

# Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas

## Activation of low grade clays at high temperatures

Rancés Castillo<sup>\*1</sup>, Rodrigo Fernández<sup>\*\*</sup>, Mathieu Antoni<sup>\*</sup>, Karen Scrivener<sup>\*</sup>, Adrián Alujas<sup>\*</sup>, José F. Martirena<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Universidad Central de Las Villas, Santa Clara. CUBA

<sup>\*\*</sup> Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL). SUIZA

Fecha de recepción: 23/ 06/ 2010  
Fecha de aceptación: 27/ 10/ 2010  
PAG. 329 - 352

### Resumen

Se presenta una propuesta de producción de puzolanas artificiales a partir de activar arcillas de baja pureza, como alternativa de producción de Metacaolín. Se trabajó básicamente con tierra rica en minerales arcillosos, principalmente caolín. Este material fue sedimentado y luego calcinado a 900 grados Celsius. Igual proceso se realizó al material original sin sedimentar. Producto de la calcinación disminuyó considerablemente la superficie específica, y por ende la actividad puzolánica, que fue evaluada monitoreando el consumo de HC en pastas a varias edades, y la resistencia a compresión en morteros. El material calcinado, aparentemente inerte, fue molido hasta una alta finura. Se introdujo una serie experimental con ceniza de paja de caña, como referencia de puzolana anteriormente estudiada. Las arcillas calcinadas molidas incrementaron cuantiosamente su actividad puzolánica, caracterizado por un mayor consumo de HC en pastas, y una mayor resistencia a compresión en morteros. Aparentemente este cambio se debe al efecto del molido sobre la reactividad de los suelos arcillosos calcinados. Los mejores resultados se obtuvieron para las muestras sedimentadas antes de calcar. La resistencia a compresión de morteros, sustituyendo un 30% del peso de cemento por dicho material, es similar al control (100% cemento) a 7 días, y mayor a 28 y 60 días. Aunque dicha sustitución no disminuye la porosidad total, se disminuye la sorptividad, principalmente en muestras producidas con material sedimentado calcinado y molido. Posiblemente este fenómeno ocurra por un proceso de refinación de poros capilares inducido por la precipitación de productos de la reacción puzolánica.

Palabras Clave: Puzolanas, arcillas calcinadas, microestructura, porosidad, sorptividad

### Abstract

This paper introduces a proposal to produce artificial pozzolans by means of activation of low grade clays, as an alternative to metakaolin production. Basically the work considered clay mineral enriched soils, mainly kaolin. Such material was sediment and later calcined at 900 Celsius degrees. The same process was conducted with non-sediment material. Due to calcinations, the specific surface decreased significantly, and therefore, its pozzolanic activity, which was assessed by monitoring the CH consumption in cement pastes of several ages, as well as compressive strength in cement mortars. Calcined material, apparently inert, was ground until achieving high fineness. An experimental series made of sugar cane straw ash was introduced, as a reference to the pozzolans previously studied. Ground calcined clays increased its pozzolanic activity at a huge extent, which is characterized by a higher consumption of CH in cement pastes and by a higher compressive strength in cement mortars. Apparently this change takes place due to grinding effect on the reactivity of calcined clayey soils. The best results were obtained from sediment samples before their calcinations. The compressive strength of cement mortars, replacing a 30% the cement weight by such material, is similar to the control (100% cement) at 7 days, and higher at 28 and 60 days. Although such replacement does not decrease total porosity, it does decrease sorptivity, mainly in samples produced with calcined and ground sedimented material. Probably this phenomenon occurs because of pores capillary refining process induced by the precipitation of products of pozzolanic reaction.

Keywords: Pozzolans, calcined clays, microstructure, porosity, sorptivity

## 1. Introducción

### 1.1 Contexto del trabajo

En la actualidad, por razones económicas y medioambientales, la industria cementera busca optimizar el uso de materiales de sustitución del clinker de cemento por otros materiales cementicios suplementarios. Tal es el caso de las puzolanas, las cuales constituyen una vía de lograr reducciones en el consumo de cemento,

## 1. Introduction

### 1.1 Work Context

Nowadays, due to economical and environmental reasons, concrete industry is looking after an optimization to replace clinker cement by other supplementary cementitious materials. Such is the case for pozzolans, which constitute a possibility of achieving a reduction of cement consumption,

<sup>1</sup> Autor de correspondencia / Corresponding author:  
E-mail: rancesc@uclv.edu.cu



ya sea como adiciones en el proceso de producción de cemento como en la sustitución de este en la fabricación de hormigones. En ambos casos, es bien conocido que las puzolanas modifican las propiedades físicas y mecánicas del hormigón, al cual aportan beneficios en las diferentes prestaciones que ingenieros, constructores o investigadores diseñen para su uso.

Las puzolanas pueden clasificarse, en dependencia de su origen, en naturales o artificiales. Las puzolanas naturales son las rocas existentes en la naturaleza que no precisan para su empleo nada más que la molienda, siendo característico de ellas que en su composición química predomine la sílice, el aluminio y el hierro. Las mismas no están distribuidas uniformemente en el planeta, pero hay varias zonas donde estos materiales son abundantes, en especial en el llamado "cinturón de fuego" (Martirena, 2003). Por otro lado, las puzolanas artificiales son subproductos de procesos altos consumidores de energía, ya sea por las altas temperaturas requeridas en la calcinación o combustión de materias primas, así como por el alto costo tecnológico asociado al mismo. Sus producciones principales se centran en países desarrollados, donde materiales como la ceniza volante (fly ash), el humo de sílice (silica fume), las escorias de fundición (blast furnace slag) y arcillas calcinadas (metakaolin) se muestran como las de mayor aceptación para la producción de cementos mezclados.

La reacción puzolánica se caracteriza por el consumo de hidróxido de calcio (CH) por parte de la sílice o alúmina reactiva presente en las puzolanas, para formar los hidrosilicatos de calcio (C-S-H). El contenido del gel de estos productos de reacción es generalmente incrementado, propiciando una menor porosidad capilar y por ende superior resistencia y durabilidad (Taylor, 1990; Feldman, 1984; Agarwal, 2006).

El uso de las puzolanas es limitado. Factores como su disponibilidad no universal y la relativamente poca reactividad de algunas, como es el caso del fly ash (Thomas et al., 1999), unido a los aspectos técnico-económicos mencionados, atentan contra un uso más proliferado de las puzolanas en la actualidad, fenómeno este más acentuado en países no desarrollados.

### 1.2 Puzolanas a partir de arcillas calcinadas

Actualmente, uno de los materiales cementicios suplementarios más estudiados y usados los constituyen las arcillas calcinadas en forma de metakaolin.

either as addition in the cement production process or as its replacement in the concrete elaboration. In both cases, it's well known that pozzolans modify concrete physical and mechanical properties, which supply diverse benefits to the use engineers, civil constructors and researchers design for it.

Depending on the source, Pozzolans can be classified as natural or artificial. Natural pozzolans are actually rocks existing in nature and, to be used they do not require anything else but a grinding process, their main characteristic is its chemical composition rich in silica, aluminum and iron content. Such content is not uniformly distributed on the Earth planet however, there are some areas having plenty of them, especially in the so called "fire belt" (Martirena, 2003). On the other side, artificial pozzolans are sub-products of high energy consumption processes, either due to high temperatures required by calcinations or raw material combustion processes, or the high technological cost involved. Artificial pozzolans are mainly produced by developed countries, where materials such as fly ash, silica fume, blast furnace slag and calcined clays (metakaolin) are broadly accepted for the production of blended cements.

Pozzolanic reaction is characterized by the consumption of calcium hydroxide (CH) by reactive silica or alumina contained in pozzolans, forming calcium hydro silicate (C-H-S). Gel content of reactive products is generally increased, providing a minor pores capillary and therefore, higher strength and durability (Taylor, 1990; Feldman, 1984; Agarwal, 2006).

The use of pozzolans is restricted because of limited worldwide availability as well as relatively low reactivity of some of them. Such is the case of fly ash (Thomas et al., 1999) together with the above mentioned technical-economic aspects which threaten a proliferate use of pozzolans, being this phenomenon even more serious in undeveloped countries.

### 1.2 Pozzolans made out from calcined clays

Presently, one of the most used and studied supplementary cementitious materials are calcined clays in form of metakaolin.



Estos materiales, obtenidos a partir del tratamiento térmico de depósitos naturales de mineral caolín, muestran excelentes propiedades puzolánicas debido fundamentalmente a su composición química, estructura amorfa, y alta superficie específica. Durante este tratamiento térmico, factores como la temperatura y tiempo de calcinación, así como la forma y tamaño de las partículas, influyen en la reactividad del metakaolín (MK) (Bich et al., 2009; Gonçalves et al., 2009; Samet et al., 2007).

La temperatura de calcinación de las arcillas influye en las propiedades puzolánicas del material resultante. La mayor reactividad se alcanza cuando el proceso de calcinación provoca la deshidroxilación, dejando como resultado una estructura de arcilla colapsada y desordenada. La temperatura óptima de activación parece depender de la pureza del material y sus minerales acompañantes. Algunos autores han revisado ampliamente este parámetro en estudios anteriores, resumiendo que la temperatura de activación óptima para el caso del caolín se encuentra en el rango de 630-800 °C (Fernandez, 2009; Sabir et al., 2001).

El MK es reconocido por su aporte en las mejoras del hormigón cuando se usa como sustituyente parcial del cemento Portland. Estudios han demostrado que las resistencias en morteros y hormigones a edades tempranas se incrementan, debido al efecto de relleno (filler) y a una acelerada hidratación del cemento, lo cual resulta en un refinamiento de la estructura de poros (Agarwal, 2006; Lawrence et al., 2005). Además, se ha demostrado su aporte en reducir los efectos de la reacción álcali-silice, ya que reacciona en presencia de agua con el hidróxido de calcio presente en la solución del poro para así formar fases cementicias de hidrosilicatos de calcio.

El inconveniente del uso del MK se centra en la necesidad de disponer de arcillas puras en mineral caolín como materia prima para su producción, además de los altos costos de energía que exige su proceso de producción durante la calcinación. Formas viables de disminuir estas desventajas serían el empleo de arcillas de más bajo grado de pureza, unido a un eficiente proceso energético de producción durante su calcinación.

Experiencias anteriores a este trabajo contribuyen a hacer más viable el proceso de calcinación de estas arcillas. Tal es el caso del bloque sólido combustible, el cual garantizaba el proceso de calcinación a temperaturas que oscilaban los 900 °C (Martirena, 1999).

Such materials are obtained from thermal-treated natural kaolin mineral deposits, which have excellent pozzolanic properties mainly because of their chemical composition, amorphous structure, and high specific surface. During this thermal treatment, factors such as temperature, calcinations time, shape and size of particles influence metakaolin reactivity (MK) (Bich et al., 2009; Gonçalves et al., 2009; Samet et al., 2007).

Clay calcination temperature affects the pozzolanic properties of resulting material. The major reactivity is reached when calcination process causes dehydroxylation, which leads to a collapsed and untidy clay structure. The optimal activation seems to depend on the material purity level and its involved minerals. Some authors have widely reviewed this parameter during previous researches, concluding that optimal activation temperature for kaolin is the range between 630-900 °C (Fernandez, 2009; Sabir et al., 2001).

MK is well known by its contribution to concrete improvements, when used as partial substitute of Portland cement. Studies have proved that at early age mortars and concrete strengths are increased, due to filler effect and accelerated cement hydration, which results in a porous structure refinement (Agarwal, 2006; Lawrence et al., 2005). Besides, its contribution in reducing alkali-silica reaction has also been demonstrated, as it reacts under the presence of water with the calcium hydroxide contained in the porous solution, to create in this way cementitious calcium hydro silicate phases.

The inconvenience of MK use is centered on the availability of pure Kaolin mineral clays, as raw material for its production, besides high costs of energy involved in the calcination elaboration process. A feasible solution to decrease such disadvantage factor could be the use of lower grade clays as well as an effective energetic production process during calcination.

Former experimental studies contribute to elaborate a more feasible calcination process for these clays. Such is the case of solid fuel block matter, which guaranteed the calcination process at temperatures reaching 900 °C (Martirena, 1999).

Teniendo en cuenta este antecedente se fabricó un horno experimental para acometer la quema de esta combinación densificada de biomasa y arcilla, con vista a recolectar los residuos de dicho proceso y evaluar sus potencialidades como puzolana. Luego de un estudio detallado de la ceniza producida a partir de la quema del bloque sólido combustible, se detectó que la misma poseía deficiente actividad puzolánica. Las condiciones descontroladas de quema provocaron la presencia de altos contenidos de material sin quemar y de residuos de carbón en la ceniza recolectada, comprometiendo seriamente la reactividad de la misma. Esto condujo a la decisión de procesar y estudiar por separado el material arcilloso.

En un trabajo anterior se empleó con otros objetivos esta misma arcilla, es decir, de igual procedencia, proceso de sedimentación y tratamiento térmico (Fernandez, 2009). Este demostró como a medida que se incrementaba la temperatura de calcinación, de 600 ° C hasta alcanzar los 1000 ° C, aparecía una considerable disminución de la superficie específica (de aproximadamente 40 m<sup>2</sup>/g a menos de 5 m<sup>2</sup>/g), debido básicamente a la aglomeración de las partículas y por el fenómeno de sinterización de la fase líquida. Producto a ello, la reactividad de esta arcilla era significativamente afectada. En el presente estudio las arcillas usadas son molidas después de la calcinación a 900 ° C, con vistas a revertir dicho fenómeno.

Este trabajo plantea una propuesta concreta: la utilización de materiales locales, en este caso un suelo arcilloso con mineral caolinita de bajo grado de pureza, como fuente natural para la producción de puzolanas muy reactivas a partir de un tratamiento térmico por calcinación. Este suelo arcilloso es abundante en Cuba (Delgado, 2003), lo cual garantiza la disponibilidad de materia prima para posibles producciones de esta puzolana.

El consumo energético asociado al proceso de calcinación de estas arcillas, con vista a la obtención de una puzolana muy reactiva, puede desarrollarse de forma eficiente al utilizar como combustible alternativo una biomasa procedente de procesos agroindustriales. Es por ello que el bloque sólido combustible permite acometer un proceso de calcinación más económicamente viable y menos dependiente de una fuente de energía externa (Martirena et al., 2007). Un factor fundamental es el empleo de tecnologías apropiadas que permitan un eficiente proceso de quema de este combustible alternativo,

Taking this factor into account, an experimental kiln was elaborated to burn a densified biomass combination with clay, in order to collect waste material from this process and evaluate its potential as pozzolan. After a detailed study of clay resulting from the combustion of solid fuel block, it was found that clay had a deficient pozzolanic activity. Uncontrolled burning conditions provoked the presence of high content of non-calcinated material and carbon waste present in the resulting ashes, thus seriously affecting its reactivity. A decision was made: to process and study the clay material separately.

A previous study, conducted for other purposes, employed clay from the same source, the same sedimentation process and thermal treatment (Fernandez, 2009). The study demonstrated that when calcination temperature rose from 600 ° C to 1000 ° C, the specific surface decreased (approximately from 40 m<sup>2</sup>/g to less than 5 m<sup>2</sup>/g), basically because of particle agglomeration and due to the liquid phase sintering phenomena. Therefore this clay reactivity was significantly affected. The present research includes ground clays resulting from 900 ° C calcination, in order to reverse such phenomenon.

This research poses a solid proposal: the utilization of local materials, in this case of a clayed soil containing low grade kaolinite mineral, as a natural source for production of highly reactive pozzolans resulting from a calcination thermal treatment. Such clay soil is widely present in Cuba (Delgado, 2003), which ensures the availability of raw material for possible production of this pozzolan.

The energetic consumption involved in these clays calcination process, intended to achieve highly reactive pozzolans, can be developed in an effective way by employing as alternative fuel a biomass resulting from agro-industry processes. That is why the solid fuel block allows the development of a feasible cost effective calcination process which is less dependent on an external energy source (Martirena et al., 2007). A fundamental fact is the employment of appropriate technologies leading to an efficient alternative fuel combustion process,

por ejemplo el horno vertical continuo para la producción de ladrillos cerámicos, ya que de esta forma se garantiza reducir considerablemente el contenido de carbón en la ceniza resultante, lo cual favorece las propiedades puzolánicas del material calcinado.

Este documento presenta un programa de trabajo para el estudio y comprensión de la puzolana producida, con vista a su aplicación como sustituyente del cemento Pórtland ordinario (CPO). El mismo abarcó desde el proceso de sedimentación, calcinación y molienda de la arcilla hasta su incorporación y estudio en pastas y morteros.

Las pastas fueron elaboradas para estudiar el efecto de las adiciones empleadas, tanto en su estado fresco como en los cambios microestructurales en su estado endurecido. Por su parte, los morteros fueron fabricados para evaluar la influencia de estos materiales en su resistencia a la compresión y durabilidad.

El análisis de la durabilidad se realizó mediante la técnica de absorción de agua por capilaridad. El efecto de la calidad del hormigón, en lugares cercanos a superficies expuestas, está estrechamente asociado con el grado y tipo de agentes agresivos que pueden penetrar dentro del mismo. Aquellas propiedades que controlan el transporte de estos materiales dentro de la masa de hormigón o hacia el refuerzo, tales como la permeabilidad y la sorptividad, son de particular importancia. El grado con que un hormigón absorbe agua en contacto con su superficie está vinculado a varios aspectos de durabilidad. Los dos parámetros básicos asociados a la absorción son la porosidad efectiva (masa de agua que se requiere para saturar el material) y la sorptividad (grado de penetración) (Khelam, 1988; Hanzic and Ilic, 2003; Muhammed Basheer, 2001).

## 2. Materiales y métodos experimentales

### 2.1 Materias primas

Los ensayos realizados se desarrollaron en el Laboratorio de Materiales de Construcción (LMC), EPFL, Suiza, en colaboración con en el Centro de Investigación y Desarrollo de las Estructuras y los Materiales (CIDEM), UCLV, Cuba. Para la preparación de las pastas y los morteros se empleó el cemento Normo 3, de fabricación suiza, con 32 MPa de resistencia a la compresión a los 28 días, el cual se clasifica como tipo I según la norma americana ASTM C150-02. Un resumen de su composición química y algunas características físicas está presente en la Tabla #1.

for instance the vertical shaft brick kiln for elaboration of ceramic bricks, because in this way, a guaranteed reduction of coal content in waste ashes is achieved, thus increasing the pozzolanic properties of burned material.

This paper introduces a work program for the study and understanding of elaborated pozzolans, in order to introduce its application as a substitute for ordinary Portland cement (OPC). The same study consider stages from clay sedimentation, calcination and grinding processes up to its addition and study in cement pastes and mortars.

Cement pastes were elaborated to study the effect of employed additions, in its fresh state as well as for the micro-structural changes in its hardened state. On the other hand, mortars were elaborated to evaluate the influence of such materials on compressive strength and durability.

Durability analysis was developed by means of the capillary water absorption technique. The effect of concrete quality, in locations close to exposed surfaces, is closely linked to the grade and type of aggressive agents that can penetrate it. Such properties controlling the transport of these materials inside the concrete mass or towards the reinforcement are of great relevance such as permeability and sorptivity. The extent a concrete absorbs water in contact with its surface is related to several durability aspects. Two basic parameters related with absorption are effective porosity (water mass required for material saturation) and sorptivity (penetration extent) (Khelam, 1988; Hanzic and Ilic, 2003; Muhammed Basheer, 2001).

## 2. Materials and experimental methods

### 2.1. Raw Materials

Studies are developed at the Laboratory of Construction Materials (LMC), EPFL, in Switzerland in cooperation with the Centre for Research and Development of Structures and Materials (CIDEM), UCLV, Cuba. For elaboration of pastes and mortars Normo 3-cement was employed, which is produced in Switzerland, with a 32 MPa compressive strength at 28 days that is ranked as Type I, by the American regulation ASTM C150-2. A summary of its physical composition and some physical features are indicated in Table #1.



Se estudiaron básicamente dos tipos de arcillas calcinadas: suelo arcilloso, designado como T120 y arcilla sedimentada, producto de la sedimentación de dicho suelo, designada como AS-900. Ambos materiales fueron calcinados a 900 °C durante 1 hora, bajo condiciones controladas de temperatura en un horno de laboratorio, y molidos durante 120 minutos en un molino de bolas con capacidad de 600 litros.

El material usado para producir ambas arcillas calcinadas fue un suelo arcilloso de la región central del país, usado tradicionalmente para la producción de productos cerámicos, básicamente ladrillos y bloques cerámicos. Este suelo se caracteriza por ser una mezcla de minerales de arcilla, básicamente caolinita y montmorillonita, todos ellos con muy bajo grado de pureza (Fernandez et al., 2008).

Otra adición utilizada fue ceniza de paja de caña (SC), con el objetivo de realizar un análisis comparativo con una puzolana anteriormente estudiada (Martirena et al., 2006), la cual fue molida en las mismas condiciones que las arcillas calcinadas. Además, para poder comparar sólo el aporte de las adiciones minerales activas en las diferentes mezclas, se empleó un filler calcáreo (F) como referencia. Este fue molido durante 60 minutos, hasta alcanzar una finura similar al resto de las adiciones. Las propiedades físicas y químicas de todas las adiciones usadas en el presente estudio aparecen también mostradas en la Tabla #1.

Two types of calcined clays were basically studied: clayey soil, designated as T120 and sedimented clay, resulting from such soil settlement designated as AS-900. Both materials were calcined at 900 °C during one hour, under controlled temperature conditions by a laboratory furnace and, ground during 120 minutes by a ball-mill with 600-liters capacity.

The material used to elaborate both calcined clays consisted in a clay soil from the county central zone, traditionally used for the production of ceramic elements, mainly bricks and ceramic blocks. This soil is characterized by containing a clay mineral mixture, basically kaolinite and montmorillonite, all of them with a low purity grade (Fernandez et al., 2008).

Another addition employed was sugar cane straw (SC), in order to conduct a comparative analysis using a previously studied pozzolan (Martirena et al., 2009), which was ground under same conditions that calcined clays. Besides, only in order to compare the action of active mineral additions, calcareous filler (F) was employed as a reference. The later was ground during 60 minutes, until reaching a similar finesse than the rest of additions. Physical properties of all additions employed in the present study are also shown in Table #1.

Tabla 1. Composición química y propiedades físicas de los cementos y adiciones utilizadas  
Table 1. Chemical composition and properties of employed cements and admixtures

Propiedades/Properties	CP N3	SC	T120	AS-900	F
SiO <sub>2</sub>	21.01	70.40	57.74	43.89	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.626	2.42	18.71	24.73	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.603	1.38	7.07	11.13	0.13
CaO	64.18	9.76	1.85	1.38	54.78
MgO	1.823	2.28	1.80	2.63	0.27
SO <sub>3</sub>	2.78	0.35	0.02	0.08	0.1
K <sub>2</sub> O	0.939	3.60	0.65	1.10	0.10
MnO	0.029	0.10	0.12	0.14	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.197	0.23	2.68	1.99	0.10
PPI	1.26	3.97	8.57	9.81	43.00
Álcalis/Alcali % (Na <sub>2</sub> O) eq	0.82	2.60	3.11	2.70	0.17
Superficie específica/Specific surface (m <sup>2</sup> /g)	0.79	3.25	7.05	5.19	1.09
Densidad/Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.17	2.58	2.86	2.59	2.70
Tamaño medio de grano/Average grain size (µm)	28.21	5.49	3.83	7.47	13.01

En la Figura 1 se comparan las curvas granulométricas de todas las adiciones y el cemento usado en este estudio, obtenidas por granulometría laser. Puede verse como el cemento Pórtland Normo 3 (CP-N3) posee con 28.21  $\mu\text{m}$  el tamaño medio de partícula más grueso. Mediante los respectivos tratamientos a las adiciones, fue posible obtener y utilizar materiales más finos que el cemento Pórtland empleado, logrando como tamaño promedio de partícula: SC 5.49  $\mu\text{m}$ , T120 3.83  $\mu\text{m}$ , AS-900 7.47  $\mu\text{m}$  y F 13.01  $\mu\text{m}$ .

El hecho de que la arcilla sedimentada, después de calcinada y molida (AS-900), muestre mayor promedio de partícula respecto al material calcinado y molido sin sedimentación previa (T120) se debe a que en este último existen pequeñas partículas de impureza de cuarzo, provenientes del suelo originario, que actúan como agentes de molienda en este proceso, ya que son más duro que el resto de los materiales presentes. Por otro lado, al eliminar por sedimentación estas partículas de cuarzo, el material obtenido aumentó su fracción arcillosa, y con ello la alta plasticidad asociada a estos materiales. Esto pudo influir en una mayor aglomeración entre los granos de arcilla durante la molienda, provocando que apareciera en el material AS-900 un pequeño grupo de partículas con tamaños superiores a 100  $\mu\text{m}$ .

In Figure 1, granulometric curves of all employed additions and cement obtained by means of laser granulometry, studied by this research, are compared. It is noticed that Portland cement 3 (CP-N3) has at 28.21  $\mu\text{m}$  the thicker average particle size. By means of respective treatments on additions, it was possible to reach and to employ finer materials than the used Portland cement, reaching an average particle size: SC 5.49  $\mu\text{m}$ , T120 3.83  $\mu\text{m}$ , AS-900 7.47  $\mu\text{m}$  and F 13.01  $\mu\text{m}$ .

The fact that sediment clay, after calcination and blending processes (AS-900), yields higher particle sizes regarding the non-previously calcined and ground material (T120) is due to the latter has small impure quartz particles, coming from the original soil, which act as blending agents in this process and they are harder than the rest of materials involved. On the other side, when eliminating these quartz particles by means of sedimentation process, material obtained increased its clay fraction and consequently also the plasticity associated to such materials. It may have lead to a higher agglomeration among the clay grains during blending process, enabling the presence of a small group of particles of sizes higher than 100  $\mu\text{m}$  in AS-900 material.

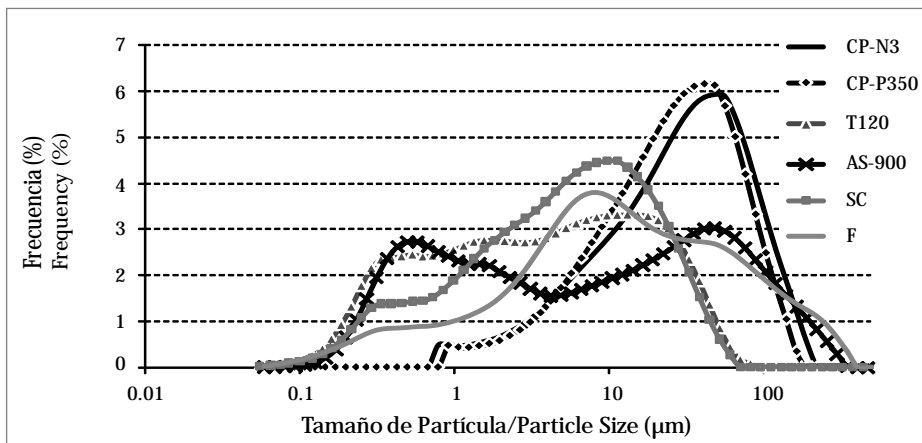


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas  
 Figure 1. Particles size distribution of raw materials

2.2 Método experimental

De forma general, el presente estudio se dividió en las siguientes fases experimentales:

Fase 1: Proceso de sedimentación y calcinación del suelo arcilloso y la arcilla sedimentada.

2.2 Experimental Method

The present study was generally divided into the following experimental phases:

Phase 1: Sedimentation and calcination process of a clay soil and sediment clay.

El proceso de sedimentación se realizó debido a la necesidad de estudiar una arcilla purificada proveniente de un suelo arcilloso. Para ser eficientes en este proceso, y con vistas a obtener los menores tamaños de grano posible, fue necesario deflocular las partículas de arcilla. Para ello se utilizó el silicato de sodio como agente defloculante, debido a sus características dispersantes expuestas por productores, a una concentración de 0.02%. Para la calcinación, los materiales fueron colocados en crisoles cerámicos dentro de la mufla de laboratorio. La temperatura fue elevada hasta los 900 °C a un ritmo de 300 °C/h, y luego de alcanzarla se mantuvo constante durante 1 hora.

Fase 2. Activación a través de molienda de las arcillas calcinadas, ceniza de paja de caña y filler calcáreo.

Una vez obtenido el material calcinado, era necesario realizar un proceso de activación con vista a revertir los problemas encontrados en su reactividad puzolánica. Como estas deficiencias aparecieron producto de una considerable disminución de su superficie específica, debido básicamente a la aglomeración de las partículas y por el fenómeno de sinterización de la fase líquida, se decidió acometer un proceso de molienda.

Por otro lado, estos materiales serían evaluados al reemplazar un 30% del cemento Pórtland ordinario en la fabricación de pastas, morteros y hormigones. Al utilizar un tamaño promedio de partícula inferior en dicha sustitución, además de garantizar una mayor compacidad en la matriz, también se influirá en la demanda de agua y por tanto en las propiedades reológicas de los sistemas mencionados, principalmente en su fluidez.

Para evaluar el efecto de la finura en la fluidez de los diferentes sistemas cementicios, se realizó el ensayo del cono de Marsh en pastas de cemento – adición, según lo establecido en la norma cubana NC 461:2006 “Determinación de la fluidez de lechadas de cemento Pórtland empleando el embudo Marsh”, la cual toma como base la norma americana ASTM C 939-97: “Standard test method for flow of grout for preplaced – aggregate concrete (flow cone method)”. El estudio se realizó para el suelo arcilloso y calcinado sin sedimentar, pues era el material más fino de las adiciones empleadas, tal y como luego se demostró. Para ello se fabricaron pastas con una relación constante agua – aglomerante de 0.4 y con 30% de sustitución para los sistemas mezclados. Básicamente se evaluaron 60 minutos y 120 minutos como tiempos de molienda, para los cuales se determinó el por ciento mínimo de aditivo químico necesario para alcanzar una fluidez deseada (30 – 40 segundos) igual a la pasta control de cemento sin adición mineral.

The settlement process was developed due to the need of studying purified clay coming from a clay soil. In order to conduct an effective process, to reach the smallest grain sizes as possible, it was necessary to deflocculate clay particles. Sodium silicate was employed as deflocculating agent, at a 0.02% concentration, due to its dispersing features exposed by producers. For calcination, materials were arranged in melting pots inside a laboratory muffle. The temperature was increased up to 900 °C, at a rate of 300 °C/hour, and after reaching limit it was maintained at a constant rate during 1 hour.

Phase 2. Activation of calcined clay, sugar cane straw ash and calcareous filler by means of grinding.

Once calcined material was obtained, it was necessary to conduct an activation process in order to reverse problems found in its pozzolanic reactivity. Since such deficiencies rose due to a considerable decrease of specific surface, mainly because of particles agglomeration and due to the liquid phase sintering phenomena, it was decided to conduct a grinding process.

On the other hand, materials would be assessed when replacing a 30% of ordinary Portland cement in the elaboration of cement pastes, mortars and concrete. By employing a lower average particle size for such replacement, besides guaranteeing a higher matrix compaction it would also affect water demand and therefore, rheological properties of afore mentioned systems, mainly its fluidity.

In order to assess the finesse effect of different cementitious systems, a Marsh cone test was developed on cement pastes – addition, as established by the Cuban regulation NC 461:2006 which is based on the American regulation ASTM C 939-97: “Standard test method for flow of grout for preplaced – aggregate concrete (flow cone method)”. The study was conducted on a calcined non-sedimented clay soil, since it was the finest addition material, as it was proven later. To this effect, cement pastes were made with 0.4 steady water – binder ratio and a 30% replacement rate for blended systems. 60 and 120 minutes grinding time were basically assessed, and the minimum chemical additive percentage was determined for them in order to reach a desired fluidity (30 – 40 seconds) the same as in the cement control paste without mineral addition.



Para cada por ciento de aditivo, determinados según el peso total de aglomerante (cemento + adición), se realizaron cuatro réplicas del ensayo. Se empleó el MAPEFLUID N-200 como aditivo líquido superplastificante reductor de agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.1 y son graficados en la Figura 1.1

Fase 3: Estudio en pastas de la reactividad de los diferentes materiales.

Todas las pastas fueron fabricadas utilizando el cemento Normo 3 como aglomerante principal. En todas ellas, excepto para la mezcla de Pórtland puro, se utilizaron niveles de sustitución del cemento de 30% en peso. La relación agua/aglomerante de 0.4% se mantuvo constante en todos los casos.

La reactividad en pastas de las arcillas calcinadas, así como del resto de las adiciones, fue estudiada mediante la evolución del consumo de hidróxido de calcio (CH) en el tiempo. El seguimiento del pico de portlandita en las pastas de cemento por difracción de rayos X (Figura 2), su cuantificación por termogravimetría (Figura 3), y la cantidad de agua químicamente combinada (Figura 4) permitió detectar la actividad pozzolánica en las mismas a 1, 7 y 28 días de edad.

El efecto del molido en la reactividad de las arcillas calcinadas fue también evaluado por termogravimetría. Para ello se emplearon dos series experimentales, designadas como T0 para el suelo arcilloso y AS-0 para la arcilla sedimentada, ambos materiales calcinados y sin moler. Los resultados se muestran en la Figura 5.

Con el fin de estudiar el efecto de las adiciones minerales en la porosidad del material, se evaluaron todas las pastas a 7 y 28 días en el porosímetro por intrusión de mercurio. Los resultados de este experimento son expresados en la Figura 6, donde se relacionan los valores acumulados de la porosidad en función del tamaño de poro.

Fase 4: Aplicación y estudio en morteros.

Se fabricaron probetas de 40x40x160 mm de mortero según los procedimientos de la norma EN 1015-2:1998/A1:2006, usando como aglomerante principal cemento Pórtland Normo 3. Se mantuvo un 30% de sustitución del cemento por las adiciones, usando siempre una relación agua aglomerante de 0.5. El ensayo posterior a flexión y compresión a 1, 7, 28 y 60 días se realizaron según los requerimientos de la norma EN 1015-11:1999/A1:2006. Arena normalizada (SIA 162) fue usada para todas las muestras de mortero.

For each percentage of additive, determined in accordance with the total weight of binder (cement + addition), four test repeated samples were made. MAPEFLUID N-200 was employed as super-plasticizing liquid admixture water reducer. Results obtained are shown in Table 1.1 and depicted in Figure 1.1.

Phase 3: Study on cement pastes of reactivity for different materials

All cement pastes were made by employing Normo 3 cement as main binder. All of them, except pure Portland mixture, employed levels of 30% weight cement replacement. The ratio 0.4 % water / binder were maintained constantly for all cases.

Reactivity in calcined clay pastes, as well as for the rest of additions, was studied in time by means of the calcium hydroxide's (CH) consumption evolution. The peak follow-up of portlandite in cement pastes by means of x-rays diffraction (Figure 2), its quantification by means of thermo-gravimetric analysis (Figure 3), and the amount of chemically combined water, allowed the detection of pozzolanic activity at 1, 7 and 28 days of age.

The reactivity blending effect on calcined clays was also assessed by thermo-gravimetric analysis. Two experimental series were employed, designated as T0 for clay soil and AS-0 for sediment clay, both calcined and non-ground materials. Results are shown in Figure 5.

In order to study the effect of mineral additions on material porosity, all cement pastes were evaluated at 7 and 28 days by a mercury intrusion porosimeter. The results of such experiment are expressed in Figure 6, where porosity accumulated values are related in function of pore size.

Phase 4: Application and Study on mortars

40x40x160-mm-mortar specimens were made according to procedures of regulation EN 1015-2:1998/A1:2006, by employing as main binder material Normo 3 Portland cement. Cement was replaced in a 30% by additions, always employing water binder ratio of 0.5. Later the flexural and compressive strength tests at 1, 7, 28 and 60 days were performed according to requirements EN 1015-11:1999/A1:2006. Standard Sand (SIA 162) was employed for all mortar samples.

Al siguiente día se desmoldan y se colocan para su conservación a 30 °C hasta la fecha de ensayo. En la Figura 7 se muestran los promedios de seis valores de resistencia a la compresión para cada muestra de mortero a diferentes edades de ensayo.

A todas las muestras de mortero se le determinó el grado de hidratación a los 7 días, con el fin de correlacionar los valores de resistencia a la compresión con la reactividad mostrada por las puzolanas a esta edad. El grado de hidratación, expresado en por ciento, se refiere a la comparación volumétrica de cemento anhidro, a determinada edad de la muestra, con respecto a la formulación original (Scrivener, 2004). Para ello las muestras de mortero fueron preparadas en secciones pulidas para ser analizadas en el microscopio electrónico de barrido. Mediante el análisis de imágenes tomadas por el microscopio, aplicando un software especializado, pudieron identificarse y cuantificarse las fases hidratadas, anhídras, los poros y los áridos. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos de este análisis.

En el presente trabajo se realizó un ensayo de absorción de agua por capilaridad con el fin de determinar la sorptividad de los diferentes morteros fabricados, para así evaluar el efecto del uso de las puzolanas sobre la durabilidad del material. Para ello se tomaron testigos de 15 cm de altura por 5 cm de diámetro, de un cubo de 15x15x15 cm. fabricado con las mismas dosificaciones usadas en las mezclas de mortero, a diferentes edades y para cada tipo de adición a estudiar. Estos fueron cortados en 3 partes de similar altura, conformando así las muestras a ensayar. Estas muestras se colocaron, perfectamente secas, en un recipiente con una película de agua de aproximadamente 3 mm y se midió en el tiempo la penetración del líquido por medio de la diferencia de peso. Fueron evaluadas las mezclas a 3, 7 y 28 días. El promedio de 3 mediciones por edad para cada tipo de mortero se representa en los resultados mostrados en las Figuras 11 y 12. La sorptividad fue obtenida, para cada muestra y edad de ensayo, según la expresión:

$i = S\sqrt{t}$ , siendo en la misma:

$i$ : volumen de agua absorbido por unidad de sección transversal (mm) ó (mm<sup>3</sup>/mm<sup>2</sup>)

$S$ : sorptividad (mm/√h)

$t$ : tiempo (h)

Otro factor muy importante en la durabilidad del material fabricado es la porosidad capilar.

The following day specimens are unmolded and arranged for conservation at 30 °C waiting for the test date. Figure 7 the shows average of six compressive strength values for each mortar samples at different test ages.

Hydration rate of all mortar samples were determined at 7 days, in order to correlate the compressive strengths values with the reactivity showed by pozzolans at such age. Hydration rate, expressed in percentages, is referred to the volumetric comparison of anhydride cement, at a given test age, in relation with the original formula (Scrivener, 2004). Therefore, the mortar samples were prepared as polished sections to be analyzed by the electronic scan microscope. By means of images analysis from the microscope and by using specialized software the hydrated and anhydride phases, pores and aggregates were identified and quantified. Figure 10 shows the results obtained from this analysis.

The present research included a capillary water absorption test in order to determine different elaborated mortars' sorptivity, and later evaluate the effect of pozzolans employment on material durability. 15 cm height x 15 cm diameter concrete cores were taken from a 15x15x15 cm. cube elaborated with the same dosages used in mortar mixtures, at different ages, for each kind of addition to be analyzed. They were cut into three sections of similar height thus becoming the test samples. Such samples were placed, perfectly hardened, into a container holding a 3 mm-water film and liquid intrusion was measured in time by means of weight differences. They were evaluated at 3, 7 and 28 days. The average of 3 measures per age for each kind of mortar is indicated by results shown in Figures 11 and 12. Sorptivity was obtained for each sample and test age, under the expression:

$i = S\sqrt{t}$ , meaning:

$i$ : absorbed water volume per transverse section unit (mm) or (mm<sup>3</sup>/mm<sup>2</sup>)

$S$ : sorptivity (mm/√h)

$t$ : time (h)

Another remarkable durability factor for elaborated material is capillary porosity.

La misma fue determinada relacionando porcentualmente la masa completamente seca de las muestras analizadas con sus valores de peso saturado sin humedad superficial. Las muestras fueron sometidas a una saturación extrema colocándolas en un recipiente con agua al vacío durante 24 horas. Los resultados se expresan en la Figura 13.

It was determined by percentually relating completely hardened mass in tested samples to the saturate weight without surface humidity. The samples were subjected to extreme saturation by placing them inside a water vacuum container during 24 hours. Results are expressed in Figure 13.

### 3. Resultados y discusión

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Análisis de los resultados en pastas

#### 3.1 Analysis of Pastes Results

El ensayo del cono de Marsh permitió evaluar el efecto de la finura en la fluidez de las pastas de cemento – adición, cuyo comportamiento puede ser correlacionado con los posibles cambios en la reología de morteros y hormigones fabricados con estos materiales. El procedimiento básico de este ensayo consiste en medir el tiempo que se toma en llenar 1 litro de pasta, la cual debe fluir de forma continua desde el cono. Los resultados aparecen recogidos en la Tabla 1.1.

Marsh cone test allowed the assessment of finesse effect on cement – addition pastes fluidity, which behavior may be correlated with possible rheological changes on mortars and concretes elaborated with such materials. The basic test procedure consists in measuring the time spent in filling 1 liter of cement paste, which has to continuously flow from the cone. Results are indicated in Table 1.1.

Tabla 1.1 Resultados del ensayo del cono de Marsh  
Table 1.1 Mash cone test results

Aditivo según peso aglom. (%) Admixture as per binder weight (%)	valores medios de fluidez (s) Fluidity average values (s)			
	CPO OPC	Suelo arcilloso Clay soil		F
		60 min	120 min	
0.10	35.50	-	-	47.75
0.15	-	-	-	34.75
0.20	19.75	x	x	23.75
0.30	-	x	-	18.25
0.40	12.00	x	x	16.50
0.50	-	x	x	-
0.60	-	60.25	33.25	-
0.70	-	42.50	20.25	-
0.80	-	35.75	15.75	-
0.90	-	27.75	-	-
1.00	12.25	23.00	-	-

- no realizado/non developed    x no pasa por el cono/x doesn't pass the cone

La Figura 1.1 muestra una gráfica con el comportamiento de los valores de resultados de dicho ensayo. En esta puede verse como, al moler el suelo arcilloso calcinado durante 60 minutos, se alcanzan valores de fluidez similares a la pasta control de cemento puro cuando se añade el aditivo superplastificante en una cantidad del 0.8% del peso de aglomerante total. Por otro lado, similares valores de fluidez muestra el suelo arcilloso calcinado y molido durante 120 minutos al emplear el aditivo químico en 0.6% del peso total de aglomerante.

Figure 1.1 graphically depicts the behavior of results from the test. It demonstrates that by grinding calcined clayey soil during 60 minutes, fluidity values similar to pure cement control paste are reached when super-plasticizing additive is poured at a 0.8% rate of total binder weight. On the other side, similar fluidity values are shown by ground calcined clay soil for 120 minutes when using the chemical additive at a 0.6% rate of total binder weight.

Como el requisito de selección fue fijado en la mínima cantidad de aditivo necesario para alcanzar la fluidez deseada, se tomó como tiempo de molienda para las arcillas calcinadas el de 120 minutos.

The required selection was settled at minimum amount of additive needed to reach a desired fluidity and, grinding times for calcined clays were settled in 120 minutes.

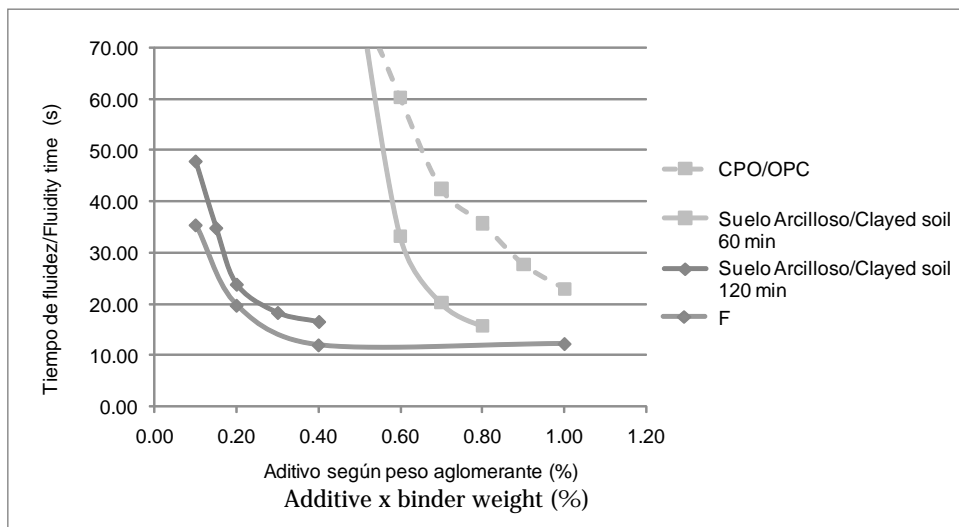


Figura 1.1 Comportamiento de la fluidez en pastas de cemento – adición  
 Figure 1.1 Fluidity behavior on cement – admixture pastes

Mediante la técnica de rayos X se pudo monitorear en el tiempo el proceso de reacción puzolánica, evidenciado por la intensidad del pico de portlandita (18° y 34°) en cada pasta (Figura 2). Todos los sistemas estudiados mostraron un pico más intenso a los 7 días, asociado al aumento de hidróxido de calcio en la matriz cementante producto de la hidratación del cemento Portland en los primeros días. Luego, a los 28 días, se detectaron niveles inferiores de intensidad en este pico, debido al característico consumo de portlandita de la reacción puzolánica. En el sistema cemento – arcilla calcinada (AS-900) el debilitamiento de los picos de HC entre 7 y 28 días es sensiblemente más brusco que en el resto de sistemas, lo cual indica que desarrolló una importante actividad puzolánica.

Los resultados de termogravimetría (TG) en la Figura 3 muestran como el contenido de hidróxido de calcio es inferior para todos los sistemas puzolánicos respecto a la referencia (consumo de HC), siendo más acentuado en el caso de la arcilla calcinada (AS-900), lo cual demuestra que este material aparenta ser el más reactivo de los estudiados.

The x-ray technique allowed monitoring in time the pozzolanic reaction process, demonstrating portlandite peak intensity (18° and 34°) for each paste (Figure 2). All studied systems showed a portlandite peak most intense at 7 days, in relation to the calcium hydroxide of the cement matrix due to the Portland cement hydration during the first days. Afterwards, at 28 days, lower peak intensity levels were detected, because of the characteristic portlandite consumption of pozzolanic reaction. The cement – calcined clay (AS-900) system, the peak CH decrease between 7 and 28 days is sensitively deeper than in the other systems, which indicates that a relevant pozzolanic activity took place.

The thermal-gravimetric results (TG) in Figure 3 indicate that calcium hydroxide is lower for all pozzolanic systems in comparison to the reference (CH consumption), which is even deeper for the case of calcined clay (AS-900) and demonstrate that this material seems to be the most reactive of all studied ones.

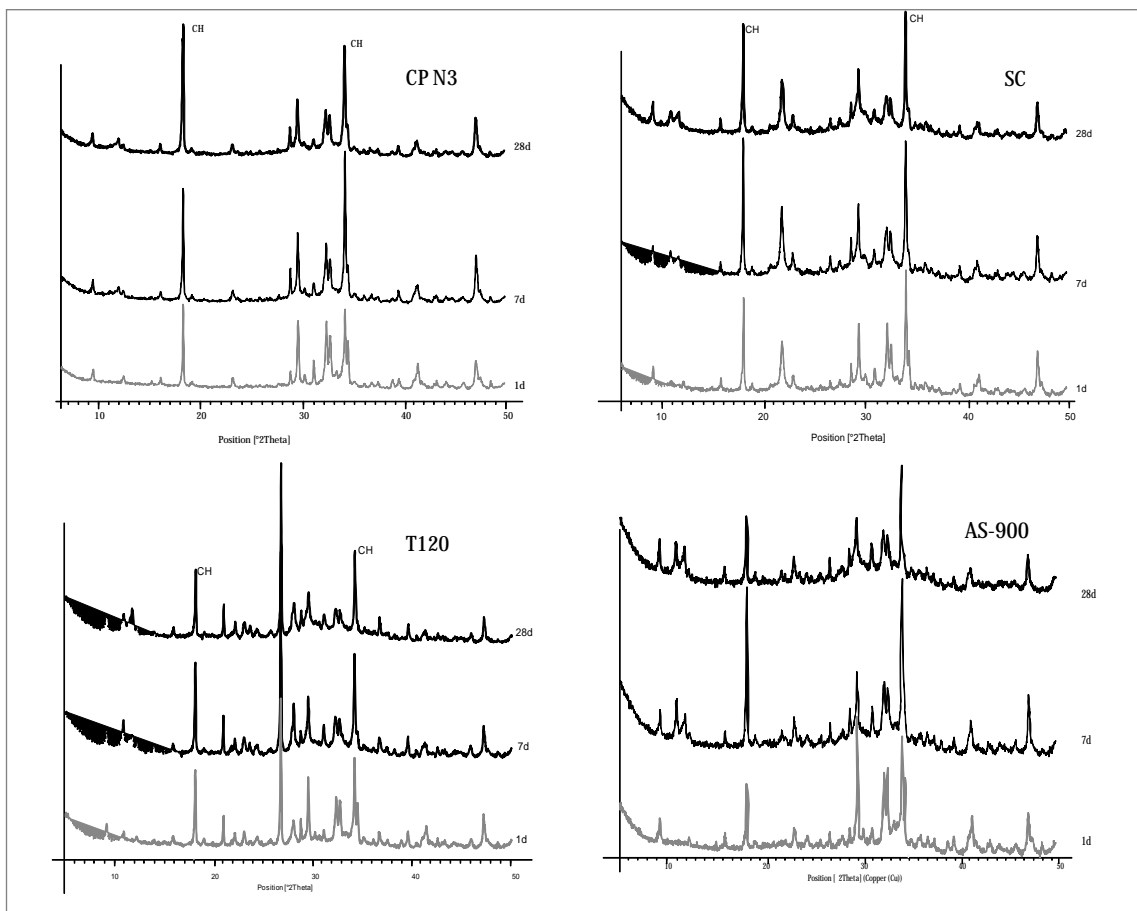


Figura 2. Evolución de hidróxido de calcio en pastas de cemento por XRD  
 Figure 2. Evolution of calcium hydroxide on cement pastes by XRD

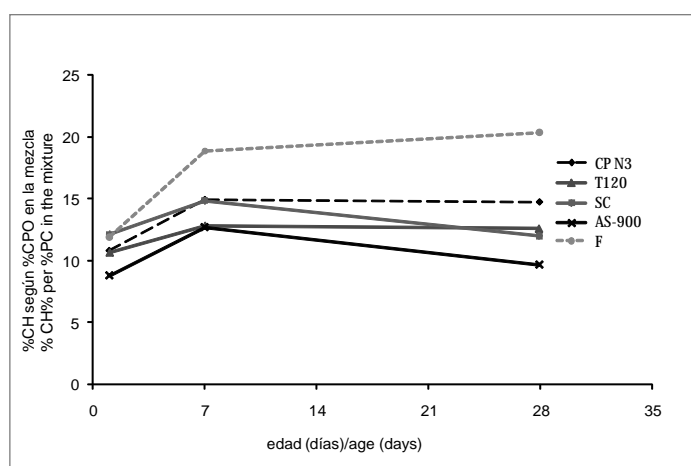


Figura 3. Contenido de HC en pastas de cemento por TG  
 Figure 3. CH content in cement pastes by TG

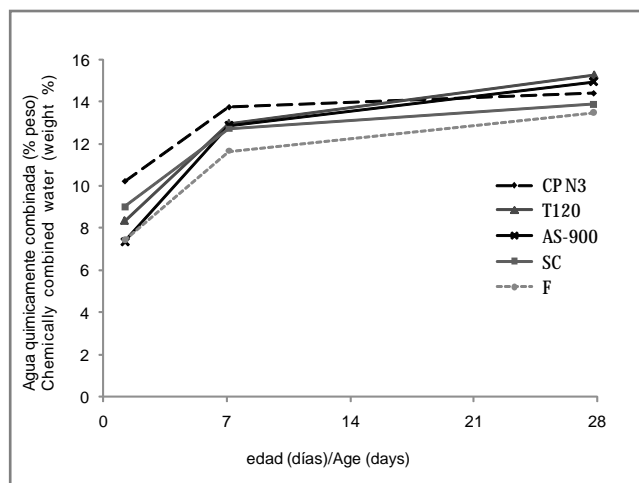


Figura 4. Agua químicamente combinada  
Figure 4. Chemically combined water

En la Figura 4 se muestran los resultados de la cantidad de agua químicamente combinada, para los diferentes sistemas en el tiempo. Este estudio fue posible realizarlo monitoreando la formación de los productos de hidratación, mediante el método de análisis térmico diferencial (ATD), aplicado a la técnica de termogravimetría (TG) (Ramachandran, 2001). Como era de esperar, en el sistema de Pórtland puro (CP N3) aparecen los valores más altos, debido a que éste presenta inicialmente mayor cantidad de cemento respecto al resto.

Es por ello que servirá como referencia el sistema con filler (F), ya que posee igual cantidad de cemento que los sistemas puzolánicos. Por eso, los valores superiores a los del filler pueden interpretarse como el agua consumida sólo por la reacción puzolánica. Puede verse cómo, para edades muy tempranas (1d), los sistemas con ceniza de paja de caña (SC) y suelo arcilloso calcinado (T120) presentan valores superiores al filler, índice este de actividad puzolánica. No obstante, el hecho de que ambas adiciones son las de menor tamaño de grano pudo influir en una mayor formación de hidratos a esta temprana edad.

Diferente es el comportamiento a esta edad de la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900), la cual muestra un por ciento de agua químicamente combinada ligeramente inferior a la referencia de filler, lo que indica ninguna o muy poca actividad puzolánica. Esto puede ser atribuido a un mayor contenido de alúmina reactiva en dicha puzolana (Tabla #1), ya que se favorece la hidratación de esta fase sobre las del cemento. Esto pudo influir en los bajos contenidos de HC, lo cual indica que no siempre estos resultados deben ser atribuidos solamente al consumo por parte de la actividad puzolánica, sino también a una limitada formación de portlandita proveniente de la hidratación del cemento Pórtland.

Figure 4 shows results for chemically combined water content, on different systems in time. This study was conducted by monitoring the hydration products formation, by means of a differential thermal analysis (DTA), applied on the thermal-gravimetric technique (TG) (Ramachandran, 2001). As expected pure Portland cement (CP N3) shows highest values, because it initially has higher amount of cement than others. Therefore, the filler system (F) will serve as a reference, since it has the same cement amount than other pozzolanic systems. That is why the values higher than the filler may be considered only as water consumption by the pozzolanic reaction. For early ages (1d), sugar cane straw (SC) and calcined clay soil (T120) systems have values higher than the filler, which is an index of pozzolanic activity. However, the fact that both additions had the smallest grain sizes may have influenced a higher hydrate formation at this early age.

The behavior of sedimented calcined clay (AS-900) at this age is quite different, which has a chemically combined water percentage slightly lower than the filler reference, which indicates there is few or none pozzolanic activity. It may be explained by higher reactive alumina content in such pozzolan (Table #1), since it favors the hydration in this phase over the cement pastes. It may also have influenced the low contents of CH, which indicate that these results cannot always be attributed to consumption by pozzolanic activity only, but also to a limited portlandite formation coming from Portland cement hydration.

Este fenómeno ha sido referenciado anteriormente por Fernández en 2009 (Fernandez, 2009), el cual demostró, mediante ensayos de calorimetría, como existía cierto valor umbral de contenido de alúmina reactiva por encima del cual la reacción de la sílice del cemento es alterada.

Sin embargo a los 7 días aparece un salto en los valores mostrados por la AS-900, ya que se obtienen valores superiores al resto de los sistemas, exceptuando al Pórtland puro (CP N3), demostrando un importante proceso de reacción puzolánica en este periodo. A esta edad existe suficiente portlandita proveniente de la hidratación de las fases del cemento, cuya reacción con la puzolana provoca formación extra de productos hidratados. Esta actividad puzolánica siguió incrementándose para los sistemas con arcillas calcinadas (AS-900 y T120) llegando incluso a sobrepasar a los 28 días los valores de agua químicamente combinada mostrado por el sistema de Pórtland puro (CP N3). El efecto de la finura del material (Tabla #1) en las pastas fabricadas con suelo arcilloso calcinado (T120) pudo influir en una ligeramente mayor formación de hidratos a los 28 días respecto al resto de los sistemas, a pesar de haber sido el sistema con adición mineral activa de menor consumo de portlandita a esta edad (Figura 3).

Este ensayo de termogravimetría demostró el efecto que tiene el molido en la reactividad de las arcillas calcinadas. En la Figura 5 es evidente como los sistemas sin moler no reflejan actividad puzolánica considerable, pues ambos se encuentran con valores superiores de contenido de portlandita respecto a la referencia. Sin embargo, cuando las arcillas calcinadas son molidas, el consumo de hidróxido de calcio en las pastas cementantes a los 28 días puede disminuir aproximadamente en un 65% respecto a su estado inicial (sin moler).

This phenomena has been previously referenced by Fernandez in 2009 (Fernandez, 2009), who demonstrated by means of calorimetric tests, the presence of a given threshold value of reactive alumina content which is higher than the value cement silica reaction is altered.

However, at 7 days values showed by AS-900 increased, since values higher than other systems are obtained, except for pure Portland (CP N3) values, thus demonstrating an important pozzolanic reaction process for this period. At this age there is plenty of portlandite coming from cement hydration phases, which reaction to pozzolan facilitate an extra formation of hydrate products. This pozzolanic activity increased continuously for calcined clay systems (AS-900 and T120) even exceeding the chemically combined water values, at 28 days, showed by the pure Portland system (PC N3). Finesse material effect (Table #1) for pastes fabricated with calcined clay soils (T120) may have slightly influenced higher hydrate formations at 28 days, compared to other systems, although the active mineral addition system showed a lower portlandite consumption at this age (Figure 3).

The thermal-gravimetric test demonstrated the grinding effect on calcined clay reactivity. Figure 5 evidences that non-ground systems do not reflect a considerable pozzolanic activity, since both have higher values of portlandite content in relation to the reference. However, by grinding calcined clays, the calcium hydroxide consumption by cement pastes at 28 days may decrease in approximately 65% the original non-ground condition.

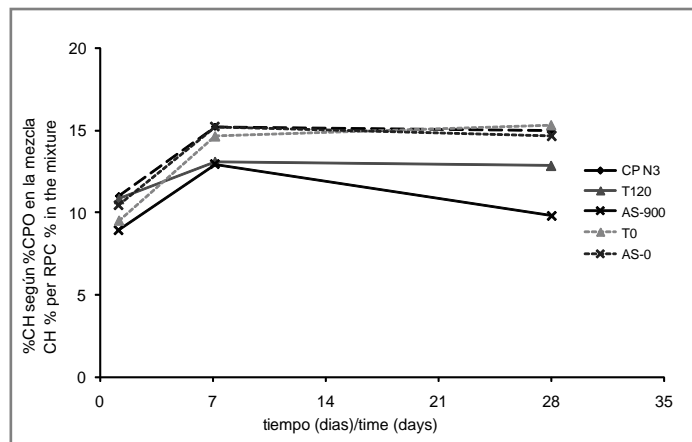


Figura 5. Efecto del molido en el consumo de CH

Figure 5. Effect of grinding on CH consumption



Igualmente fue estudiada la porosidad de estas pastas usando un porosímetro por intrusión de mercurio (PIM). Como puede apreciarse en la Figura 6, en todas las pastas existe entre los 7 y 28 días una reducción de la porosidad total, aspecto este bien conocido debido a la formación en el tiempo de productos de hidratación gracias a la reacción puzolánica (Feldman, 1984, Gonçalves et al., 2009). Además de ello, es importante destacar cómo, sólo para los sistemas con adiciones minerales activas, aparece un refinamiento de la estructura de poro respecto a la referencia, siendo mayor este fenómeno en el caso de la arcilla calcinada (AS-900). Este fenómeno puede verse analizando el comportamiento de la estructura de poros en las pastas a 28 días. La Tabla #2 muestra un resumen de la estructura de poros de las pastas, clasificadas según la Unión Internacional de Química Pura Aplicada (Everett, 1972). Pude observarse como, con la sustitución de cemento Pórtland ordinario por adiciones minerales activas, ocurre un cambio en la microestructura, ya que se evidencia una reducción en la proporción de los macroporos y un incremento en la proporción de mesoporos. Esto resulta en el refinamiento observado a los 28 días según muestra la Figura 6, siendo de forma más significativa en la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900).

Porosity in such pastes was also studied by employing a mercury intrusion porosimeter (MIP). As indicated in Figure 6, all pastes have a reduction of total porosity between 7 and 28 days, which is a well known aspect due to the formation in time of hydration products, provoked by the pozzolanic reaction (Feldman, 1984; Gonçalves et al., 2009). Besides it is important to highlight that, only in systems of active mineral additions, a pore structure refining takes place in comparison to reference, being this phenomenon even higher for the case of calcined clay (AS-900). This phenomenon can be seen by analyzing the pore structure behavior in pastes at 28 days. Table #2 shows a summary of pastes pure structures, classified in accordance with the International Union of Applied Pure Chemistry (Everett, 1972). It can be observed that the replacement of ordinary Portland cement by active mineral additions, a micro-structural change takes place, since it evidences a reduction of macro-pores proportion and an increase of meso-pores proportion. It leads to the refining observed at 28 days, as indicated in Figure 6, being most significant for calcined sedimented clay (AS-900).

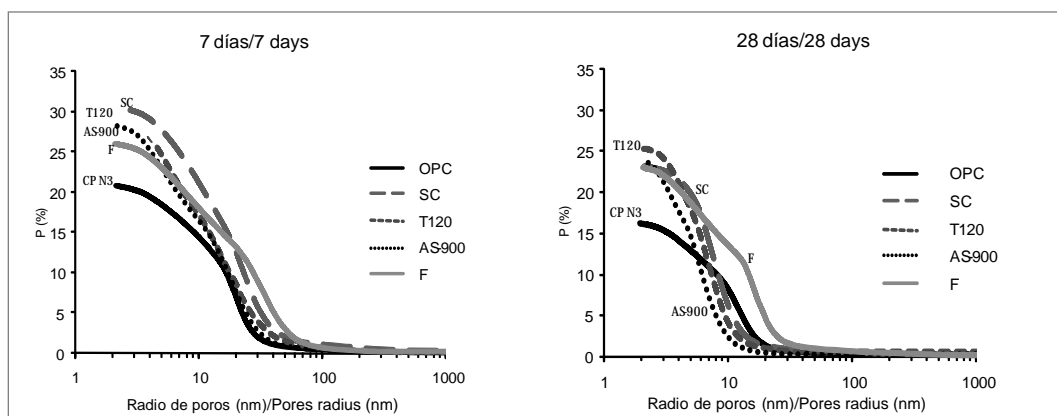


Figura 6. Porosidad por Intrusión de Mercurio en pastas a 7 y 28 días  
 Figure 6. Porosity by Mercury Intrusion in pastes, at 7 and 28 days

Tabla 2. Distribución de tamaños de poros, pasta 28 días  
 Table 2. Distribution of pore sizes, paste at 28 days

Tamaño del poro d/Pore Size d (nm)	CP/PC	AS-900	F	SC	T120
Macroporos/Macropores d>50 nm	N3	1.17	4.00	2.84	1.68
Mesoporos/Macropores 2.0<d<50 nm	2.68	98.84	96.00	97.18	98.32
Microporos/Macropores d<2.0 nm	96.92	0.00	0.00	0.00	0.00





Ese fenómeno ha sido referenciado en la literatura anteriormente. Tal es el caso de los estudios realizados por R.F Feldman en 1984, los cuales mostraron que usando adiciones minerales en pastas de cemento se obtienen productos de hidratación con menor permeabilidad que en aquellas de Pórtland puro (Feldman, 1984). Resultados similares encontró J. P Gonçalves en el 2009, los cuales demostraron que cuando se usa metakaolin, tanto industrial como de laboratorio, o ladrillos molidos, en sustitución del cemento Pórtland, pueden obtenerse mezclas con estructuras porosas más finas (Gonçalves et al., 2009).

Como el instrumento se basa en la intrusión de mercurio, los primeros valores de porosidad que aparecen son aquellos que se refieren a los poros externos del material. Según este principio, se evidencia que la mezcla AS-900 a los 28 días muestra una porosidad externa menor que el resto de la puzolana, índice estrechamente vinculado con la reactividad de la misma y muy favorable ante la acción de agentes agresivos externos.

En la misma figura se puede apreciar que en los sistemas con adiciones no se alcanzan valores de porosidad total menores que la referencia, a pesar del mencionado aporte de la reacción puzolánica. Esto puede ser explicado debido a que el volumen de sólidos de los productos de hidratación del CPO es mayor respecto al formado por la reacción puzolánica, que se incrementa además con la porosidad interna de las puzolanas utilizadas (Feldman, 1984, Gonçalves et al., 2009). Es decir, como en la referencia se consume más agua en el proceso de hidratación, quedará más espacio para los productos de hidratación a formar, siendo estos volumétricamente mayor en esta mezcla de Pórtland puro. La porosidad total es mayor en los sistemas con adiciones minerales y sin embargo la resistencia a la compresión en morteros es mayor que la referencia. Aparentemente no sólo es el volumen, sino que también la distribución y morfología de los poros, ya sean macros o micros, internos o externos, tiene un rol importante en la definición de las resistencias mecánicas.

### 3.2 Análisis de los resultados en morteros

La reactividad mostrada por las puzolanas en las pastas, así como la porosidad asociada a estas, influyó en la resistencia a la compresión de los morteros fabricados. Los resultados del ensayo de resistencia a la compresión en morteros (Figura 7), muestran como el proceso de reacción puzolánica en edades tempranas (hasta los 7 días), a pesar de ser la etapa con mayor proporción de aumento de los valores de resistencia en las mezclas, no alcanzan los mostrados por el sistema de Pórtland puro.

Such phenomenon has previously been referenced by literature. Such is the case of studies conducted by R.F Feldman in 1984, which demonstrated that by using mineral additions in cement pastes, hydration products of lower permeability are achieved than those in pure Portland systems (Feldman, 1984). Similar results were achieved by J.P. Gonçalves in 2009, which proved that when using industrial or laboratory metakaolin, or ground bricks for Portland cement replacement, mixtures with finer pore structures can be obtained (Gonçalves et al., 2009).

As this device is based on mercury intrusion, the first porosity values to be yielded are those referred to material external pores. This principle indicates that AS-900 mixture, at 28 days, shows an external porosity lower than the rest of pozzolan mixture, which is an index closely linked to its reactivity and quite favorable against the action of external aggressive agents.

In the same figure it may be observed that addition systems do not reach total porosity values lower than the reference, in spite of the effect of pozzolanic reaction. It can be explained due to the fact that solid volume of OPC hydration products is higher than the volume of pozzolanic reaction, which is further increased by the internal porosity of employed pozzolans (Feldman, 1984; Gonçalves et al., 2009). As reference system consumes more water during hydration process, there will be more space available for hydration products to be formed, being those volumetrically higher in this pure Portland mixture. Total porosity is higher in mineral addition systems; however, the compressive strength of mortars is higher than the reference system. Apparently it is not only volume, but also pores distribution and morphology, either macros or micros, internal or external; it plays an important role for the definition of mechanical strengths.

### 3.2 Analysis of mortars results

The reactivity showed by paste pozzolans, as well as porosity associated to them, influenced compressive strength of elaborated mortars. Results of compressive strength test on mortars (Figure 7) indicate that the pozzolanic reaction process at early ages (up to 7 days), in spite of being the stage having the higher increase proportion for strength values in the mixtures, does not achieve the results yielded by the pure Portland system.



A partir de los 28 días la resistencia a la compresión de los sistemas puzolánicos es superior a la referencia, en especial la arcilla calcinada (AS-900), que presenta en dicha edad un aumento de su resistencia de un 30% respecto al sistema Pórtland puro, lo que la convierte en la adición mineral más reactiva utilizada.

From 28 days on compressive strength of pozzolanic systems is higher than the reference system, specially calcined clay (AS-900), which shows an increased strength of 30% in relation to pure Portland system at such age, which makes it the most reactive mineral addition of all.

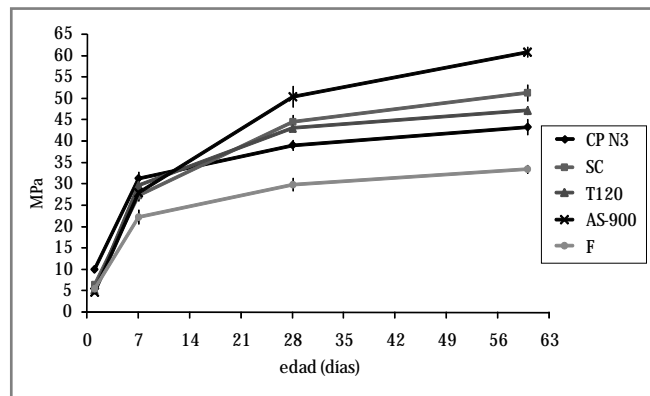


Figura 7. Resistencia a la compresión en morteros

Figura 7. Mortars compressive strength

El consumo de cal en pastas, obtenido por termogravimetría, fue relacionado con la resistencia a la compresión de cada mortero. Como las cantidades de cemento en las mezclas con adiciones son inferiores a la referencia, se comparó el incremento de resistencia de cada adición con el sistema cemento – filler, ya que tiene un 30% de sustitución al igual que el resto. En la Figura 8 aparece una tabla con los valores porcentuales de contenido de hidróxido de calcio y resistencia a la compresión de las mezclas con puzolanas respecto a la mezcla con filler, ambas con igual cantidad de cemento. Por ejemplo, el sistema con AS-900 posee a 1 día un contenido de portlandita equivalente al 71% presente en el sistema con filler, siendo a esta edad su resistencia un 84% de la alcanzada por el mortero fabricado con filler. En esta figura pude observarse como todos los sistemas puzolánicos, a medida que avanza el tiempo (1, 7 y 28 días), se mueven los puntos hacia la izquierda como símbolo de consumo de portlandita. Esto tiene una influencia directa con la resistencia a la compresión, por lo que el incremento de sus valores también se evidencia. Es importante destacar como la arcilla calcinada (AS-900) se manifiesta como la de mayor consumo de HC y a su vez la de mayores valores de resistencia.

El incremento de la resistencia mecánica se produce aparentemente debido a la activación de las puzolanas a través de la molienda. En la Figura 9 puede verse como los sistemas sin moler muestran valores de resistencia a la compresión en morteros muy inferiores a la referencia,

Lime consumption in pastes, obtained by means of thermal gravimetric analysis, was related to compressive strength on each mortar. Since cement amounts in addition mixtures are lower than in the reference system, the increase of strength of each addition with cement-filler system was compared, provided that 30% replacement is also the same for the other systems. Figure 8 shows a table with percentage values of calcium hydroxide content and compressive strength in pozzolan mixtures in relation to filler mixture, having both the same cement amount. For example, the AS-900 system, at 1 day has a portlandite content equivalent to 71% in filler system, and its strength at that age is 84% of the total achieved by the mortar made of filler. In this figure it can be observed that all pozzolanic systems, as time went by (1, 7 and 28 days) moved points towards the left symbolizing portlandite consumption. It has a direct effect on compressive strength; therefore, the increased values are also noticed. It is remarkable that calcined clay (AS-900) has the lowest CH consumption and, at the same time highest strength values.

The increase of mechanical strength apparently takes place due to the pozzolans activation by means of grinding process. Figure 9 shows that non-ground systems have compressive strength values in mortars quite lower than the reference system,

excepto para la arcilla calcinada sin moler que logra valores similares al sistema Pórtland puro sólo a los 60 días. Esto demuestra como una arcilla calcinada, que inicialmente mostraba una pobre reactividad, puede convertirse en una puzolana muy reactiva a través de la molienda. El efecto dañino de poseer una baja superficie específica a causa del efecto de aglomeración de partículas y sinterización por elevadas temperaturas, puede ser revertido mediante el molido, lo que provoca un incremento de la superficie específica y por ende de la reactividad de dicho material.

except for non-ground calcined clay, which reaches similar values than pure Portland system only at 60 days. Above demonstrates that calcined clay, that initially has low reactivity, may become a quite reactive pozzolan by means of grinding process. The harmful effect of having a low specific surface due to particle agglomeration and sintering effect by high temperatures may be reversed by blending process, which increases the specific surface and also the reactivity of such material.

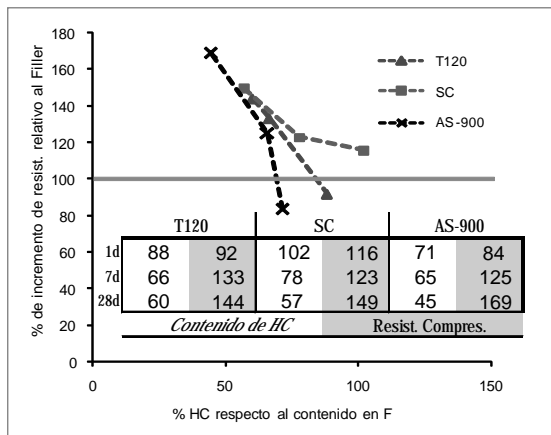


Figura 8. Desarrollo de la reacción puzolánica  
Figure 8. Pozzolanic reaction development

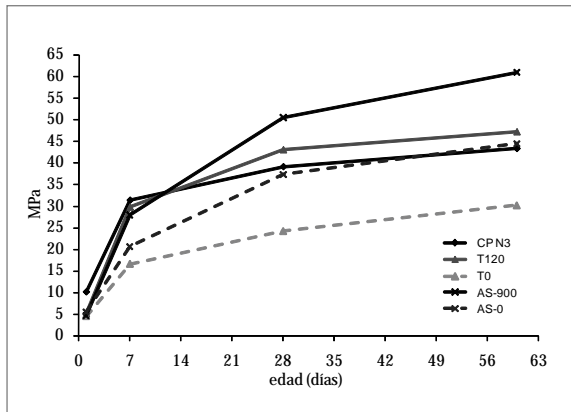


Figura 9. Efecto del molido en la resistencia a la compresión  
Figure 9. Grinding effect on compressive strength

Como puede apreciarse en la Figura 10, a partir de los 7 días, los morteros fabricados con adiciones presentan mayor grado de hidratación del CPO respecto a la referencia de Pórtland puro. Esto se debe a que se está sustituyendo el cemento por un material más fino, cuyas partículas permiten una mayor compacidad en la mezcla, realizando así el proceso de hidratación.

As observed in Figure 10, at 7 days mortars elaborated with additions have higher OPC hydration degree compared to pure Portland reference system. This is because cement is replaced by a finer material, which particles allow higher compaction in the mixture, thus enhancing hydration process.

Además, de manera general, hay más agua a disposición por gramo de cemento, ya que aumenta la relación agua cemento debido a la sustitución. Para el caso de los morteros con arcilla calcinada (AS-900), el hecho de que el contenido de HC evaluado en pastas presenta el menor valor a esta misma edad, unido al efecto filler, pudo influenciar en que estos mostraran un mayor grado de hidratación respecto al resto.

Generally, there is more water amount available per cement gram, since water cement ratio increases because of replacement. For the case of mortars with calcined clay (AS-900), the fact that the CH content assessed in pastes has a lower value at the same age, as well as the filler effect, may have influenced a higher hydration degree in such mortars compared to others.

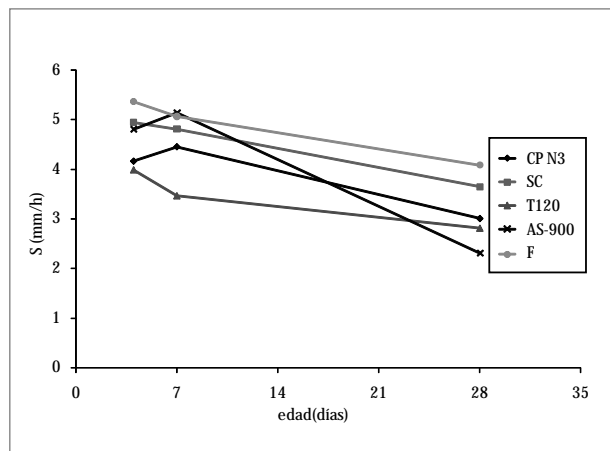


Figura 10. Grado de Hidratación en morteros a 7 días según BSE-IA

Figure 10. Hydration degree on mortars at days, according to BSE-IA

Otro factor importante a tener en cuenta al usar adiciones minerales activas como sustituyentes del cemento Pórtland ordinario es evaluar su aporte en los cambios de la estructura de poros, que en última instancia son determinantes en la durabilidad del nuevo material. Esto pudo ser comprobado usando un ensayo de absorción de agua por capilaridad (Figura 11), llegando a medir la sorptividad del mismo (Figura 12).

Las curvas en la Figura 11 muestran lógicamente una disminución de la absorción de agua en el tiempo para todos los especímenes, lo que aparentemente se produce debido a una densificación de la microestructura por la formación de hidratos. Este fenómeno se acentúa en el caso de la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900), ya que a los 28 días es quien muestra los menores valores de absorción de agua.

Tanto para el sistema de arcilla sedimentada y calcinada (AS-900) como para el de cemento (CP N3), puede observarse un incremento en los valores de sorptividad de los 3 a los 7 días, mostrados en la Figura 12. Esto puede atribuirse al refinamiento de la porosidad, debido a la importante actividad química en este intervalo de tiempo. Al cerrarse el poro, la tensión capilar aumenta, logrando que penetre más rápido el agua (mayor sorptividad), pero en menor volumen (menor absorción).

Another remarkable factor, to be taken into consideration when employing active mineral additions as replacement of regular Portland cement, is its contribution to changes in the pores structure, which are determinant for the new material durability. It was proven by employing a capillary water absorption test (Figure 11), being also able to measure its sorptivity (Figure 12).

Logically curves in Figure 11, in time, show a decrease of water absorption for all specimens, which apparently take place because of microstructure densification due to hydrates formation. This phenomenon is accentuated for the case of calcined sedimented clay (AS-900), which at 28 days is the system showing the lowest water absorption values.

Both, the calcined sedimented clay (AS-900) and the (CP N3) cement, show an increase of sorptivity values from 3 to 7 days, as shown in Figure 12. It may be explained due to porosity refinement, provided the relevant chemical reaction taking place during such time interval. As pore closes, capillary tension increases, allowing a fast water intrusion (higher sorptivity), but at lower volume (lower absorption).

En el caso de la AS-900, este refinamiento se evidencia también en el hecho de que pasó de ser la segunda en absorber más agua a los 3 días, superada sólo por el sistema de filler, a la segunda en menor absorción a los 7 días, muy similar a los mínimos valores mostrados por el sistema del suelo arcilloso calcinado (T120).

Nuevamente la arcilla calcinada (AS-900) se muestra como la adición mineral de mejor comportamiento, que en este caso logra los valores más bajo de sorptividad a los 28 días. Esto indica que, cuando se usa este tipo de puzolana en sustitución del cemento Pórtland, es posible disminuir el grado de penetración del agua dentro de la masa del hormigón, lo cual evita una acción más fuerte y directa de aquellos elementos agresivos que puedan afectar la durabilidad del material.

For the case of AS-900, this refinement is evidenced as well by the fact it became the second system in absorbing more water at 3 days, only superseded by filler system and also, the second of lower absorption at 7 days, quite similar to values shown by the calcined clay soil (T120) system.

Calcined clay (AS-900) is shown once again as the mineral addition with the best behavior, which in this case reaches the lowest sorptivity values at 28 days. It demonstrated that by employing this type pozzolan as Portland cement replacement, it is possible to decrease water intrusion degree in the concrete mass, which avoids strong and direct effects from aggressive agents that may compromise material durability.

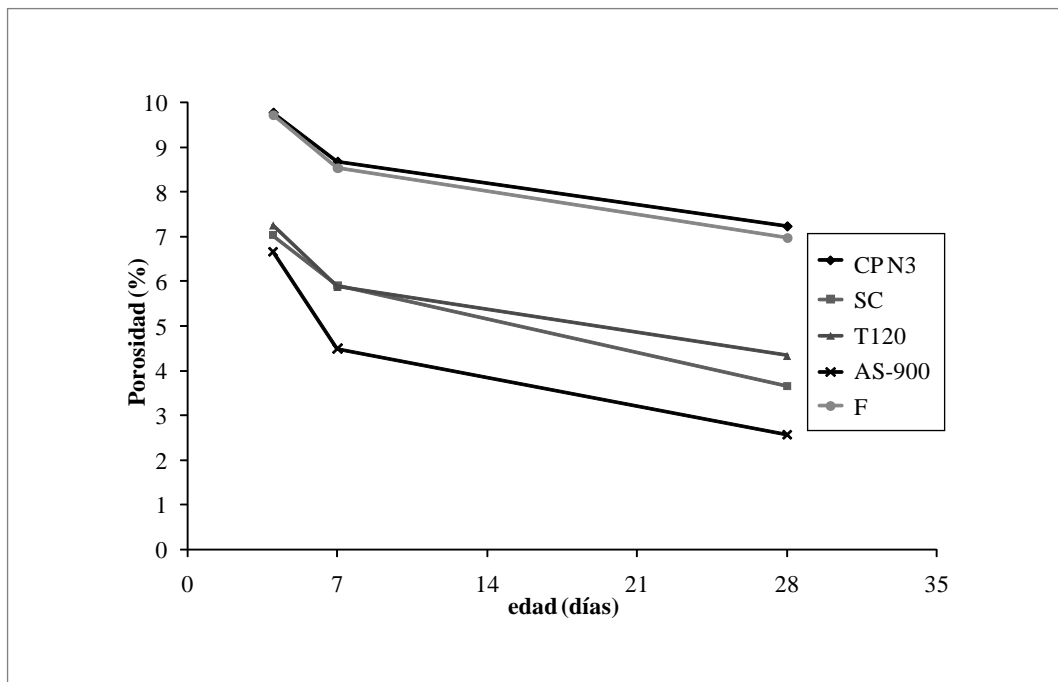


Figura 11. Absorción de agua en morteros, primeras 8 horas  
Figure 11. Water absorption by mortars, during the first 8 hours

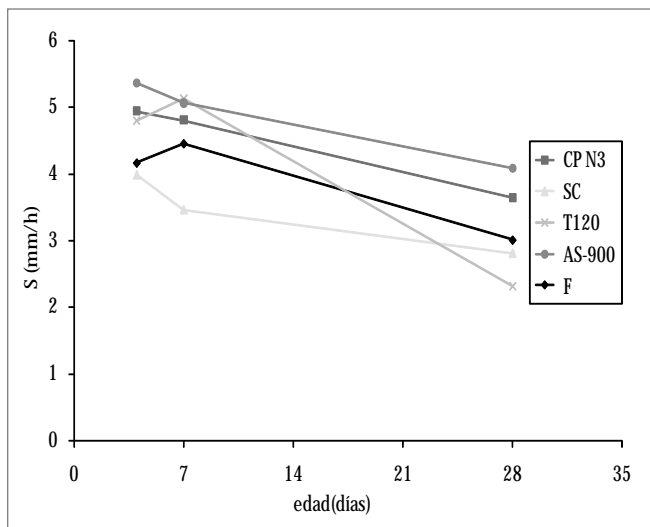


Figura 12. Sorptividad en morteros  
Figure 12. Mortars Sorptivity

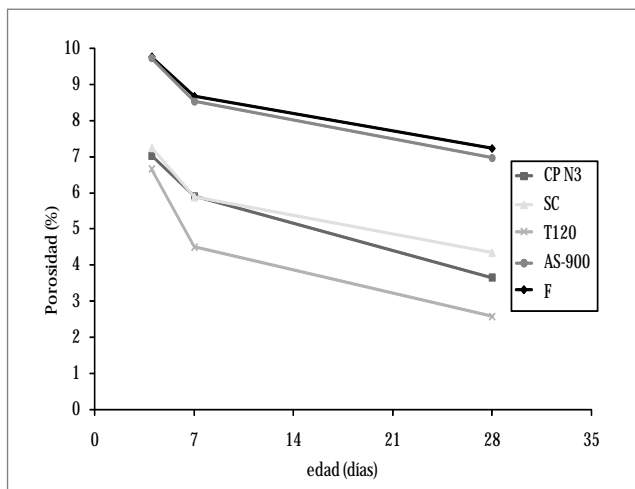


Figura 13. Porosidad capilar en morteros con adiciones  
Figure 13. Capillary porosity in mortars with additions

En esta Figura 13 puede observarse como el uso de arcilla calcinada como material cementicio sustituyente del cemento Pórtland, reduce la porosidad capilar del material en más de un 60% respecto a la referencia.

Existe una estrecha relación entre la porosidad capilar y la durabilidad de un material. En este estudio se han utilizado dos técnicas para determinar porosidad: PIM y saturación de agua. Los resultados para ambos casos se mostraron diferentes y por tanto contradictorios. Por un lado el PIM llega a tamaños de poros del orden de los nanómetros, cuando la absorción de agua sólo da una información sobre los poros capilares registrados en micras. De ahí se puede concluir que la sustitución de cemento Pórtland por las adiciones puzolánicas reduce preferentemente la macro porosidad y en menor medida la micro, lo que indica de manera general un refinamiento de la porosidad capilar y por ende un mejoramiento de la permeabilidad del material.

Figure 13 shows the use of calcined clay as replacement cement material for Portland cement, which reduces material capillary porosity more than 60% compared to the reference system.

There is a close relation between material capillary porosity and durability. This study has employed two techniques to determine porosity: MIP and water saturation. Results for both cases are different and therefore contradictory. On one hand, MIP reaches pore sizes corresponding to nanometers, when water absorption only provides information about capillary pores registered by microns. It may be concluded that Portland cement replacement by pozzolanic additions preferably reduces macro porosity and at lower extent micro porosity, which generally indicates a capillary porosity refining and, therefore, a material permeability improvement.

Todos los resultados de los ensayos microestructurales realizados justifican el comportamiento favorable de las adiciones utilizadas en cuanto a la resistencia a la compresión de los morteros. Las técnicas de análisis microestructural sirvieron como herramienta de interpretación de las propiedades físico-mecánicas de las mezclas fabricadas, así como de sus características a escala macro.

## 4. Conclusiones

El presente estudio permitió alcanzar las siguientes conclusiones:

- Las propiedades mecánicas de morteros, sustituyendo 30% del cemento por SC, T120 y AS-900 fueron:
  - similares a la referencia a los 7 días
  - superiores a la referencia a partir de los 28 días.
- Todas las adiciones minerales activas desarrollaron un adecuado proceso de reacción puzolánica, destacándose significativamente la arcilla calcinada (AS-900).
- El proceso de molido de las materias primas tiene una gran influencia en la reactividad de suelos arcillosos y arcillas sedimentadas. Gracias a esta molienda, además de incrementarse en dichos sistemas el consumo de hidróxido de calcio respecto a la referencia, existe un aumento de la compacidad de la mezcla al usar materiales más finos que el cemento Portland.
- El uso de adiciones minerales activas provocan un refinamiento de la estructura de poros del material.
- La distribución y morfología de poros parece influir directamente en la definición de las resistencias mecánicas.
- Los morteros obtenidos de los sistemas arcillosos (T120 y AS-900) muestran una reducción de su sorptividad a los 28 días respecto a la referencia de Portland puro.
- El uso de adiciones minerales activas reduce la porosidad capilar del material, destacándose la arcilla calcinada con una disminución de más del 60% respecto a la referencia.
- Siempre y cuando estén finamente molidos, las arcillas calcinadas a 900 grados centígrados, provenientes de suelos arcillosos de bajo grado de pureza, pueden lograr una notable actividad puzolánica. Esto puede ampliar el campo de aplicaciones a la hora de acometer la producción de puzolanas reactivas.

All micro structural tests developed by this research justify the favourable behaviour of employed additions regarding mortars compressive strength. Micro structural analysis techniques served as interpretation tools for physical mechanical properties of elaborated mixtures, as well as for its features at macro scale.

## 4. Conclusiones

Following conclusions were reached by the current study:

- Mortars mechanical properties, by replacing a 30% cement by SC, T120 and AS-900, were:
  - Similar to the reference system, at 7 days
  - Higher than reference system, as from 28 days
- All active mineral additions developed an adequate pozzolanic reaction process, being calcined clay (AS-900) significantly remarkable.
- Raw materials grinding process have a great influence on reactivity of clayey soils and sedimented clays. Due to such grinding process (besides the calcium hydroxide increased consumption by such systems in comparison to the reference system), there is a mixture compaction increase by employing finer materials than Portland cement.
- The use of active mineral additions leads to a material pores structure refinement.
- Pores distribution and morphology seem to directly affect the definition of mechanical strengths.
- Mortars obtained from clay systems (T120 and AS-900) decreased its sorptivity at 28 days, in comparison to the pure Portland reference.
- The use of active mineral additions reduces material capillary porosity, mainly calcined clay with a decrease over 60% regarding the reference sample.
- Provided that calcined clays, from low purity grade clay soils, are finely ground at 900 Celsius degrees, they can reach a relevant pozzolanic activity. This can broaden the application fields for reactive pozzolans production.

- El proceso de activación térmica de las arcillas puede realizarse de forma eficiente mediante la quema del bloque sólido combustible. La tecnología del horno vertical continuo garantiza un adecuado proceso de combustión, lo cual minimiza los contenidos de carbón en el material calcinado.
- Clays' thermal activation process can be effectively conducted by burning a solid fuel block. The vertical shaft brick kiln technique guarantees an adequate combustion process, which minimizes coal contents in calcined material.

---

## 5. Referencias / References

- Agarwal S. K. (2006), Pozzolanic activity of various siliceous materials, *Cement and Concrete Research*, 36, 1735–1739.
- Bich C., et al. (2009), Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin, *Applied Clay Science*, 44, 194–200.
- Delgado D. E. (2003), Estudio del comportamiento de los suelos cohesivos con problemas especiales de inestabilidad volumétrica y sus soluciones ingenieriles. Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central de Las Villas (UCLV).
- Everett D. H. (1972), Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities, *Pure Appl Chem*, 31(4), 579–638.
- Feldman R. F. (1984), Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion, *Journal of American Ceramic Society*, 67(1), 30-33.
- Fernandez R. (2009), Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries. Ph. D., École Polytechnique Fédérale de Lausanne
- Fernandez R., et al. (2008), Reactivité des argiles calcinées et leur interaction avec le ciment, Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton. EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Gonçalves J. P., et al. (2009), Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick, *Construction and Building Materials*, 23, 1971–1979.
- Hanzic L. and Ilic R. (2003), Relationship between liquid sorptivity and capillarity in concrete., *Cement and Concrete Research*, 33, 1385–1388.
- Khelam S. (1988), A water absorption test for concrete, *Magazine of Concrete Research*, 40, 106-110
- Lawrence P., et al. (2005), Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, *Cement and Concrete Research*, 35, 1092–1105.
- Martirena J. F. (1999), Biomass for the manufacture of building materials. The efficiency at small scale of production, *BASIN News*, No. 18, 23-27.
- Martirena J. F. (2003), Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Doctor en Ciencias, Universidad Central de Las Villas (UCLV).
- Martirena J. F., et al. (2007), Pozzolans out of wastes from the sugar industry, ICCC. 2007 Montreal, Canada.
- Martirena, J. F., et al. (2006), Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw, *Cement and Concrete Research* 36, 1056-1061.
- Muhammed Basheer, P. A. (2001), Permeation Analysis. In: Ramachandran, V. S. and Beaudoin, J. J. (eds.) *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications.* . Ottawa, Ontario, Canada: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.
- Ramachandran V. S. (2001), Thermal Analysis. In: Ramachandran, V. S. and Beaudoin, J. J. (eds.) *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications.* . Ottawa, Ontario, Canada: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.
- Sabir B. B., et al. (2001), Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454
- Samet B., et al. (2007), Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement, *Cement and Concrete Composites*, 29(10), 741-749.
- Scrivener K. L. (2004), Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 935-945
- Taylor H. F. W. (1990), *Cement Chemistry*, London.
- Thomas M. D. A., et al. (1999), The use of fly ash in concrete: classification by composition, *Cem. Concr. Aggreg.* , 21(2), 105-110

