

Evaluación de los productos arcillosos calcinados del depósito La Delta para la fabricación de cemento LC³.

Lisandra Poll-Legrá. Máster en Ciencias. Profesora Instructora. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Cuba. lplegra@ismm.edu.cu

Roger Samuel Almenares-Reyes. Máster en Ciencias. Profesor Asistente. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Cuba. ralmenares@ismm.edu.cu

Adrián Alujas-Díaz. Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Auxiliar. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba. adrianad@uclv.edu.cu

Pedro R. Bassas-Noa. Máster en Ciencias U. P Laboratorio. Centro de Investigaciones del Níquel "Alberto Fernández Montes de Oca", Moa, Cuba.

Carlos Alberto Leyva-Rodríguez. Doctor en Ciencias Geológicas. Profesor Titular. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Cuba. cleyva@ismm.edu.cu

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el carácter puzolánico de los productos calcinados del depósito La Delta como fuente de material cementicio suplementario para su utilización en la fabricación de cemento LC³. Se caracterizó desde el punto de vista químico y mineralógico a través de técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo el material arcilloso natural y el producto calcinado mediante el análisis del tamaño de partículas. La evaluación de la reactividad puzolánica a partir de la determinación de la resistencia a la compresión en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada y solubilidad alcalina a través de la determinación de aluminio y silicio por espectrometría de absorción atómica en el material arcilloso natural. Los componentes químicos principales identificados fueron, dióxido de silicio, aluminio y hierro, los cuales están asociados a las

fases minerales presentes en el material arcilloso (caolinita, cuarzo, goethita y gibbsita). Las arcillas calcinadas bajo las diferentes temperaturas de calcinación se comportan como material puzolánico. Los mejores valores se obtuvieron a la temperatura de calcinación de 750 °C. El comportamiento físico mecánico de los morteros de cemento de base clínquer – arcilla calcinada - caliza – yeso, es similar al cemento P-35.

PALABRAS CLAVES: Arcillas calcinadas; arcillas caoliníticas, activación térmica; actividad puzolánica; puzolanas.

ABSTRACT

In the present work, the pozzolanic character of clays of La Delta sector as source of supplementary cementitious material was assessed for its use in the cement formulation with high volumes of clinker substitution. Chemical and mineralogical composition point of view was characterized through techniques of X-ray fluorescence, X-rays diffraction, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy of the natural clayey material and the calcined product by means of particles size analysis. Assessing of the pozzolanic reactivity from the determination of the compressive strength in Portland cement–calcined clay system and alkaline solubility through the determination of aluminum, silicon and iron by atomic absorption spectrometry of in the original clay and calcined clays. Silicon, aluminum and iron dioxide, were identified as main chemical components, associate to the present mineral phases in the clayey material (kaolinite, quartz, goethite and gibbsite). Calcined clays under the different temperatures from calcination behaves as pozzolanic material; in all cases, values higher to 75 % were obtained. At calcination temperature of 750 °C, the best values were obtained. Compressive strength of base clinker – calcined clay - limestone – gypsum cement, is similar to P-35 cement. Analysis concluding clayey material of La Delta sector has potentialities for its use as supplementary cementitious material in the cement production with high clinker substitution volume.

KEY WORDS: Calcined clays; kaolinitic clays; thermal activation; pozzolanic activity; pozzolans.

1. Introducción

Entre la amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como adiciones puzolánicas, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas térmicamente, por su amplia disponibilidad al estar ampliamente diseminados por toda la corteza terrestre, relativa facilidad de tratamiento al ser activadas mediante procesos térmicos que requieren mucho menos energía que la demandada por la elaboración del clínquer y demostradas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas (Murray, 2000; Souza and Dal Molin, 2005).

Los depósitos de arcilla son ampliamente utilizados en la industria. Estos materiales comúnmente contienen una mezcla de diferentes minerales arcillosos como caolinita, illita, montmorillonita, paligorskita, entre otros y una gran cantidad de impurezas de minerales no arcillosos, tales como cuarzo, calcita, feldespatos, mica, anatasa, sulfuros entre otros. Estas impurezas son muy difíciles de eliminar y requiere de un gran consumo de energía (Habert *et al.*, 2009), lo que implica que sus aplicaciones en la industria se vean limitadas por su baja pureza (Murray, 2000; Souza and Dal Molin, 2005).

El desarrollo y empleo de arcillas calcinadas como puzolanas en la industria del cemento han sido muy estudiados en años recientes, aunque los mayores esfuerzos han estado encaminados al estudio de minerales de alta pureza, donde el contenido de caolinita sea mayor del 70 % (Drits, 2003). Algunos investigadores han demostrado las potencialidades del uso de minerales arcillosos con bajo contenido de caolín activados térmicamente para producir materiales puzolánicos de alta reactividad (Castillo *et al.*, 2010; Martirena *et al.*, 2011; Alujas *et al.*, 2015).

En Cuba se identifican varios depósitos de arcillas caoliníticas con diferentes grados de pureza.; se ubican también depósitos con diferentes grados de interés en Villa Clara, Ciego de Ávila, Sancti Spíritus y más al oriente, Camagüey, Las Tunas, Holguín y Santiago de Cuba. En el resto del territorio nacional, según la Oficina Nacional de Recursos Minerales, aparecen además puntos y manifestaciones de

forma diseminada (IGP, 2010). De los depósitos que posee la provincia de Holguín los más importantes para el estudio como material puzolánico, son los presentes en el municipio de Moa, tanto por su origen como por su composición (Pons and Leyva, 1996; Pons *et al.*, 1997; Njila *et al.*, 2010).

Ante la necesidad de nuestro país de potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a desplegar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, que permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo racional desde el punto de vista económico, energético y medioambiental, debe centrarse la atención en el estudio y empleo de las fuentes de materiales localmente disponibles. Por lo que el objetivo de este artículo es determinar el carácter puzolánico de la arcilla caolinítica de baja pureza del afloramiento La Delta, para su utilización como sustituto parcial del cemento.

2. Materiales y Métodos

El material utilizado en la presente investigación fue el material arcilloso del afloramiento La Delta (Figura 1), depósito ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, a 6 km de la carretera Moa-Baracoa, cercano a la localidad La Melba.



Figura1. Fotografía del corte del depósito

Para lograr la mayor representatividad de la muestra se seleccionaron 10 puntos que abarcan toda la potencia del yacimiento desde la base hasta la superficie, de cada punto se tomó una porción de 5 kg las cuales fueron mezcladas para obtener una muestra compósito de 50 kg de material. Una vez colectadas se sometieron a un proceso de activación térmica en una mufla de laboratorio Nabertherm, a temperaturas de activación de 650 y 750 °C, intervalo donde según los estudios reportados por He, Osbaeck, & Makovicky (1995) y Habert et al., (2009) se manifiesta la descomposición de la fase caolinítica. De acuerdo con (Alujas *et al.*, 2015) es necesario mantener las muestras en la mufla durante una hora una vez alcanzada la temperatura de calcinación para lograr obtener una mayor proporción de la fase arcillosa activa. Al ser extraídas de la mufla, fueron enfriadas hasta la temperatura ambiente con el objetivo de lograr un mayor desorden estructural (Tironi *et al.*, 2013; Alujas *et al.*, 2015). El material calcinado fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas.

El material arcilloso natural fue caracterizado mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), para la determinación de la composición química. La identificación de las fases se realizó por Difracción de Rayos X (DRX). Para el análisis del comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (ATD) se utilizó un instrumento equipado con termobalanza Shimadzu - TGA50H y calorímetro diferencial Shimadzu - DSC50, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 1000 °C en una atmósfera de aire y un flujo de 20 mL/min. Los análisis por Espectroscopía de Infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Perkim Elmer FTIR.. Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración.

El análisis granulométrico, de la arcilla calcinada y el cemento, se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partículas; HORIBA LA - 910, con una velocidad de circulación de 6 mL/s y agitación de 6 rps y forma de distribución estándar.

La actividad puzolánica de la arcilla calcinada fue evaluada mediante la determinación de la resistencia a la compresión en sistemas cemento Portland/Puzolana, en morteros estándar, a las edades de 7 y 28 días y mediante el método para la medición de aluminio y silicio solubles en álcalis, utilizado para la evaluación química de la actividad puzolánica se basa en los estudios reportados en la literatura por (Surana and Joshit, 1990; He et al., 1994, 1995). La muestra de arcilla se descompone mediante la solución de NaOH al 0,5N. De la muestra se pesa 0,2 g en un beaker de 200 mL, se lleva a la plancha de calentamiento a 250 °C por un periodo de 3 min, luego se enfría y se trasvasa a un volumétrico de 250 mL donde llega a su volumen final. Se homogeniza y se toma una alícuota de 20 mL de la solución anterior y se transfiere a un volumétrico de 50 mL donde se le añaden 5 mL de HCl 1:1 y se enraza con agua destilada y se vuelve a homogeneizar.

La medición espectrofotométrica se realiza por absorción atómica en un espectrómetro modelo Solar 929 tipo UNICAM, empleando como fuentes de radiación lámparas de cátodo hueco y la longitud de onda fundamental de cada elemento y como fuente de atomización, llama de óxido nitroso - acetileno para el silicio y el aluminio, y aire - acetileno para el hierro.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización del material arcilloso natural

Los resultados de la composición química del material arcilloso natural, determinados mediante análisis por EAA, se muestran en la Tabla 1. El contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 %, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C 618-08 para materiales puzolánicos. Los altos valores de Al_2O_3 y SiO_2 , se asocian a la presencia de fases arcillosas y el alto contenido de hierro reportado, indica la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, lo cual se corrobora en el difractograma de rayos X que aparece en la Figura 2.

Tabla N° 1. Composición química y pérdidas por ignición de la arcilla natural

Compuestos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PPI
Composición %	43,1	29,11	11,6	0,05	0,53	0,13	0,17	0,14	14,37

En el difractograma de la figura 2, se reportan las principales fases minerales identificadas en la materia prima. Para el material arcilloso estudiado se reporta como fase arcillosa la caolinita, que corresponde al grupo 1:1 y como fase no arcillosas o acompañantes cuarzo, gibbsita y goethita. Se observa también presencia de gibbsita que se solapa con otras fases en el difractograma. Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 es la principal fuente de material puzolánico (Fernandez *et al.*, 2011), porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva, aunque no se descarta la contribución de la gibbsita.

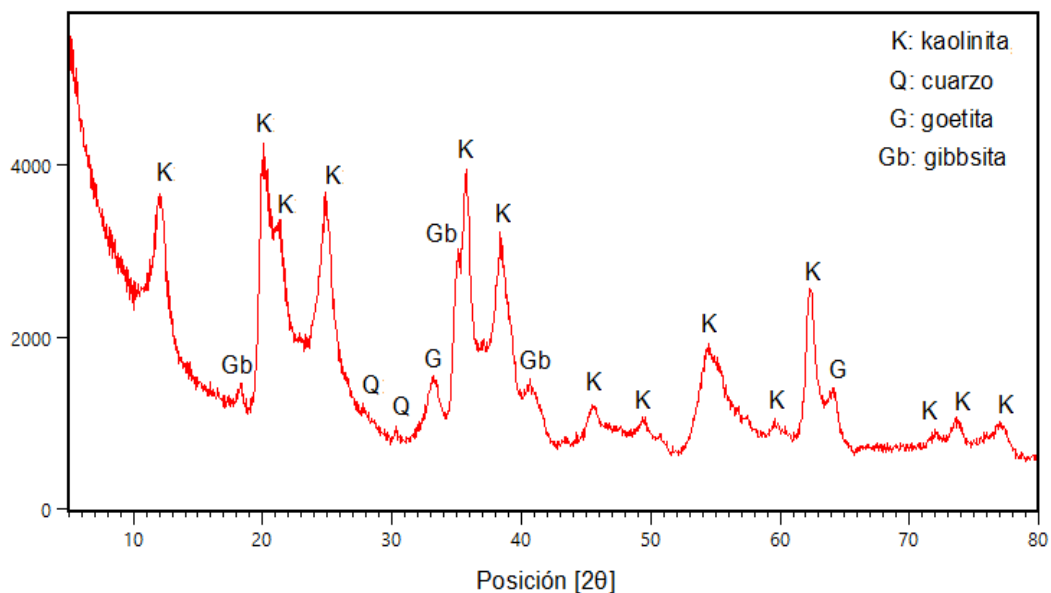


Figura 2. Principales fases minerales identificadas por DRX. K: caolinita, Q: cuarzo, G: goethita, Gb: gibbsita.

La figura 3 muestra el espectro del material arcilloso de La Delta en estado natural. La posición e intensidad de las bandas a 3624 y 3690 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones simétricas de los hidroxilos estructurales asociados a la capa octaédrica, indican la presencia de caolinita (Kakali *et al.*, 2001; Bich *et al.*, 2009; Tironi *et al.*, 2012), como mineral arcilloso principal. Las bandas a 3518 y 3446 cm^{-1} , están

relacionadas con la presencia de goethita y gibbsita, como fases acompañantes de la caolinita en el material arcilloso (Yusiharni and Gilkes, 2010). En las bandas correspondientes a las vibraciones de Si-O y Al-O, entre los 400 y los 1200 cm^{-1} también se puede verificar la presencia de caolinita (Bich *et al.*, 2009). En ambos casos se pueden presentar pequeñas interferencias asociadas a la presencia de minerales no arcillosos que se solapan y contribuyen al desplazamiento y cambio de intensidad de las vibraciones en el espectro (Bich *et al.*, 2009)..

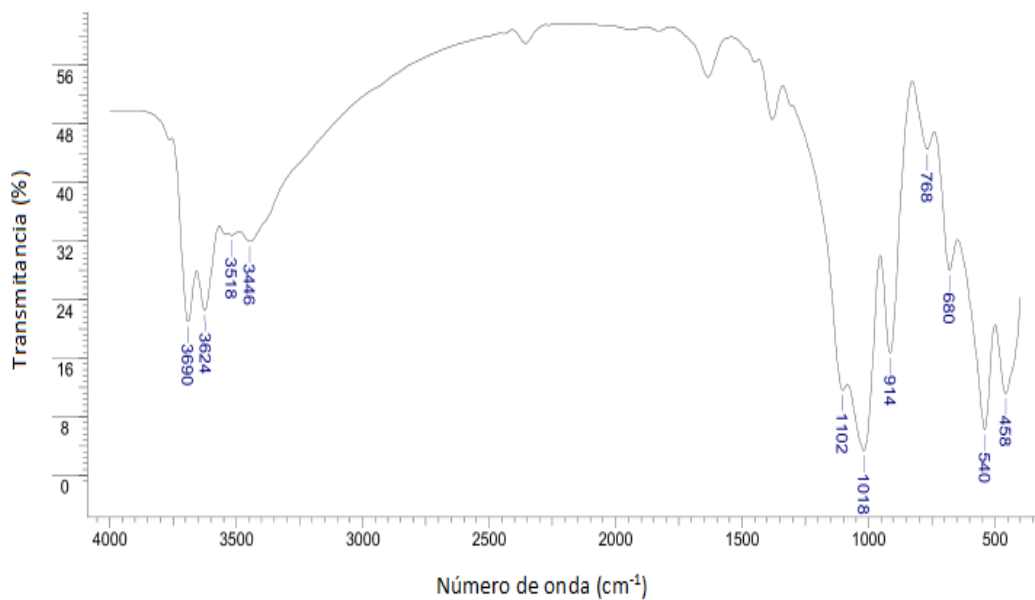


Figura 3. Espectro infrarrojo del material arcilloso natural

En la figura 4 se observa que entre 30 y 180 $^{\circ}\text{C}$ existen efectos endotérmicos de pérdida de masa debido a la deshidratación del sistema. Este efecto va seguido de otros menos intensos entre los 180 y 370 $^{\circ}\text{C}$, asignados a la descomposición de fases de hierro y aluminio (Todor, 1976), identificadas por difracción de rayos X.

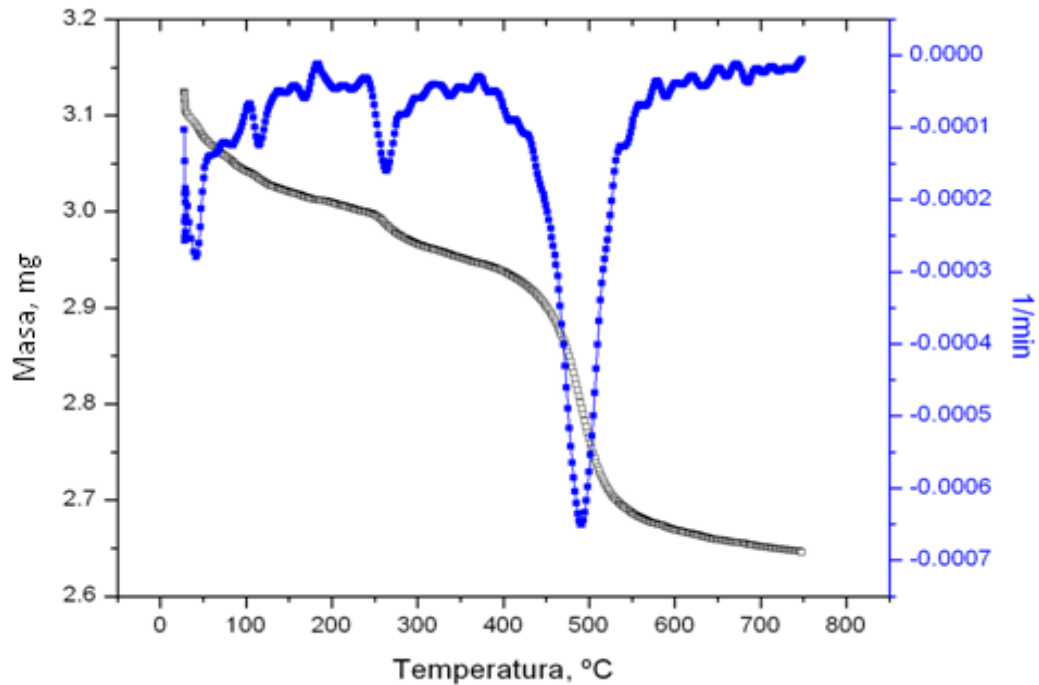


Figura 4. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del material arcilloso La Delta

La pérdida de masa en el rango de los 370 a los 570 °C y con una temperatura de pico cercana a los 485 °C, se debe en su mayor parte a la deshidroxilación de las fases del grupo de la caolinita (Fernandez *et al.*, 2011), aunque puede aparecer la contribución de la gibbsita (Todor, 1976).

3.2. Caracterización granulométrica de la arcilla calcinada

Se puede apreciar en la figura 5, que la arcilla calcinada a 650 °C presenta tamaño máximo de partículas 678 μm y diámetro medio de 77 μm , mientras que la arcilla calcinada a 750 °C se presentan con una distribución de tamaño de partículas más fina, la cual posee tamaño máximo de 517 μm y diámetro medio de partícula de 55 μm . Sus rangos de tamaños en el 50 % del material cernido es similar para el material calcinado a 650 y 750 °C, los cuales oscilan entre 21,86 y 21,65 μm . A pesar de algunas diferencias en su distribución de tamaño, a partir del 70 % de material cernido son muy similares, lo cual indica que no tendrá mayor influencia sobre la diferencia de reactividad de los materiales arcillosos calcinados a las dos temperaturas de ensayo.

En la distribución de tamaño de partículas del cemento se observa un material más fino que las arcillas calcinadas con un 95 % de cernido en el tamiz 90 μm , no obstante se comporta como el material más grueso hasta los 11 μm , a partir de aquí comienza a superar en finura a la arcilla calcinada a 650 y 750 $^{\circ}\text{C}$.

La contribución de la granulometría y superficie específica de estos materiales pueden contribuir a su reactividad a edades tempranas (Tironi *et al.*, 2012), debido a que predomina el efecto *filler* sobre la resistencia mecánica (Cyr *et al.*, 2005).

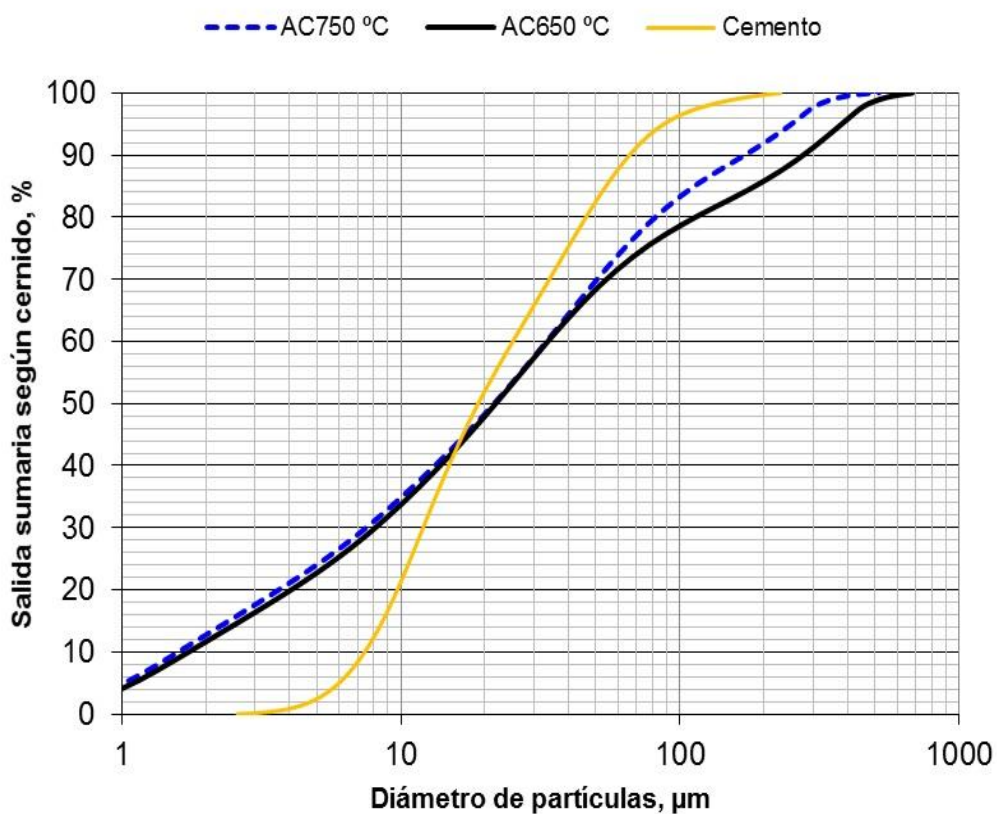


Figura 5. Característica de tamaño de la arcilla calcinada y el cemento

3.3. Resistencia a la compresión del material calcinado

La evolución de la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de un 30 % de arcillas del sector La Delta, calcinadas a 650 y 750 $^{\circ}\text{C}$ son mostrados en la Figura 6. Como valores de referencia se utilizan las resistencias mecánicas de la serie de cemento P- 35.

Entre las series evaluadas, la arcilla calcinada a 750 °C, es la que exhibe la mayor reactividad puzolánica, debido al mayor grado de deshidroxilación, que provoca un elevado desorden estructural y como consecuencia se incrementa la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas (He *et al.*, 1994; Shvarzman *et al.*, 2003; Bich *et al.*, 2009). La contribución a la resistencia mecánica con el incremento de la temperatura de calcinación en arcillas caoliníticas, no solo puede estar relacionado a un incremento en el desorden estructural asociado con la deshidroxilación de la caolinita sino también con los cambios de coordinación alrededor del aluminio, que produce un incremento del contenido de alúmina reactiva en el mineral arcilloso (Fernandez *et al.*, 2011).

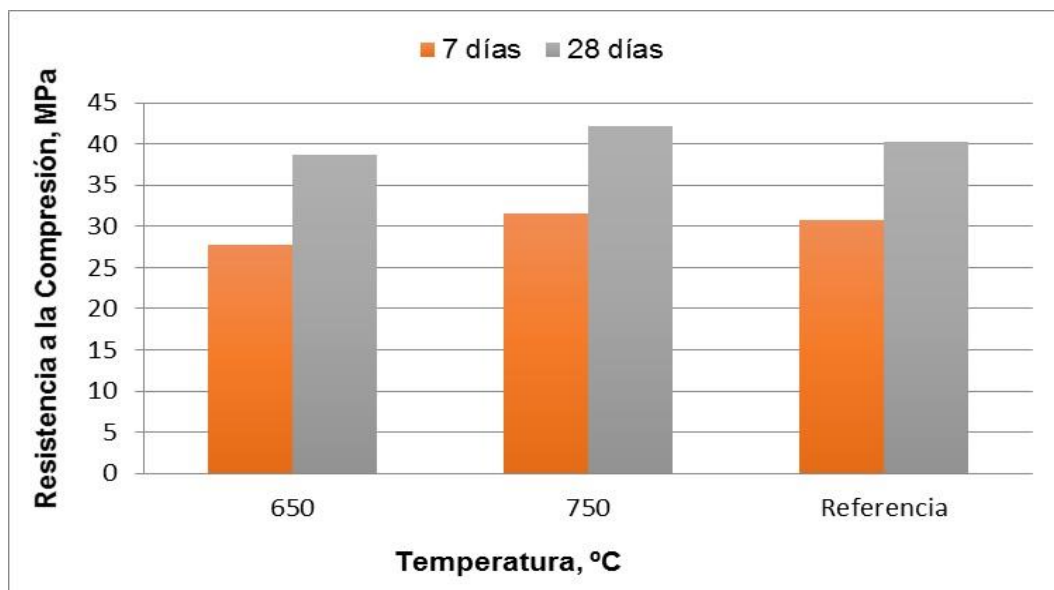


Figura 6. Resistencia a la compresión en morteros con sustitución de 30 % de cemento por arcilla calcinada.

3.4. Aluminio y silicio solubles en álcali

La cantidad de aluminio y silicio solubles en álcali, reflejan los contenidos de aluminosilicatos activos en un material con capacidad para reaccionar con cal (Surana and Joshit, 1990). El hierro también juega un papel fundamental en la reactividad puzolánica, tal es así que todas las normas existentes para la evaluación de la actividad puzolánica, incluyen al hierro como parte importante para considerar un material como puzolánico (ASTM, 2005b; NC/CTN22, 2011d).

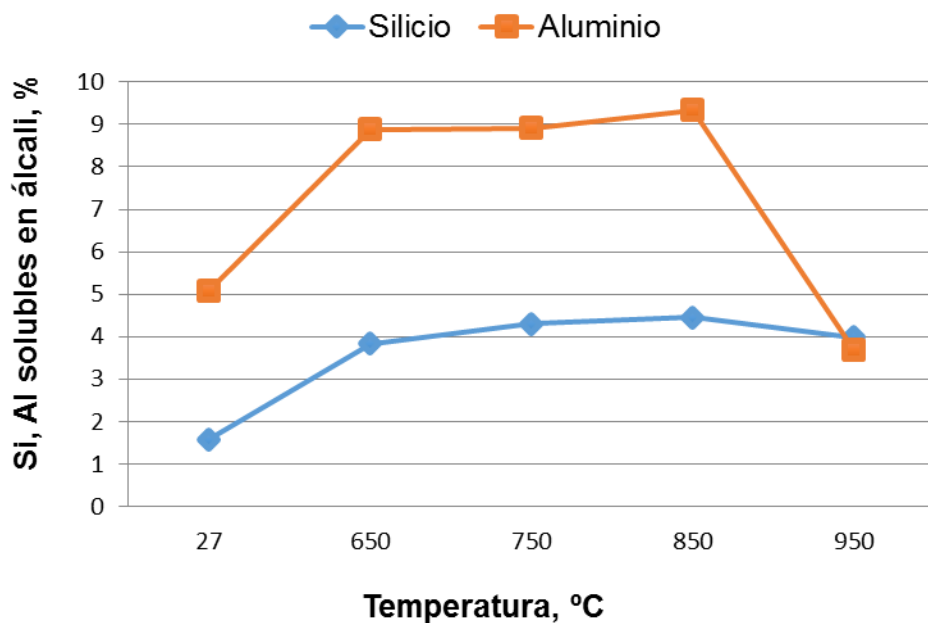


Figura 7. Aluminio y silicio solubles en álcali

En la figura 7, se muestra la solubilidad de silicio y aluminio en álcali. El silicio y aluminio solubles en su estado natural son 1,58 y 5,09 respectivamente. Después de la calcinación hasta 650 °C los valores de silicio y aluminio se incrementan a 3,84 y 8,88, respectivamente. Desde 650 a 850 °C, hay un pequeño incremento de los valores de aluminio y silicio soluble, con un comportamiento en el mismo orden de magnitud para el silicio; el aluminio tiende a incrementarse más desde 750 a 850 °C. A la temperatura de 950 °C la cantidad de aluminio disuelta cae abruptamente hasta 3,68, mientras el silicio decrece pero con menor intensidad hasta 3,99 debido a la reorganización de nuevas fases cristalinas, que en el caso de la mullita (A_3S_2), consume tres veces más aluminio que silicio (He *et al.*, 1994, 1995). Para las arcillas, el componente activo mayoritario es la

alúmina, por lo que el aluminio comienza a reaccionar más rápido que el silicio, debido a la capacidad de reacción entre la alúmina y los álcalis (He *et al.*, 1994; Antoni *et al.*, 2012). De acuerdo a los resultados de este ensayo se puede concluir que el material de La Delta puede comportarse como puzolana en el rango de temperatura de 650 a 850 °C.

Conclusiones

Se determinó la actividad puzolánica del material arcilloso de baja pureza del depósito La Delta. Se obtiene un material puzolánico de alta reactividad con potencialidades de utilización como sustituto parcial del cemento, pues su índice de actividad resistente supera el 75 % de la resistencia del patrón de referencia.

El material arcilloso del depósito La Delta se caracteriza por un contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior al 70 % y la presencia de una caolinita con estructura desordenada, lo que favorece la obtención de un material puzolánico de alta reactividad.

La arcilla calcinada a 750 °C mostró la mejor actividad puzolánica, seguida de la arcilla calcinada a 650 °C, lo que está directamente relacionado con la solubilidad mostrada por aluminio a estas temperaturas de activación y por ende al aumento de la resistencia mecánica.

Agradecimientos

Al profesor MSc. Edelio Danguillecourt Álvarez del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa por su generosa colaboración en los ensayos mineralógicos y al equipo del Proyecto LC³ del Laboratorio de Materiales de Construcción, EPFL, Lausanne, Suiza, por su ayuda en la interpretación de los resultados de DRX mediante el software X'Pert HighScore Plus.

Referencias Bibliográficas

- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K.L., and Martirena, F. (2015) Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, **108**, 94–101.
- Ambroise, J., Martin-Calle, S., and Péra, J. (1992) Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. Pp. 731–748 in: *Proc. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. vol. 1. ACI, Detroit, USA.
- Bich, C., Ambroise, J., and Péra, J. (2009) Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, **44**, 194–200.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Scrivener, K., Alujas, A., and Martirena, J.F. (2010) Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista Ingeniería de Construcción*, **25**, 329–352.
- Chakchouk, A., Trifi, L., Samet, B., and Bouaziz, S. (2009) Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, **23**, 1365–1373.
- Cyr, M., Lawrence, P., and Ringot, E. (2005) Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, **35**, 719–730.

- Drits, V.A. (2003) Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, **38**, 403–432.
- Fernandez, R., Martirena, F., and Scrivener, K.L. (2011) The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, **41**, 113–122.
- Habert, G., Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D., and Montel, J.M. (2009) Clay content of argillites : Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, **43**, 322–330.
- He, C., Makovicky, E., and Osback, B. (1994) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, **9**, 165–187.
- He, C., Osbaeck, B., and Makovicky, E. (1995) Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, **25**, 1691–1702.
- IGP, C. (2010) *Arcillas caoliniticas cubanas. Estado Actual*. La Habana, Cuba.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., and Badogiannis, E. (2001) Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, **20**, 73–80.
- Martirena, J., Fernandez, R., Alujas, A., Castillo, R., and Scrivener, K. (2011) Production of activated clays for low cost building materials in developing countries. Pp. 1–7 in: *13th International Congress on the Chemistry of Cement*. Madrid, España.
- Meunier, A. (2005) *Clays*. 2nd edition. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, 467 pp.

- Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science*, **17**, 207–221.
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., and Rojas, L.A. (2010) An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba Un acercamiento a las cortezas de meteorización no níquelíferas del nordeste de Cuba. *Revista Minería y Geología*, **26**, 14–34.
- Pons, J. and Leyva, C. (1996) Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geología*, **13**, 93–97.
- Pons, J., Pérez, O., Ramírez, B., and Ramírez, M. (1997) Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. *Minería y Geología*, **14**, 19–23.
- Shvarzman, a., Kovler, K., Grader, G.S., and Shter, G.E. (2003) The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, **33**, 405–416.
- 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*, **35**, 1993–1998.
- Tironi, A., Trezza, M. a., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2012) Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, **28**, 276–281.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2013) Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, **37**, 319–327.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F. (2014) Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science*, **101**, 468–476.

Todor, D. (1976) *Thermal Analysis of Minerals*. 1st edition. Abacus press, Tunbridge Wells, Kent, 255 pp.

Yusiharni, B.E. and Gilkes, R. (2010) Do heated gibbsite , kaolinite and goethite rehydroxylate? Pp. 131–134 in: *21 St Australian Clay Minerals Conference*. Brisbane, Australia.