

27TCQ. UTILIZACIÓN DE CAOLÍN CALCINADO COMO PUZOLANA: DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA ÓPTIMA DE CALCINACIÓN.

TIRONI, A.^a; TREZZA, M.A.^a; SCIAN, A.N.^b; IRASSAR, E.F.^a

^aFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Av. del Valle 5737, (7400) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

^bCentro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica –CONICET La Plata – UNLP. Cno. Centenario y 506, (1897) Gonnet, Argentina.

E-mail: atironi@fio.unicen.edu.ar

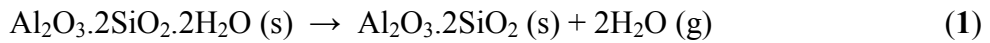
Resumen: La utilización de puzolanas como reemplazo parcial del cemento contribuye al aumento de la resistencia y durabilidad de los morteros, a la vez que disminuye el impacto ambiental. El caolín calcinado puede ser utilizado como puzolana. En este trabajo se analizó la utilización de un caolín procedente de La Rioja, Argentina, con el fin de determinar la temperatura óptima a utilizar durante la calcinación del mismo para maximizar su reactividad con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, posicionándolo como una buena puzolana. Para esto se realizaron estudios cinéticos que permitieron obtener valores de constantes de velocidad de reacción, los cuales fueron utilizados para seleccionar la mejor temperatura de calcinación, resultando la misma de 700°C.

1. Introducción:

La utilización de puzolanas como reemplazo parcial del cemento contribuye al aumento de la resistencia y durabilidad de los morteros, a la vez que disminuye el impacto ambiental (Samet et al., 2007). Durante la producción de cemento portland se consume una gran cantidad de energía y se emiten grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, haciendo vulnerable su futuro como el material de construcción más importante. Además de la energía utilizada para la extracción, transporte y procesamiento de las materias primas, se debe considerar la energía consumida durante la producción. Esta última es de gran importancia ya que el proceso de clinkerización mediante el cuál se obtiene el cemento, requiere de una temperatura muy alta (1350-1450 °C). Por otra parte, la producción de 1 tonelada de cemento portland genera una emisión de CO_2 de 0,8 toneladas aproximadamente (Yang et al., 2007).

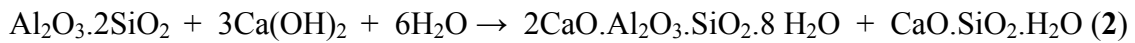
Se define como puzolanas a aquellos materiales que, a temperatura ambiente y en presencia de agua, reaccionan con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido durante la hidratación del cemento formando compuestos cementantes.

Las arcillas caoliníticas calcinadas pueden ser utilizadas como puzolanas (Murat, 1983; Samet et al. 2007; Bich et al., 2009). Las arcillas están constituidas por mezclas de diversas especies minerales, aquellas que poseen un alto porcentaje del mineral arcilloso Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se denominan caolín. La principal impureza con que se la encuentra en forma natural es el cuarzo (Mari, 1998). Cuando se calcina el caolín entre 400 y 700°C, se produce la deshidroxilación de la Caolinita presente y se obtiene metacaolín (1). El metacaolín (MK) aporta la sílice y la alúmina reactiva, mientras que su efectividad como puzolana dependerá del grado de deshidroxilación y del acomodamiento o superficie disponible para la reacción. Si el MK obtenido es expuesto a mayores temperaturas, se obtiene la fase de transición Espinela Premullita a 980°C aproximadamente y luego Mullita a partir de los 1200-1350°C.



Caolinita Metacaolín Agua

Cuando se mezcla MK con cemento para la elaboración de morteros, aumenta la resistencia a la compresión debido a la reacción del mismo con el Ca(OH)₂. Según (Murat, 1983) los principales productos de reacción son strätlingita y silicato de calcio hidratado, como se muestra en la reacción (2). Ambos precipitan otorgando mayor resistencia al mortero.



Metacaolín Hidróxido de calcio Agua Strätlingita Silicato de calcio hidratado

2. Objetivo:

Determinar la temperatura óptima a utilizar durante la calcinación de un caolín constituido por un elevado porcentaje de Caolinita de estructura ordenada, con el fin de maximizar su reactividad con Ca(OH)₂, posicionándolo como una buena puzolana.

3. Método:

Caracterización de la muestra

Se empleó un caolín procedente de Patquia, La Rioja, Argentina. En la **Tabla 1** se muestra el análisis químico correspondiente, donde se observa un elevado porcentaje de SiO₂ y Al₂O₃. El análisis mineralógico y estructural del caolín fue realizado mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis térmico diferencial-térmico gravimétrico (DTA/TG). El espectro DRX fue obtenido utilizando un equipo Philips X'Pert PW 3710, con ánodo de cobre y monocromador de grafito operando a 40 kV y 20 mA. El análisis DTA/TG fue realizado con un equipo NETZSCH, mod. STA 409C, hasta 1500°C.

Tabla 1. Análisis químico del caolín y pérdida por calcinación (PxC).

Composición química (%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PxC
45,9	37,0	0,77	0,08	0,12	0,06	0,40	0,99	13,30

Calcinación

Previo a la calcinación, la muestra de caolín fue molida en forma manual a un tamaño inferior a 4 mm (100 % pasante Tamiz IRAM 4,00 mm, N°5), para evitar problemas de difusión y homogeneizar la transferencia de calor durante el tratamiento térmico. Posteriormente se colocó en forma de cama en un recipiente y se calcinó en un Horno Indef 272, aumentando la temperatura hasta el valor deseado (T) a razón de 13 °C por minuto y manteniendo este valor durante 30 minutos. La muestra se dejó enfriar lentamente dentro de la mufla hasta los 400 °C, y posteriormente en un desecador hasta temperatura ambiente. Las diferentes temperaturas de calcinación utilizadas fueron: 700, 750 y 800 °C, estas temperaturas fueron seleccionadas utilizando el análisis DTA/TG, perteneciendo todas al rango de estabilidad del metacaolín. Las muestras calcinadas fueron molidas en un molino tipo mortero (Fritsch pulverisette 2), entregando en todos los casos igual cantidad de energía.

Actividad Puzolánica

La actividad puzolánica fue evaluada mediante el método de conductividad eléctrica (Qijun et al., 1999). Este ensayo fue realizado mezclando una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 40 °C con caolín calcinado. La conductividad eléctrica de la mezcla se midió utilizando un conductímetro Jeway 4010. La caída en la conductividad eléctrica observada fue debida a la disminución de la concentración de iones Ca^{2+} y OH^- . Esto se atribuye al consumo de los iones mencionados por parte del caolín calcinado para formar un producto de reacción similar al producido por la hidratación del CPN.

Cinética

Se realizó un análisis de la velocidad de reacción entre el caolín calcinado y la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 40°C. La cinética fue estudiada mediante un análisis en tiempo real, midiendo la disminución de la concentración de los reactivos de manera indirecta utilizando la conductividad eléctrica. Se determinó en forma empírica la ley de velocidad de la reacción y luego para cada temperatura de calcinación utilizada, se determinó el valor de la constante de velocidad (Atkins, 1991). Finalmente se correlacionó el valor de dicha constante con la temperatura de calcinación utilizada.

4. Resultados:

Caracterización del caolín

Utilizando el diagrama de difracción de rayos X (**Figura 1**) se identificó como fase principal la Caolinita (K) y como fases minoritarias el Cuarzo (Q) y la Anatasa (A). Los picos asignados a la Caolinita son intensos y agudos, lo que indica una estructura ordenada (Aparicio y Galán, 1999).

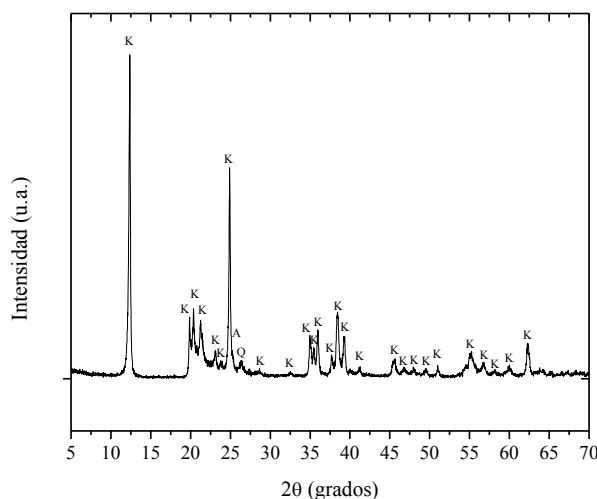


Figura 1- DRX muestra de caolín.

Los resultados del análisis DTA/TG se muestran en la **Figura 2**. Utilizando la pérdida de masa ocurrida cuando la Caolinita se transforma en MK (**Figura 2a**), se calculó el % de Caolinita en el caolín, resultando el mismo del 98%. Mediante DTA se determinó la temperatura de deshidroxilación, siendo de 577,2 °C (centro del pico endotérmico). Analizando los ángulos correspondientes al pico endotérmico de la transición de Caolinita a MK en dicho diagrama (**Figura 2b**), se calcula el "Slope Rate", siendo este de $1.76 < 2$, por lo que la muestra según Bich et al. (2009) posee pocos defectos superficiales. El pico exotérmico a 984,6 °C se asigna a la transformación de MK (amorfo) a Espinela Premullita.

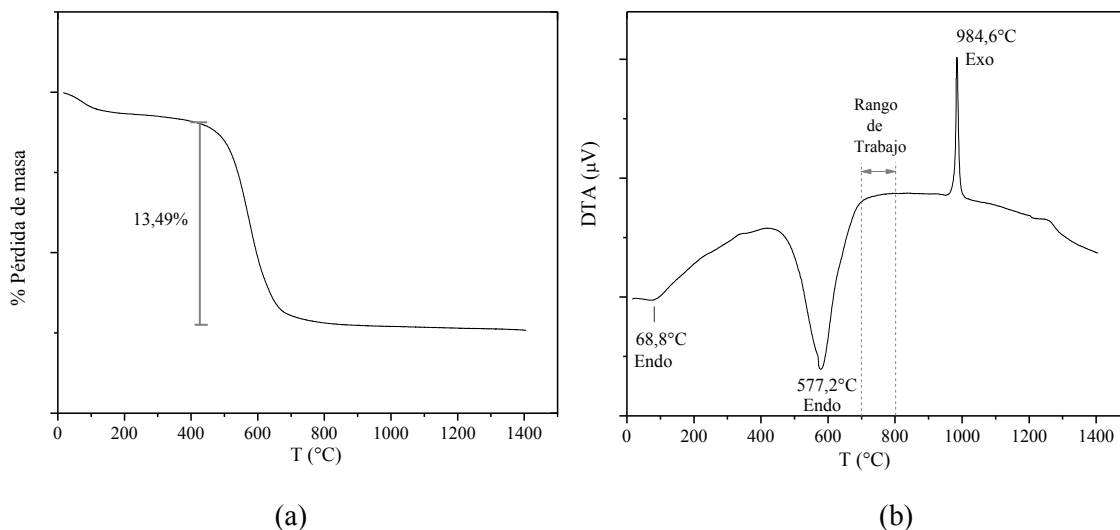


Figura 2- Análisis DTA a) y TG b) del caolín.

Conductividad

Las medidas de conductividad realizadas a la muestra de caolín calcinada a diferentes temperaturas, dieron como resultado una disminución de la misma a medida que transcurría el tiempo de reacción. Este descenso se debe a la disminución de los iones Ca^{+2} y OH^- presentes en la solución, por reacción de los mismos con MK (2).

El descenso de dicho valor fue mayor en la muestra tratada a 700 °C, siguiendo la calcinada a 750 °C y finalmente a 800°C.

Cinética

Para la reacción entre el caolín calcinado utilizado y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en solución a 40°C (2), se encontró como mejor ajuste una ley de velocidad de orden 5, como se muestra en la ecuación (3). Donde CE es la conductividad eléctrica en mS, k la constante cinética y t el tiempo medido en minutos.

$$d(\text{CE})/dt = -k (\text{CE})^5 \quad (3)$$

Esta ecuación se resuelve para dar (4):

$$1/(\text{CE})^4 = 4kt + 1/(\text{CE}_0)^4 \quad (4)$$

donde CE_0 , es el valor de la conductividad eléctrica inicial.

El valor de la constante cinética k, fue determinado para cada muestra calcinada a distintas temperaturas (700, 750 y 800 °C). Para esto se representó en forma gráfica la inversa de la conductividad eléctrica elevada a la cuarta en función del tiempo de reacción (Figura 3).

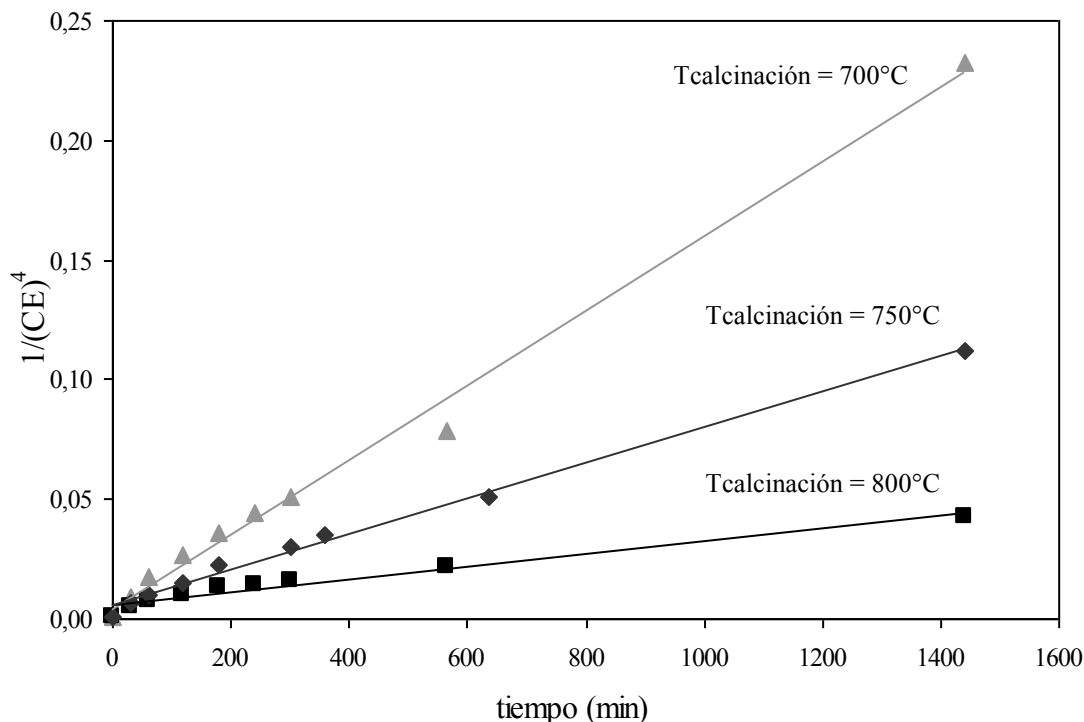


Figura 3- Determinación de la constante cinética k a 40°C , para caolín calcinado a diferentes temperaturas.

En la **Tabla 2** se encuentran los valores de las constantes cinéticas obtenidas a 40°C , para las diferentes temperaturas de calcinación del caolín.

Tabla 2- Valores de la constante cinética k correspondientes a las distintas temperaturas de calcinación del caolín. Parámetro de ajuste R^2 .

T calcinación ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\text{mS}^{-4}\text{min}^{-1}$)	R^2
700	0,000040	0,993
750	0,000018	0,994
800	0,000008	0,956

Se determinó a partir del análisis cinético, que cuando mayor es la temperatura a la cuál se calcina el caolín para obtener la fase reactiva MK, menor es la constante de velocidad obtenida y por lo tanto menos reactivo el MK formado.

La constante de velocidad a 40°C medida a través de la conductividad eléctrica, puede correlacionarse con la temperatura de calcinación del caolín mediante una ecuación del tipo Arrhenius (4).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

De esta manera se determina el valor de la energía de activación E_a cuando se grafica $\ln k$ en función de $1/T$ (**Figura 4**). Dicha energía es la asociada a la transformación de arcilla a metacaolín a partir de 700°C , se obtuvo como resultado $E_a = -145 \text{ kJ}$. El valor negativo hallado para E_a , indica que un aumento de la temperatura de calcinación no favorece la reactividad del MK obtenido. Esto puede atribuirse a que a partir de los 700°C (**Figura 2**), temperatura a la cuál finaliza el pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación de la Caolinita, mayores temperaturas producen cambios estructurales que disminuyen la cantidad de fase reactiva. Se debe considerar también, que el MK es una fase intermedia, si se lo siguiera calcinando a mayores temperaturas, se obtendría a partir de los 984°C la fase premullita (**Figura 2**).

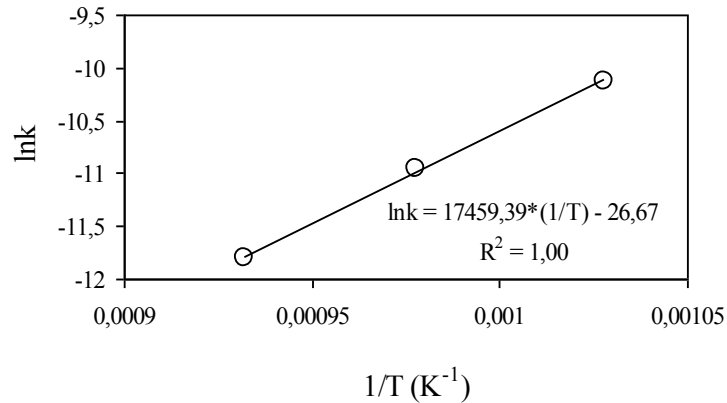


Figura 4- Cálculo de la energía E.

5. Conclusiones:

La calcinación de un caolín con elevado porcentaje de Caolinita y estructura ordenada a temperaturas entre los 700 y 800 °C, produce fase amorfa metacaolín que actúa como puzolana. Mediante ensayos de conductividad eléctrica es posible analizar el comportamiento puzolánico del metacaolín obtenido. Los estudios cinéticos realizados, permitieron obtener valores de constantes de velocidad de reacción, los cuales fueron utilizados para seleccionar la mejor temperatura de calcinación. Se concluye que para la muestra analizada, la temperatura óptima de calcinación es la correspondiente a la finalización del pico endotérmico asignado a la formación de metacaolín.

6. Bibliografía:

- Aparicio, P.y Galan, E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, 47: 12-27.
- Atkins, P.W. (1991). *Fisicoquímica*, tercera edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamerican, S.A., Impreso en USA.
- Bich, Ch., Ambroise, J., Péra, J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44: 194-200.
- Mari, E.A. (1998). *Los Materiales Cerámicos*. Librería y Editorial Alsina, Bs. As.
- Murat, M. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cement and Concrete Research*, 13: 511-518.
- Qijun, Yu, Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, M., Isojima, Y. (1999). The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product. *Cement and Concrete Research*, 29: 37-43.
- Samet, B., Mnif, T., Chaabouni, M. (2007). Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cement & Concrete Composites*, 29: 741-749.
- Yang, K.H., Hwang, H.Z., Kim, S.Y., Song, J.K. (2007). Development of a cementless mortar using hwangtoh binder. *Building and Environment*, 42: 3717-3725.