2$ no siempre brindan los mejores resultados para sistemas que, como las arcillas calcinadas, presentan una alta superficie específica y la posibilidad de ocurrencia de fenómenos de intercambio catiónico.

Dado que la reactividad puzolánica de las arcillas debe ser función directa de la cantidad de Si y Al que es capaz de disolverse en la solución de poros del cemento Portland (pH ~13), existen potencialidades para desarrollar un ensayo de reactividad puzolánica basado en este tipo de comportamiento, o sea, en la capacidad de las fases ricas en sílice y alúmina de las arcillas calcinadas de disolverse en medio alcalino. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y agregando la necesidad del desarrollo de nuevos métodos para la evaluación de la reactividad puzolánica de este tipo de materiales, esta investigación se plantea el siguiente **Problema científico**: ¿Cómo evaluar la reactividad puzolánica de arcillas calcinadas a través de un método basado en la solubilidad en medio alcalino?

Para dar solución a la problemática en cuestión proponemos los siguientes objetivos:

Objetivo general:

- Evaluar la solubilidad en medio alcalino de las fases ricas en Si y Al de arcillas calcinadas.

Objetivos específicos:

- Evaluar la reactividad puzolánica del producto de calcinación de la arcilla del yacimiento Cayo Guam y un Metacaolín de referencia a través de ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica en pastas $Ca(OH)_2$ –puzolana.
- Determinar de modo parcial la influencia de la concentración de la solución de NaOH, la relación masa de muestra/volumen de solución y el tiempo de ensayo, en la solubilidad en medio alcalino de las fases ricas en Si y Al de la arcilla del yacimiento Cayo Guam y un Metacaolín de referencia.

.

Capítulo I: Materiales Cementicios Suplementarios en el Cemento Portland

1.1 Cemento Portland

El Cemento Portland (CP) es hoy día uno de los materiales de construcción más empleados a escala global (Martirena, 2003). Durante los próximos 50 años se prevé que el CP permanezca como el material de construcción más usado en el mundo (Aitcin, 2000). A pesar de sus bajos consumos energéticos por tonelada de material en comparación con otros materiales de construcción sus altos volúmenes de producción lo hacen responsable de aproximadamente el 8% de las emisiones de CO_2 de origen antropogénico y del 5% del consumo de energía en el sector industrial (Worrell, 2009). El alto consumo energético y los elevados volúmenes de emisiones de gases de invernadero se convierten en serios retos a la sostenibilidad de la producción de este aglomerante en los próximos años, lo cual contrasta con su creciente demanda.

Diferentes estudios han evaluado el posible incremento en la producción de CP, tanto en países desarrollados como en los que se encuentran en vías de desarrollo. En países subdesarrollados 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, al igual que para el consumo energético. En la elaboración de CP, la producción de clínquer representa el mayor consumo de energía y es responsable también de los mayores volúmenes de emisiones de CO_2.

Han sido varias las alternativas estudiadas con el enfoque de minimizar tales impactos y entre las soluciones más extendidas a este problema se encuentra el empleo de MCS como sustitutos parciales del CP, lo que incrementa la resistencia mecánica y la durabilidad en morteros y hormigones (Martirena, 2003). Al mismo tiempo, la utilización de estos materiales favorece la disminución en el empleo de energías no renovables y contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de aglomerante (Habert et al., 2009). La tendencia en los aglomerantes estará entonces encaminada hacia la disminución del contenido de clínquer a partir del empleo de los MCS y el aumento en el uso de combustibles alternativos en su fabricación. Esto permitirá además, la elaboración de hormigones con mayor durabilidad. Por lo

tanto, se prevé un futuro escenario donde los materiales puzolánicos comenzarán a ser explotados con más intensidad (Alujas, 2010).

1.2 Materiales Cementicios Suplementarios

Los Materiales Cementicios Suplementarios se definen como aquellos materiales que contribuyen a las propiedades físico-químicas del hormigón endurecido. Se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismo poseen poco o ningún valor cementicio pero que finamente molido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el $Ca(OH)_2$ a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes.

Las puzolanas pueden ser de origen natural o de origen artificial (Gutiérrez and Torres, 1983). De acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM C 618-03 del 2003 para puzolanas naturales o artificiales y su empleo en hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 expresados como por ciento en masa, sea superior al 70%. Las características estructurales y morfológicas también influyen en el potencial carácter puzolánico. La presencia de fases aluminosilíceas con un alto grado de desorden estructural (criterio estructural) y con una elevada superficie específica (criterio morfológico), son características que, actuando de manera combinada, determinan de forma directa la capacidad de reacción puzolánica de un material dado (Alujas, 2010). En nuestro país contamos con fuentes de reservas de materiales puzolánicos, como las puzolanas naturales y las arcillas, que presentan una alta reactividad puzolánica una vez activadas térmicamente.

1.2.1 Arcillas activadas térmicamente

Las arcillas, de comprobadas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas representan, por su amplia disponibilidad y relativa facilidad de tratamiento, una atractiva fuente de puzolanas en regiones donde otros recursos no están disponibles (Castillo et al., 2010). Sin embargo, las

arcillas, se encuentran con frecuencia bajo la forma de yacimientos en los que la fracción arcillosa está constituida por la mezcla de varias fases minerales, sin un claro predominio de ninguna de ellas. Por tanto, el conocimiento y aprovechamiento de las materias primas, con variadas características estructurales, químicas y mineralógicas, garantiza una fuente de materiales puzolánicos (Souza and DalMolin, 2005)

Las arcillas se clasifican como filosilicatos y sus propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano muy fino. Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan **bilaminares**, **1:1**, o **T:O**; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose **trilaminares**, **2:1** o **T:O:T**. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina **lámina**. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural básica de las arcillas. En la lámina pueden ocurrir sustituciones isomórficas parciales por otros cationes que pueden reemplazar parcialmente al Si y al Al en la posición correspondiente de la red cristalina. La deficiencia de carga que se genera asociada a estas sustituciones isomórficas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

El carácter puzolánico de las arcillas no se logra con estas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Su estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material cementicio, mientras que su alta capacidad de absorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas afectando las propiedades tecnológicas del hormigón (Heller-Kallai, 2006). Por lo tanto, se modifican las arcillas a través de la calcinación a altas temperaturas para que estas puedan ser utilizadas como

materiales puzolánicos. La activación térmica es la forma más efectiva y empleada para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Shi and Day, 2001). La calcinación de arcillas tiene como objetivo eliminar los grupos hidroxilos que contiene dicho material asociados a la capa octaédrica, modificándose la estructura cristalina original y provocando que se vuelva muy reactivo (Shi and Day, 1995). Entre los 400°C y los 950°C ocurre la remoción de los OH^- estructurales (deshidroxilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química. 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 substitución de CP por adiciones minerales de carácter puzolánico tiende a favorecer la formación de fases AFm sobre las fases AFt (Morsy et al, 1997)(Sing and Garg, 2006). Para los sistemas con incorporación de arcillas calcinadas, el Al sustituye parcialmente al Si en los tetraedros que forman las cadenas de los CSH. Apoyado en trabajos anteriores se sugiere que el Al se encuentra sustituyendo al Ca en las regiones intercapa de los CSH (Richarson, 1999).

1.2.2 Reacción puzolánica

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

embargo, la abundante presencia de Ca^{2+} y la baja solubilidad de los CSH y de las fases AFt y AFm aseguran que este gel sea solo un producto intermedio. Los nuevos productos de hidratación, formados a partir de la reacción de las puzolanas con la CH generada durante la hidratación del CP, son los responsables de la mejora en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón (Taylor, 1990).

La composición de los CSH formados durante la reacción puzolánica es similar a la de los CSH formados durante la reacción de hidratación del cemento, pero con una relación Ca/Si generalmente más baja. Existen apreciables cantidades de alúmina reactiva en la puzolana, tal y como es el caso de las arcillas calcinadas, esta tiende a favorecer no solo la formación de fases de aluminato de calcio, sino también la sustitución parcial del Si por Al en la estructura de los CSH, incrementando así la relación Al/Ca en los CSH, en cuyo caso se refiere a estas fases como CASH (Fernández, 2009; Taylor, 1990). Al igual que las principales reacciones de hidratación del CP, las reacciones puzolánicas son exotérmicas, pero como se verifican bajo una cinética más lenta, su aporte al calor de hidratación para un instante determinado es menor, aunque la contribución al calor total acumulado puede llegar a ser significativa (Ramachandran et al., 2002)

1.3 Métodos de evaluación de la reactividad puzolánica

Son varias las técnicas para evaluar la reactividad puzolánica, la mayoría basadas en la medición durante un intervalo de tiempo más o menos largo de distintas propiedades físicas o químicas relacionadas directamente con la reacción puzolánica. Los métodos para la evaluación pueden ser directos, en los cuales se mide directamente el grado de reacción del MCS (generalmente a través del consumo de $Ca(OH)_2$), o indirectos donde se mide una propiedad química o física del sistema asociada con la reactividad puzolánica. Entre los ensayos indirectos encontramos los ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados. A la par de este, otras técnicas de caracterización han ido ganando creciente importancia en el estudio de la reacción puzolánica (Alujas, 2010). Entre ellas encontramos ensayos de solubilidad alcalina, calorimetría isotérmica, determinación de agua enlazada químicamente y

contracción química, los cuales clasifican como métodos indirectos.

1.3.1 Calorimetría Isotérmica y protocolo de ensayo R^3

La calorimetría isotérmica es una técnica de análisis térmico que ha ganado creciente importancia en los estudios de la hidratación del CP. Se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico y aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CP y de las reacciones puzolánicas y su cinética relativamente lenta (Pane and Hansen, 2005). De esta forma, la cantidad de calor total acumulado medido para un período de tiempo determinado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema (Alonso and Palomo, 2001).

El R^3 es un protocolo de ensayo diseñado de manera conjunta entre investigadores de la Universidad Central de Las Villas y la Ecole Polytechnique Federale de Lausanne para evaluar la reactividad puzolánica de arcillas calcinadas a partir del empleo de la calorimetría isotérmica. En el mismo se propone una técnica rápida, relevante y confiable (R^3 por sus siglas en inglés) para pastas $Ca(OH)_2$ / Puzolana utilizando un 30 % de sustitución del $Ca(OH)_2$ por arcilla calcinada y una relación agua / sólido = 1,2 para asegurar en cada sistema un exceso de agua para la reacción de hidratación, y obtener además una buena laborabilidad de las pastas. Este ensayo se basa en la medición del calor acumulado en pastas cal-puzolana con adiciones de álcalis y sulfatos, de forma que se simula el entorno químico de las arcillas calcinadas en la solución de poros del CP, los resultados experimentales muestran que existe una excelente correlación entre la reactividad químicas de arcillas calcinadas determinada mediante este método y la resistencia a la compresión en morteros estándar.

1.3.2 Solubilidad alcalina.

La etapa inicial de la reacción puzolánica parte del ataque químico de los iones

OH^- y de los iones alcalinos liberados en la hidratación del CP, a las redes aluminosilíceas que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas, provocando la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O y la liberación de oxianiones a la solución. Con el ensayo de solubilidad alcalina tendremos igual efecto al simular las condiciones a las que se somete la puzolana en la solución de poros del cemento obteniendo como resultado la cantidad de sílice y alúmina que se disuelve en una solución de pH y composición química similar a la solución de poros del CP hidratado lo cual es directamente proporcional al carácter puzolánico de los productos de calcinación de un material arcilloso. Una vez realizado el ensayo pueden utilizarse técnicas instrumentales de alta precisión Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)) para determinar la cantidad de Al y Si presentes en la solución, las cuales se toman como criterio de evaluación de la reactividad puzolánica del material. Este método es relativamente sencillo en el cual se emplean pequeñas cantidades de muestra y los resultados se obtienen en un periodo de tiempo corto. En relación con el protocolo R^3 tiene la ventaja de que el equipamiento instrumental necesario es relativamente sencillo y mucho más común en los laboratorios de análisis químico que el calorímetro isotérmico, un equipo mucho más especializado y con un uso no tan generalizado.

Se han usado ensayos para la remoción sílice y alúmina activa en diferentes MCS, empleando la digestión de los materiales evaluados en soluciones alcalinas a punto de ebullición, demostrando que el tratamiento básico es capaz de extraer de los materiales ensayados gran cantidad de sílice y alúmina activa. Sin embargo las altas temperaturas utilizadas son demasiado severas para simular el comportamiento de estos MCS en condiciones reales (Snellings and Scrivener, 2016). También se han realizado ensayos con muestras de diferentes MCS (zeolita, escoria ceniza volante, puzolana , caolín y metacaolín) en soluciones de NaOH y KOH de diferentes concentraciones (2, 5 y 10N) y cada ensayo a diferentes tiempos (5, 10 y 24h), de lo cual han obtenido que la solución de NaOH es más eficiente en la remoción del material activo siendo capaz de extraer el 75% del Si y Al, esto puede deberse según otras investigaciones al menor tamaño del Na^+ que favorece el incremento del rango de disolución. Además obtuvo que la cantidad de Si y Al disuelto aumentaba con el aumento de la concentración de la disolución. Por otra parte, de los materiales ensayados el

metacaolín fue el de mayores valores de material activo disuelto y esto se atribuye al Al^{3+} tetraédrico presente en su estructura, el cual es más reactivo que el Al^{3+} octaédrico presente en el caolín. A pesar de los buenos resultados, a criterio de la autora las concentraciones de álcalis utilizadas difieren en más de un orden de magnitud con respecto a los valores de concentración de iones alcalinos normalmente reportados para la solución de poros del CP (Panagiotopoulou et al., 2007).

1.4. Conclusiones parciales del capítulo

- Los minerales arcillosos constituyen una potencial alternativa como fuente de materiales puzolánicos debido a sus particulares características químicas y estructurales, que permiten su transformación en materiales de carácter puzolánico a partir de su activación térmica y a su amplia disponibilidad.
- La solubilidad alcalina de las especies químicas ricas en Si y Al contenidas en las arcillas calcinadas puede aprovecharse en el desarrollo de métodos de evaluación de la reactividad puzolánica. Los estudios preliminares en este sentido reportados en la literatura emplean condiciones de temperatura y concentración de álcalis alejados de las condiciones reales que existen en la solución de poros del cemento Portland.
- En la evaluación de la reactividad puzolánica mediante los métodos indirectos como la calorimetría isotérmica y la solubilidad alcalina se obtienen resultados en un corto periodo de tiempo y necesitan menor cantidad de materia prima.

Capítulo II: Evaluación de la reactividad puzolánica de la materia prima

2.1 Selección y muestreo de la materia prima

2.1.1 Selección de la materia prima

Nuestro país no cuenta con abundantes reservas de arcillas caoliníticas de alta pureza, sin embargo, se encuentran numerosos depósitos con diferentes contenidos de caolinita y otras fases arcillosas que podrían ser aprovechadas para la obtención de puzolanas de alta reactividad. Estos depósitos presentan diferentes grados de estudio desde el punto de vista geológico y en la mayoría de los casos no se ha reportado su evaluación como fuente de adiciones activas al cemento. Mediante un estudio preliminar realizado de manera conjunta por especialistas de la Empresa Geominera Centro, la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas y el Instituto Superior Minero-Metalúrgico de Moa, fue identificado para su evaluación el siguiente yacimiento:

Cayo Guam: depósito de gran tamaño ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 4 km de la carretera Moa-Baracoa. El afloramiento tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades. Este es un yacimiento producto del intemperismo de los gabroides, donde se reporta la presencia de arcillas caoliníticas y gibsíticas y arcillas arenosas, de color rojo a rosado. En profundidad son arcillas muy alteradas que en la actualidad no se emplea a nivel industrial ni artesanal. En investigaciones realizadas a dicho yacimiento la composición química reporta valores cercanos a los requeridos para las adiciones activas al cemento, por lo que se convierte en un depósito de alto interés científico e industrial, con perspectivas de explotación como fuente de puzolanas de alta reactividad para la proyectada inversión de una nueva planta de cemento ubicada en las cercanías de la ciudad de Santiago de Cuba.

Un metacaolín comercial (MK) muy reactivo fue incluido en esta investigación como material de referencia. Este producto se obtiene a partir de arcillas caoliníticas de alta pureza y empleando un proceso de activación térmica conocido como calcinación flash, que permite optimizar el contenido de material amorfo y la superficie específica . En los ensayos de laboratorio este MK ha

demostrado mayor reactividad puzolánica que otros productos del mismo género disponibles comercialmente. De acuerdo a su composición química, el contenido de caolinita en la materia prima original es de alrededor de un 88 %.

2.1.2. Muestreo de la materia prima

Para el caso del yacimiento Cayo Guam la existencia de un movimiento de tierra antiguo en esa área permite facilitar la selección de la muestra y su representatividad, al dejar expuesta la materia prima en grandes taludes artificiales. La selección de la materia prima se realizó buscando la mayor representatividad de la materia prima en el corte y escogiendo la mayor parte de la potencia del perfil de meteorización. Se abarcó toda la regularidad de la mineralización y coloración, desechando el mineral laterítico arrastrado por el agua. El tipo de muestreo empleado fue el muestreo por puntos, el cual garantiza buena representatividad, teniendo en cuenta la homogeneidad de la disposición del material arcilloso en el yacimiento. El arranque se realizó con una piqueta de geólogo. Los puntos se ubicaron de forma tal que cubrieran la parte sur y norte del afloramiento, abarcando toda su potencia desde la base hasta la superficie. Las muestras colectadas de 10 puntos de aproximadamente 10 kg cada una, fueron mezcladas para obtener una muestra compósito homogénea con una masa total aproximadamente de 100 kg de material.

El MK utilizado como referencia fue suministrado por la empresa ARGECO S.A,

2.2. Procesamiento y caracterización de la materia prima

2.2.1. Procesamiento de la materia prima

Una vez colectadas las muestras del yacimiento Cayo Guam, la materia prima fue previamente homogenizada y triturada manualmente en un mortero de porcelana para lograr la reducción de las partículas hasta aproximadamente 1cm de diámetro. Para el tratamiento térmico de las arcillas fue utilizada una mufla de laboratorio alemana marca Nabertherm y una estufa marca Binder. Se calcinó entre 1 kg del material a la temperatura de 850 °C, por considerarse cercana a la temperatura óptima de activación térmica (o calcinación) para esta arcilla caolinítica. Al ser extraída de la mufla, la muestra calcinada fue esparcida sobre

una superficie metálica para que alcanzaran rápidamente la temperatura ambiente. Posterior a la calcinación, la materia prima fue colocada en un molino de bolas MB-600 y se trituraron para alcanzar consistencia de polvo, fue pasado por el tamiz de 90 µm presentando un 10% de retención.

2.2.2. Caracterización química y mineralógica de la materia prima

La caracterización de la arcilla del yacimiento Cayo Guam se realizó en el Laboratorio de Materiales de Construcción, en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza. La identificación y cuantificación de las fases arcillosas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación CuKα y una rejilla de divergencia de 0,5°. Las muestras fueron escaneadas entre los 4 y los 70° (2θ), a un paso angular de 0,017° y un tiempo por paso de 80 segundos. Los difractogramas fueron procesados empleando el software X Pert High Score Plus (2004).

Las determinaciones de la composición química mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) fueron realizadas utilizando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rodio (Rh). Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46°; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23 grados y LiF220 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23° para el resto de los elementos analizados.

Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (ATG) se utilizó un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde los 30 °C hasta los 1000 °C. Las pérdidas de masa fueron calculadas utilizando el método de integración del área de pico.

Las características del MK utilizado fueron obtenidas del proveedor.

2.3 Técnicas para la evaluación de la reactividad puzolánica

2.3.1 Calorimetría Isotérmica

Para los ensayos de calorimetría isotérmica se empleó un procedimiento desarrollado por investigadores de la UCLV “Marta Abreu de las Villas”, en conjunto con la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, los cuales proponen una técnica rápida, relevante y confiable más conocido como R^3. Se prepararon pastas $Ca(OH)_2$ /Puzolana con una relación agua / sólido = 1,2 para asegurar en cada sistema un exceso de agua para la reacción de hidratación y obtener además una buena laborabilidad de las pastas. En la **tabla 1** se indican las proporciones de cada reactivo utilizado para la preparación de 110 gramos de pasta, los cuales fueron mezclados a 1300 rpm durante dos minutos utilizando una hélice de cuatro palas y 15 g de cada mezcla se colocaron en frascos de vidrio, las cuales se cerraron y posteriormente fueron colocadas en el calorímetro.

m(pasta)	**m($CaOH_2$)**	**m(puzolana)**	**m(K_2SO_4)**	**m(KOH)**	**m(H_2O)**
110g	37,5g	12,5g	1,47g	0,31g	60g

Tabla 1: Cantidades de reactivo a emplear para la utilización del protocolo R^3

Se ajustaron los niveles de sulfato y álcalis para reproducir el ambiente de la reacción de hidratación de la mezcla, la solución de poros del cemento y asegurar la formación de los productos de reacción y de las fases ettringita y Afm. Se empleó un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric. Primeramente el equipo se calibró para una escala de 600 mW, a una temperatura de 30 °C. Fue utilizada como referencia agua destilada para cada una de las muestras, y lecturas cada 60 segundos durante 7días fueron tomadas usando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa de puzolana e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo. Se empleó como referencia metacaolín

2.3.2 Solubilidad Alcalina

El producto de calcinación de la materia prima se sometió a una disolución alcalina para medir la cantidad de silicio y aluminio capaz de disolverse en una solución básica de NaOH, y así obtener criterios sobre la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas. El procedimiento utilizado es semejante al empleado por Panagiotopoulou y demás autores (Panagiotopoulou et al., 2007), pero con algunas modificaciones. Es por ello que a continuación se describe el procedimiento empleado para cada producto de calcinación de la arcilla del yacimiento Cayo Guam y el metacaolín de referencia utilizado.

En el ensayo de solubilidad alcalina se utilizaron como variables la concentración de la solución de NaOH, la masa de arcilla calcinada y el tiempo de ensayo. Para la realización del mismo se mezclaron 50 mL de una solución de NaOH de concentraciones 0,5mol/l y 1 mol/l con 0,05g, 0,1g y 0,2g de arcilla calcinada y se sometió la disolución a un baño maría a temperatura (50 °C) y agitación (30 rpm) constantes durante 8, 16 y 24 horas. Posteriormente se filtra la solución y se tomaron 25 ml de la mezcla, luego se agregaron 2,5 ml de HCl concentrado para disminuir el pH por debajo de 1. La disolución fue recogida para determinar la cantidad de Si y Al soluble, utilizando un EAA. Seguidamente se resumen los pasos en el diagrama que se presenta en la **Figura 2**:

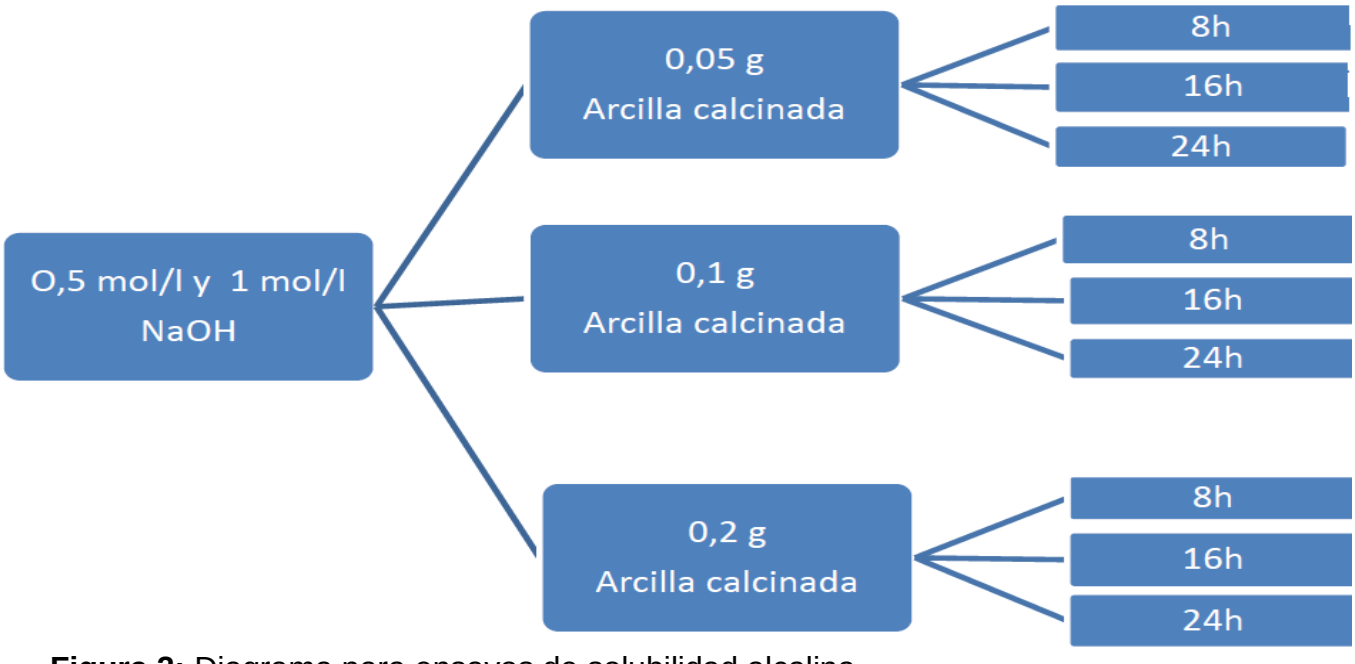

Figura 2: Diagrama para ensayos de solubilidad alcalina.

En la **tabla 2** se presentan las series que se deben obtener de los ensayos para CG y MK según la concentración de NaOH y la relación entre la masa de muestra y el volumen de solución.

Serie	c(NaOH) mol/l	m(g)/V(ml)	Serie2	c(NaOH) mol/l3	m(g)/V(ml)4
CG-0,05-0,5	0,5	0,05_50	MK-0,05-0,5	0,5	0,05_50
CG-0,1-0,5	0,5	0,1_50	MK-0,1-0,5	0,5	0,1_50
CG-0,2-0,5	0,5	0,2_50	MK-0,2-0,5	0,5	0,2_50
CG-0,1-1	1	0,1_50	MK-0,1-1	1	0,1_50

Tabla 2: Serie MK y serie CG

Capitulo III: Análisis y discusión de resultados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización químico-estructural de la materia prima empleada mediante las técnicas FRX, DRX, ATG y se evalúa la reactividad puzolánica de los productos de calcinación del yacimiento Cayo Guam a partir de los resultados de los ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica para sistemas $Ca(OH)_2$ – Puzolana, utilizando el protocolo R^3.

3.1 Caracterización de las materias primas

Según la información proporcionada por el proveedor, la composición química y características del MK utilizado son las que se presentan en las **tablas 3 y 4**:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	MnO	Na_2O	Otros	LOI	Total
MK	51.61	40.44	1.52	0.32	0.10	0.06	0.82	0.01	-	2.23	2.89	100.00

Tabla 3: Composición química del Metacaolín.

Denominación	Calcinación		Composición Fásica (% estimados)	Sup. Específica (m^2/g)	d_{50} (µm)
	Temp. (°C)	Tiempo			
MK	500-750*	1-10 segundos *	Caolinita** (~88 %)	35.09	10.30

Tabla 4: Características químico estructurales del Metacaolín.

El contenido total de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 % para la MK empleado, lo cual permite asegurar que el material cumple con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos. La relación SiO_2/Al_2O_3 es superior a 0,6 lo cual indica la presencia de fases arcilllosas ricas en alúmina reactiva.

Para el producto de calcinación de la arcilla del yacimiento Cayo Guam las características se exponen a continuación:

Fluorescencia de Rayos-X es una técnica analítica no destructiva que presenta una alta precisión y en la actualidad se emplea para el análisis químico de rutina de materiales en estado sólido. Se determinó la composición química de las arcillas en su estado natural y los resultados se muestran en la **tabla 5**:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Mn_2O_3	Cr_2O_3	PPI
							(%)						
CG	39,55	31,58	12,68	0,05	0,53	0,13	0,14	0,17	0,52	0,04	0,14	0,24	14,37

Tabla 5: Composición química de la arcilla del yacimiento Cayo Guam

El contenido total de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 es superior al 70 % para la arcilla evaluada, lo cual permite asegurar que el material caracterizado cumple con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos. Los altos contenidos de Fe_2O_3 reportados para la muestra se asocian en primer lugar a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, como se evidencia en el color pardo-rojizo de la muestra, aunque no se descarta la presencia de sustituciones isomórficas del Al por el Fe en la capa octaédrica de los minerales arcillosos. Los altos valores de la relación Al_2O_3 / SiO_2, superiores a 0,6 para la arcilla de Cayo Guam, se asocian con un contenido relativamente alto de fases arcillosas.

En la **tabla 6** se reportan las principales fases minerales identificadas mediante DRX en la materia prima.

	Arcillas tipo 1:1	Arcillas tipo 2:1	Óxidos / Hidróxidos de Hierro	Cuarzo	Calcita
CG	+++		+	+	

Tabla 6: Composición mineralógica de la roca arcillosa

En el yacimiento se determinó que el mineral arcilloso más abundante es la caolinita, acompañado por la presencia de minerales acompañantes principalmente cuarzo, además de la presencia de fases minerales ricas en hierro como la hematita (Fe_2O_3) y la goethita (α-FeO(OH)).

Los principales cambios estructurales que ocurren en el sistema con el aumento de la temperatura pueden observarse en la **Figura 3**, donde se muestran los resultados del ATG para la arcilla en su estado natural.

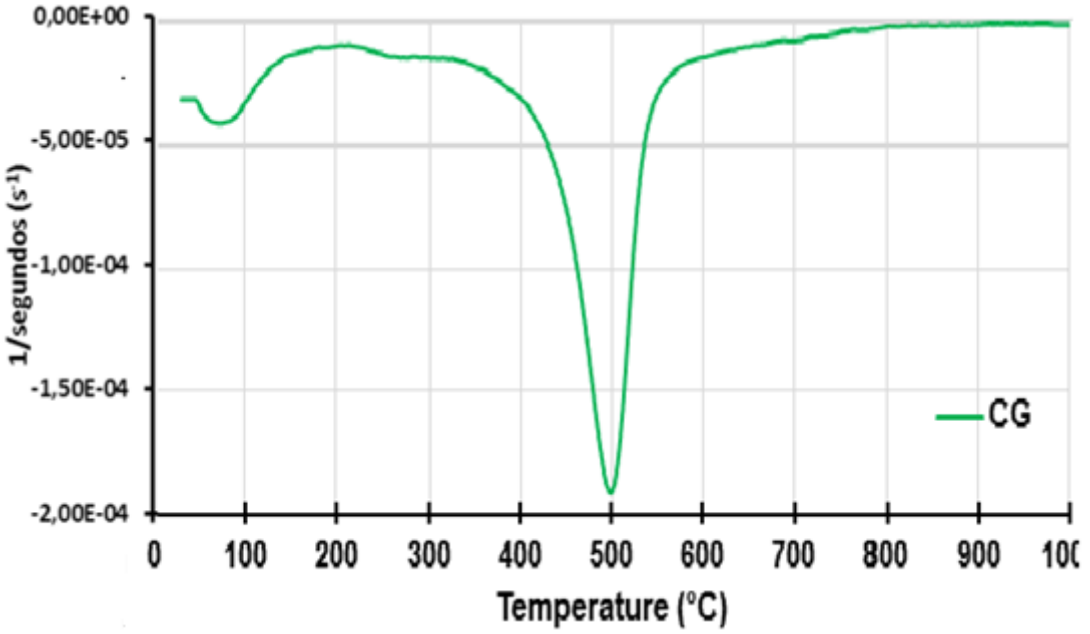

Figura 3: Resultados del ATG para la arcilla del yacimiento Cayo Guam en su estado natural.

Para el material arcilloso se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores a los 150 °C, asociada a la pérdida de agua absorbida superficialmente en la muestra. En la materia prima analizada se observa entre los 350 °C y los 650 °C la desoxhidrilación del mineral arcilloso. Este efecto está asociado a la pérdida de los OH^- estructurales de la caolinita, aunque pueden presentarse contribuciones menores de otras fases arcillosas del tipo 2:1.

3.2. Evaluación de la reactividad puzolánica

Los resultados que a continuación se presentan fueron obtenidos a partir de ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica con utilización del protocolo R^3.

3.2.1 Ensayo de calorimetría Isotérmica

En la **figura 4** se muestran las curvas de calor total acumulado normalizado a la masa de puzolana, para un período de 7 días y 12 horas como resultados de los ensayos de calorimetría isotérmica realizados a las muestras de MK, CG y Zeolita en pastas $Ca(OH)_2$-puzolana utilizando el protocolo R^3. La reacción puzolánica es una reacción exotérmica, el calor total acumulado está

relacionado de forma directa con la cantidad de productos de hidratación que se generan, por tanto, un incremento en el calor acumulado indica una mayor formación de productos de hidratación y por tanto una mayor reactividad. Es necesario destacar que lo que más influye en el calor de hidratación es la reacción que involucra la formación de productos ricos en Al (ver **Anexo 2**).

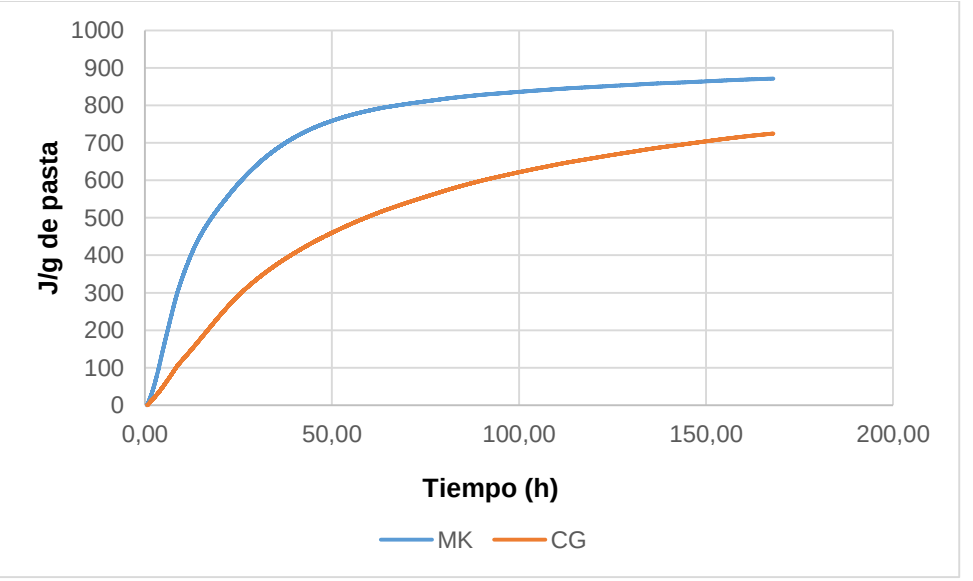

Figura 4: Curvas de calor acumulado determinadas mediante ensayo de calorimetría isotérmica

Se observa que los mayores valores de reactividad corresponden al MK lo cual es correspondiente con la composición del mismo. El comportamiento de CG se corresponde con lo obtenido del ensayo de solubilidad alcalina observándose un incremento del calor acumulado a horas tempranas (hasta 24 horas), el cual continua pero de manera menos pronunciada luego de las 40 horas, para el caso del MK el incremento en los valores de calor acumulado es pronunciado en las primeras horas (hasta las 16 horas) y antes de llegar a las 20 horas el incremento deja de ser significativo lo cual se corresponde con los resultados obtenidos del ensayo de solubilidad alcalina donde luego de las 16 horas se observaba, de manera general, una disminución de Si y Al disuelto, especies responsable de la formación de los productos de hidratación en las pastas evaluadas.

3.2.2 Ensayo de solubilidad alcalina

Los resultados de los ensayos de solubilidad alcalina para la muestra de MK se muestran en las **figuras 5 y 6,** donde se representan las cantidades de Si y Al disueltos en solución de NaOH según el diseño de experimento utilizado.

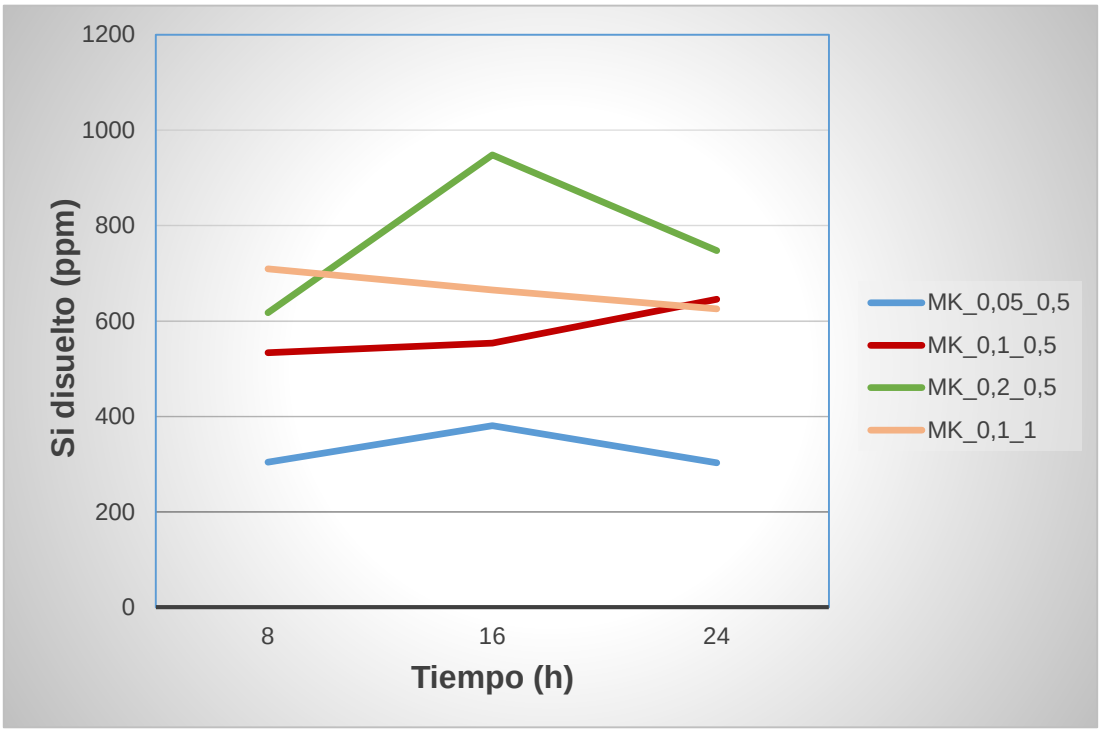

Figura 5: Cantidad de Si soluble del MK

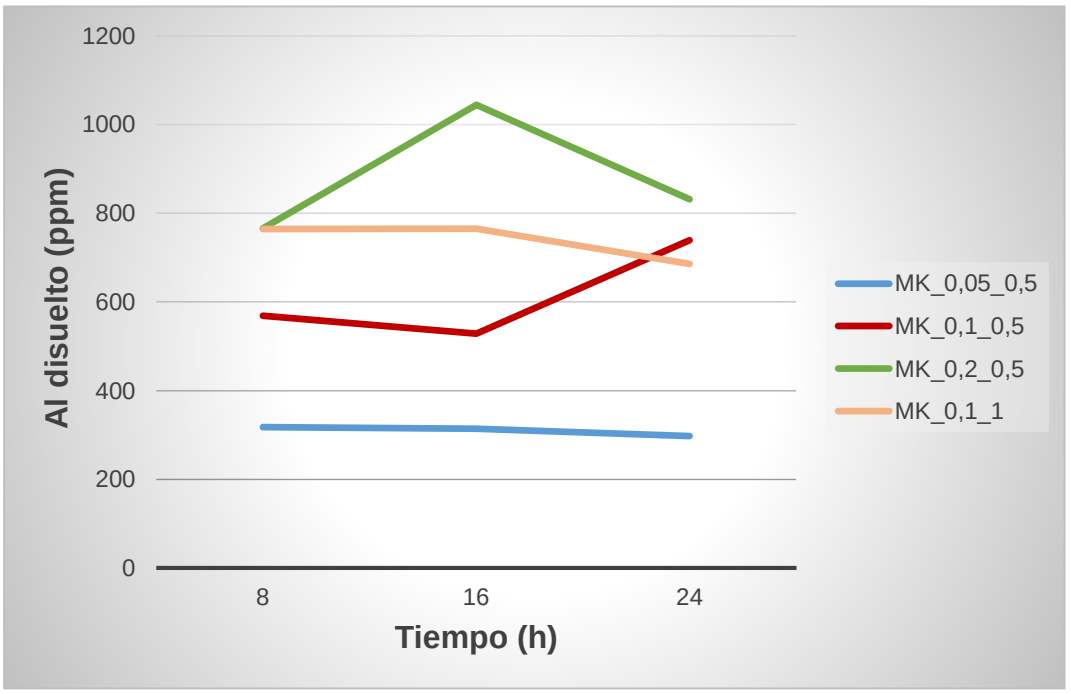

Figura 6: Cantidad de Al soluble del MK

Para un material muy reactivo como lo es el MK, las cantidades de Al disuelto es mayor que la de Si disuelto y a medida que aumenta la masa de material

ensayado en solución aumenta el contenido de Si y Al disuelto de lo que resulta el siguiente orden de reactividad MK_0,2_0,5; MK_0,1_0,5 y MK_0,05_0,5. Al aumentar la concentración de NaOH de 0,5 a 1mol/l para una misma masa de MK se aprecia un incremento de Si y Al disuelto para la serie MK_0,1_1 respecto a la serie MK_0,1_0,5. Cuando analizamos el comportamiento del material para los diferentes tiempos de ensayo se observa que en el ensayo con mayor cantidad de muestra serie MK_0,2_0,5 presenta un aumento pronunciado de Si y Al soluble entre las 8 y 16 horas tiempo donde alcanza un máximo de solubilidad y luego del cual comienza a descender el contenido de Si y Al disuelto, lo cual se asocia a la posible formación de un gel por la interacción entre el Si, el Al y el Na en solución. Sin embargo para el caso donde la masa de muestra es de 0,1 gramos, serie MK_0,1_0,5, la cantidad de Si y Al disuelto aumenta en el intervalo de 8 a 16 horas de manera moderada y luego de 16 horas ocurre un incremento pronunciado de las especies reactivas en solución, en el caso de la serie MK_0,1_1 se observa un comportamiento contrario pues al aumentar el tiempo de ensayo se aprecia una disminución de Si y Al disueltos, para esta última especie es más marcado el descenso luego de las 16 horas.

En las **figuras 7 y 8** se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de solubilidad alcalina para la muestra de CG, se muestran cantidades de silicio y aluminio disueltos en solución de NaOH según el diseño de experimento utilizado.

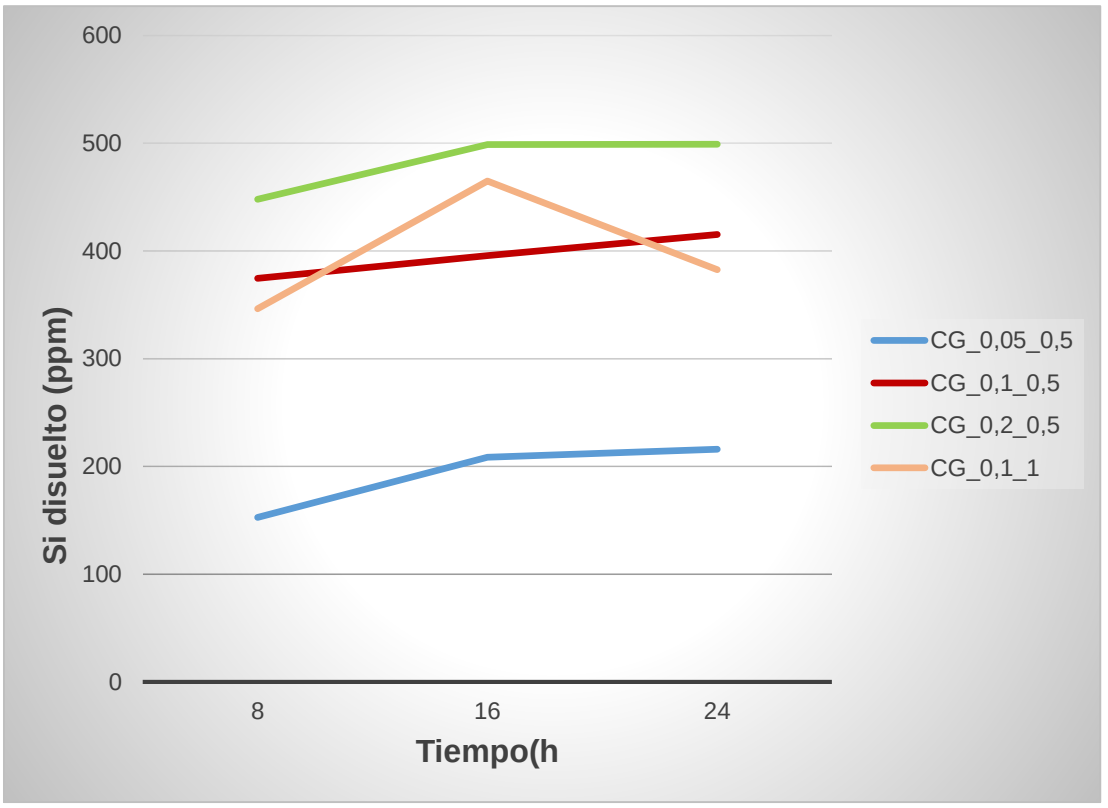

Figura 7: Cantidad de Si soluble de CG

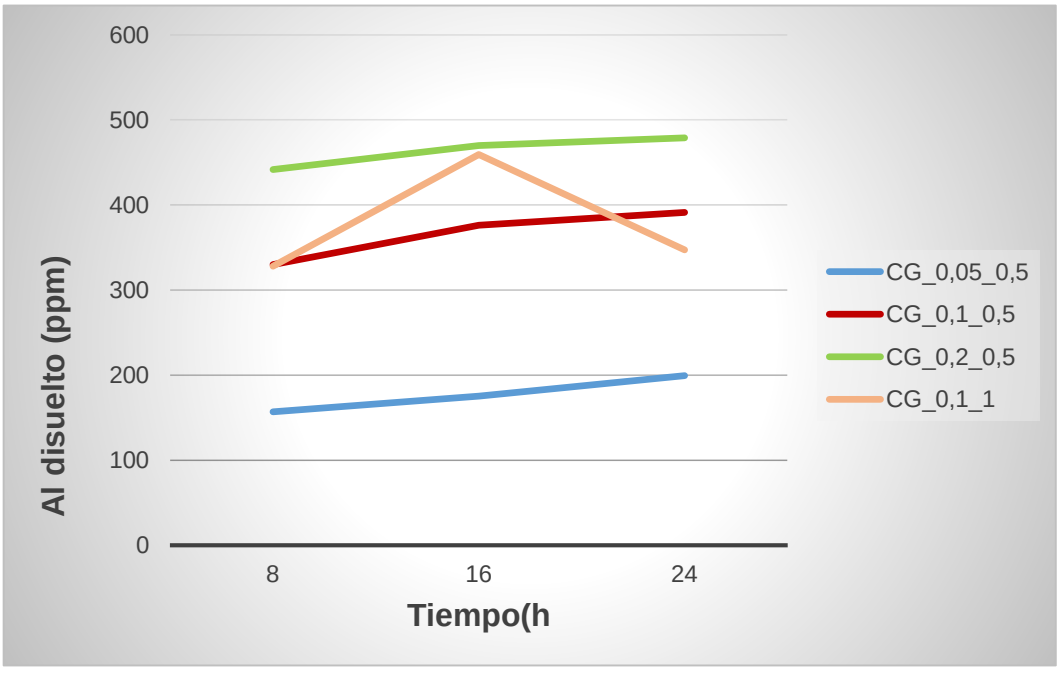

Figura 8: Cantidad de Al soluble de CG

Los resultados del ensayo de CG muestran cantidades de Si y Al disueltos similares. El aumento del contenido de Si y Al disuelto es proporcional al aumento de la masa de material ensayado en solución, de lo cual se obtiene el siguiente orden de reactividad CG_0,2_0,5; CG_0,1_0,5 y CG_0,05_0,5. Al aumentar la concentración de NaOH de 0,5 a 1mol/l para una misma masa de material evaluado las cantidades de Si y Al disuelto son similares lo cual es apreciable en las series CG_0,1_0,5 y CG_0,1_1. Cuando analizamos el comportamiento del material para los diferentes tiempos de ensayo se observa para las series CG_0,05_0,5; CG_0,1_0,5 y CG_0,2_0,5 que existe un aumento de Si y Al soluble entre las 8 y 16 horas, tiempo donde alcanza un máximo de solubilidad y luego se mantiene casi constante en el tiempo. Sin embargo, para el caso de serie CG_0,1_1 la cantidad de Si y Al disuelto aumenta de manera pronunciada en el intervalo de 8 a 16 horas donde alcanza su máximo de solubilidad y luego desciende, lo cual puede deberse a la formación de un gen por la interacción del Si, Al y Na en solución.

En las **figuras 9 y 10** se muestran las cantidades de Si y Al disuelto para los dos materiales ensayados.

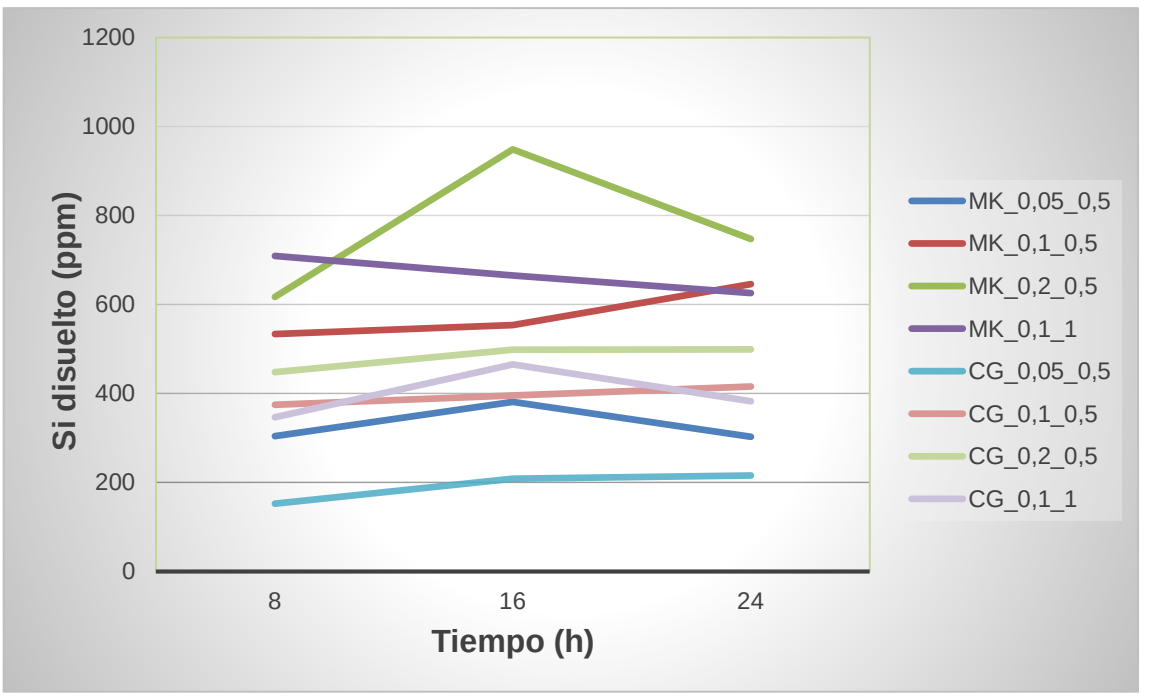

Figura 9: Cantidad de Si soluble en muestras de MK y CG

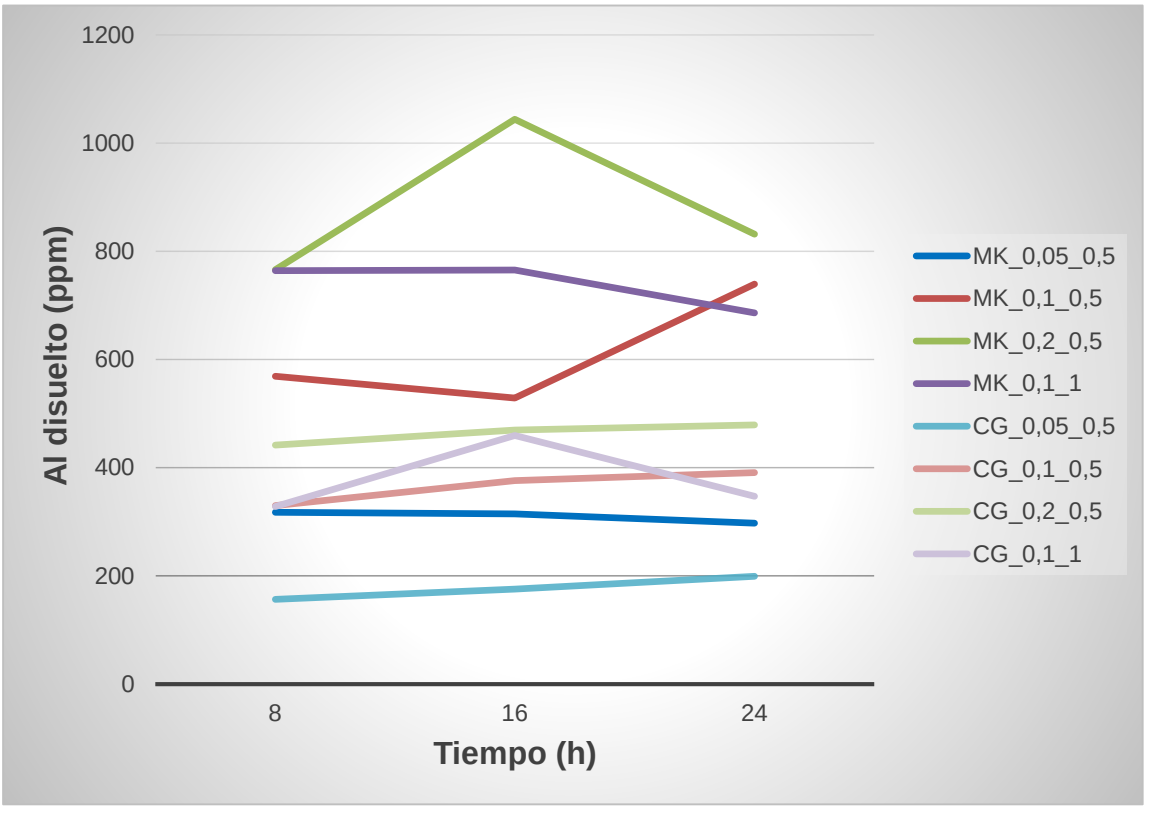

Figura 10: Cantidad de Al soluble en muestras de MK y CG

Para la muestra de MK ensayada las cantidades de Si y Al disueltas son el doble de las obtenidas al ensayar la muestra de CG. En ambos casos al aumentar la masa aumenta el número de especies reactivas disueltas y el tiempo de ensayo con mejores resultados es 24 horas de manera general, al cambiar la concentración de NaOH se observa que para una misma masa el comportamiento es diferente para cada valor de concentración.

Conclusiones generales:

Los ensayos de solubilidad alcalina y calorimetría isotérmica en pastas $Ca(OH)_2$ -puzolana utilizando el protocolo R^3 realizados a la muestra de MK dan como resultado mayor cantidad de especies reactivas en disolución en el MK en comparación con CG**.**

La muestra de MK evaluada tiene un comportamiento más reactivo a tiempo de ensayo de 16 horas y masa de muestra igual a 0,2 gramos para concentración de solución alcalina de 0,5 mol/l. Bajo iguales condiciones de concentración de la solución alcalina y masa de muestra igual a 0,1 gramos se obtiene mayor reactividad a las 24 horas. Al aumentar la concentración de solución alcalina a 1 mol/l se obtiene mayor reactividad del material cuando la masa de muestra es de 0,1 gramos y el tiempo de ensayo es de 8 horas.

El producto de calcinación a 850°C de la arcilla de Cayo Guam es más reactivo a un tiempo de 24 horas para una masa de muestra de 0,2 gramos a una concentración de solución alcalina igual a 0,5 mol/l. Al aumentar la concentración de solución alcalina a 1 mol/l el material es más reactivo a las 16 horas para una masa de muestra de 0,1 gramos.

De manera general la cantidad de especies Si y Al disueltas en solución alcalina aumentan con el incremento de la relación masa de puzolana/volumen de solución y el aumento de la concentración de la solución alcalina.

Los tiempos para los cuales se obtienen las máximas concentraciones se comportan de manera diferente según la reactividad del material.

Recomendaciones:

Realizar ensayos de evaluación de la reactividad puzolánica mediante solubilidad alcalina para tiempos mayores que 24 horas.

Evaluar la reactividad puzolánica de otros materiales puzolánicos empleando el ensayo de solubilidad alcalina.

Referencia bibliográfica:

1. AITCIN, P.C. 2000. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research. p. 1349-1359.
2. ALONSO, S. and PALOMO, A. 2001. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. Cement and Concrete Research.p.31, 25-30
3. ALUJAS, A. 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Facultad de Construcciones.
4. CASTILLO, R. et al. 2010. Aporte de las arcillas calcinadas a la mejora de la durabilidad de hormigones. Revista Ingeniería de Construcción
5. FERNÁNDEZ, L.R. 2009. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries, in Faculté Sciences et Techniques de L'Ingeniur. École Polytechnique Federale de Lausanne: Lausanne. p. 178.
6. HELLER-KALLAI, L. 2006. Hanbook of clay science. Elsevier Ltd.
7. MARTIRENA, J.F. 2003. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa, in Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Construcciones. Universidad Central de Las Villas: Santa Clara, Villa Clara, Cuba
8. MIELENZ C. 1983 Mineral Admixtures—History and Background. Concrete International. Design & Construction 5: 285-312
9. MORSY, M.S., El-Enein, S.A.A. and Hanna G.B. 1997. Microstructure and hydration characteristics of artificial pozzolana-cement pastes containing burnt kaolinite clay.Cement and Concrete Research.
10. PANE, I. and HANSEN W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. Cement and Concrete Research. p.1155-1164.

11. RAMACHANDRAN V.S. and BEAUDO J. J. 2001 Handbook of analytical Techniques in concrete Science and technology. Ed. Institute for Research in Construction National Research Council. Noyes publications.

12. RAMACHANDRAN. 2002. William Andrews Publishing/Noyes Publications: New York,U.S.A.

13. RICHARDSON, I.G. 1999. The nature of C-S-H in hardened cements. Cement and Concrete Research

14. SCRIVENER K., KIRKPATRICK J. 2008. Innovation in use and research on cementitious material. Cement and Concrete Research (USA) 38: 128–136.

15. SHI, C. and DAY, R.L. 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. Cement and Concrete Research, **31**(5): p. 813-818.

16. SINGH, M. and GARG, M. 2006. Reactive pozzolana from Indian clays--their use in cement mortars. Cement and Concrete Research.

17. SOUZA, P.S.L. and DAL MOLIN, D.C.C. 2005 Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. Cement and Concrete Research. (10): p. 1993-1998.

18. TAYLOR, H.F.W. 1990. ed. Cement Chemistry. Academic Press: London, U.K. 491.

19. WORRELL, E. 2009. Energy Efficiency. **2**(109)

Anexo # 1 : Glosario

Notación simplificada para referir compuestos del cemento:

A: Al_2O_3 **S:** SiO_2 **C:**CaO**M:** MgO
F: Fe_2O_3 **$:** SO_3 **H:** H_2O **N:** Na_2O
K: K_2O

Abreviaturas para fases anhidras e hidratadas:

C3S	$3CaO▪SiO_2$	Silicato tricálcico
C2S	$2CaO▪SiO_2$	Silicato dicálcico
C4AF	$4CaO▪Al_2O_3▪Fe_2O_3$	Ferrita
C3A3CaO▪Al2O3		Aluminato tricálcico
C$H2	$CaSO_4▪2\ H_2O$	Sulfato de calcio dihidratado (Yeso)
CC	$CaCO_3$	Carbonato de calcio
CH	$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio o portlandita
C-S-H	$CaO▪SiO_2▪H2O$	Silicato de calcio hidratado
C-A-S-H	$CaO▪Al_2O_3▪SiO_2▪H_2O$	Silicatoaluminato de calcio hidratado

Fase AFt:

3C3A. 3C$.H32	$3CaO▪Al_2O_3▪3CaSO_4▪32H_2O$	Sulfoaluminatotricálcico hidratado (Ettringita)

Fases AFm:

3C3A.C$.H12	$3CaO▪Al_2O_3▪CaSO_4▪12H_2O$	Monosulfoaluminatotricálcico hidratado
	$3CaO▪Al_2O_3▪0,5Ca(OH)_2▪0,5CaCO_3▪11,5H_2O$	Hemicarboaluminato hidratado
3C3A. C. H11	$3CaO▪Al_2O_3▪CaCO_3▪11H_2O$	Monocarboaluminato hidratado
C2ASH8	$2CaO▪Al_2O_3▪SiO_2▪8H_2O$	Strätlingita (gehlenita hidratada)

Anexo 2: Datos de energías y constantes de las fases formadas en el cemento.

	log K_{S0}	$\Delta_f G°$ [kJ/mol]	$\Delta_f H°$ [kJ/mol]	S° [J/K/mol]	a_0 [J/K/mol]	a_1	a_2	a_3	V° [cm^3/mol]	Ref
(Al-)ettringite[a,b]	-44.9	-15205.94	-17535	1900	1939	0.789			707	[1,2]
tricarboaluminate[a]	-46.5	-14565.64	-16792	1858	2042	0.559	-7.78e6		650	[2,1]
Fe-ettringite[b]	-44.0	-14282.36	-16600	1937	1922	0.855	2.02e6		717	[3,1]
Thaumasite	**-24.75**	**-7564.52**	**-8700**	**897.1**	**1031**	**0.263**	**-3.40e6**		**330**	**[9]**
C_3AH_6 [c]	**-20.50**	**-5008.2**	**-5537.3**	**422**	**290**	**0.644**	**-3.25e6**		**150**	**[10]**
$C_3AS_{0.41}H_{5.18}$ [*c]	***-25.35***	***-5192.9***	***-5699***	***399***	***310***	***0.566***	***-4.37e6***		***146***	***[11]***
$C_3AS_{0.84}H_{4.32}$ [*e]	***-26.70***	***-5365.2***	***-5847***	***375***	***331***	***0.484***	***-5.55e6***		***142***	***[11]***
C_3FH_6 [d**]	***-26.30***	***-4122.8***	***-4518***	***870***	***330***	***1.237***	***-4.74e6***		***155***	***[11]***
$C_3FS_{0.84}H_{4.32}$ [d,e]	**-32.50**	**-4479.9**	**-4823**	**840**	**371**	**0.478**	**-7.03e6**		**149**	**[11]**
$C_3FS_{1.34}H_{3.32}$	**-34.20**	**-4681.1**	**-4994**	**820**	**395**	**0.383**	**-8.39e6**		**145**	**[11]**
C_4AH_{19} [f]	**-25.45**	**-8749.9**	**-10017.9**	**1120**	**1163**	**1.047**		**-1600**	**371**	**[10]**
C_4AH_{13}	**-25.00**	**-7324.3**	**-8300.2**	**700**	**711**	**1.047**		**-1600**	**274**	**[10]**
$C_2AH_{7.5}$	**-13.80**	**-4695.5**	**-5277.6**	**450**	**323**	**0.728**			**180**	**[10]**
C_4AsH_{12} [f,g]	-29.26	-7778.50	-8750	821	594	1.168			309	[2,1]
C_4AcH_{11}	-31.47	-7337.46	-8250	657	618	0.982	-2.59e6		262	[2,1]
$C_4Ac_{0.5}H_{12}$	-29.13	-7335.97	-8270	713	664	1.014	-1.30e6	-800	285	[2,1]
C_2ASH_8	-19.70	-5705.15	-6360	546	438	0.749	-1.13e6	-800	216	[2,1]