



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**MATERIALES CEMENTICIOS DE BAJA ENERGÍA.
ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ARCILLAS, RELACIÓN ENTRE
ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD PUZOLÁNICA.**

ALEJANDRA TIRONI

Director: Dr. Alberto N. Scian

Co-Director: Ing. Edgardo F. Irassar

2013

At mi hijo Mati

Este trabajo de Tesis fue realizado con el apoyo de:

- FONCyT-ANPCyT. Programa de Formación de Recursos humanos (PRH N° 0032)
- CETMIC - CONICET La Plata
- Facultad de Ingeniería – UNCPBA

Agradecimientos

- A mi director Dr. Alberto Néstor Scian y codirector Ing. Edgardo Fabián Irassar, por la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral bajo su tutela, su continuo apoyo, orientación y confianza brindada.
- Al Ing. Edgardo Fabián Irassar, como director del grupo INMAT y decano de la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA, por darme la oportunidad de participar en el grupo de investigación y proyecto PRH.
- A Mónica Trezza por su colaboración.
- A todos los integrantes del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA por el asesoramiento, colaboración en los ensayos y sobre todo por recibirme tan afectuosamente.
- Al personal del CETMIC y a su director Dr. Alberto Néstor Scian, por los ensayos realizados y la amabilidad con que siempre me recibieron.
- A Eugenia Borsa por las medidas realizadas y sobre todo su amistad.
- A mis compañeros de Laboratorio y compañeras de cátedra por su constante apoyo y cariño; y a todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA.
- A Javier por estar siempre, a mi hijo Matías por ser mi inspiración, a mi mamá por darme confianza con sus palabras cuando comencé mi carrera de grado y con su recuerdo cuando inicié el doctorado, a mi hermanita Choco por toda su ayuda. A mi papá, hermanos Mauri y Vicky, sobrinos, cuñados, tíos, amigos, por todo su cariño y aliento.

ÍNDICE

1 - INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Contexto	1
1.2. Objetivo del estudio.....	2
1.2.1. Objetivo General	2
1.2.2. Objetivos Especificos	2
1.3. Alcance del Estudio Experimental.....	3
2 - ACTIVACIÓN DE ARCILLAS.....	5
2.1. Estructura y composición de los materiales arcillosos.....	5
2.1.1. Arcillas	5
2.1.2. Estructura	5
2.1.3. Depósitos de arcillas en el mundo y Argentina	9
2.2. Estado del arte en la activación de arcillas	12
2.3. Conclusiones parciales	15
3 - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ACTIVACIÓN DE ARCILLAS ARGENTINAS	16
3.1. Caracterización de las arcillas.....	16
3.1.1. Selección de los materiales arcillosos en estudio.....	16
3.1.2. Descripción geológica de las arcillas	17
3.1.3. Métodos de caracterización	17
3.1.4. Composición química y mineralógica.....	18
3.1.5. Espectroscopia Infrarroja	21
3.1.6. DTA/TG	23
3.1.7. Porosimetría	27
3.1.8. SEM.....	29
3.2. Cristalinidad de las arcillas caoliníticas	32
3.2.1. Índices de cristalinidad determinados por DRX	32
3.2.2. Índice de cristalinidad determinado por FTIR	34
3.2.3. Índice de cristalinidad determinado por DTA	34

3.2.4. Análisis de cristalinidad arcillas Caoliníticas	35
3.2.5. Análisis de cristalinidad bentonitas	36
3.3. Activación térmica de las arcillas	37
3.3.1. Método de activación y caracterización	37
3.3.2. Difracción de rayos X	39
3.3.3. Espectroscopía Infrarroja	40
3.3.4. Distribución de tamaño de poros.....	42
3.3.5. Superficie específica Blaine, distribución de tamaño de partículas y caracterización fisicoquímica.....	46
3.3.6. SEM.....	47
3.4. Conclusiones parciales	50
4 - ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS	51
4.1. Métodos para la determinación de la actividad puzolánica	51
4.1.1. Materiales	51
4.1.2. Consumo de cal	52
4.1.3. Conductividad eléctrica	52
4.1.4. Frattini.....	53
4.1.5. Resistencia a la compresión e índice de actividad puzolánica	53
4.2. Resultados de actividad puzolánica de las muestras calcinadas	54
4.2.1. Consumo de cal	54
4.2.2. Conductividad eléctrica	56
4.2.3. Frattini.....	58
4.2.5. Resistencia a la compresión	61
4.3. Análisis de las variables que influyen en la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas calcinadas	63
4.3.1. Análisis y discusión de resultados.....	63
4.3.2. Modelo matemático	65
4.4. Análisis de la actividad puzolánica de bentonitas calcinadas.....	69
4.5. Conclusiones parciales	72
5 - REACCIÓN PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS CAOLINÍTICAS CALCINADAS	73

5.1. Bases teóricas para el uso de arcillas caoliníticas calcinadas como puzolanas	73
5.1.1. Hidratación del cemento.....	73
5.1.2. El rol de los materiales finos (filler)	75
5.1.3. Reacción puzolánica con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	75
5.2. Hidratación de las mezclas de cemento y arcillas caoliníticas calcinadas	77
5.2.1. Factores que influyen en las fases formadas.....	77
5.2.2. Determinación de las fases formadas en la hidratación de morteros.....	78
5.2.3. Agua no evaporable	83
5.3. Análisis de las fases formadas durante la hidratación de morteros.....	84
5.4. Conclusiones parciales	87
6 - OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	88
6.1. Introducción.....	88
6.2. Tratamiento térmico	88
6.2.1. Variables.....	88
6.2.2. Análisis estadístico.....	90
6.3. Caracterización de muestras calcinadas	91
6.3.1. Métodos de caracterización	91
6.3.2. Resultados de la caracterización de las muestras calcinadas.....	91
6.4. Actividad puzolánica de las muestras calcinadas	94
6.4.1. Métodos.....	94
6.4.2. Resultados del ensayo de conductividad eléctrica	95
6.4.3. Resultados del ensayo de Frattini.....	103
6.5. Análisis de resultados	104
6.6. Conclusiones parciales	105
7 - ESTUDIO CINÉTICO, CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....	107
7.1. Estudio cinético	107
7.2. Cálculo de la energía de activación	109
7.3. Conclusiones parciales	111
8 - ANALISIS DEL PORCENTAJE DE REEMPLAZO A UTILIZAR EN LA FORMULACIÓN DE LOS CEMENTOS	112

8.1. Caracterización de las muestras	112
8.2. Estudio de hidratación en pastas	114
8.2.1. Pastas.....	114
8.2.2. Calorimetría	114
8.2.4. DRX	117
8.2.3. DTA/TG	123
8.3. Análisis de distribución de poros en pastas	129
8.4. Morteros: comportamiento mecánico y durable.....	133
8.4.1. Resistencia a la compresión	133
8.4.2. Durabilidad: velocidad de succión capilar	135
8.5. Conclusiones parciales	137
9 - ESTIMACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE ENERGÍA Y EMISIONES DE CO ₂	139
9.1. Introducción	139
9.2. Cálculos energéticos	140
9.2.1. Energía de activación térmica de arcillas caoliníticas.....	140
9.2.2. Energía involucrada en la producción de cemento con arcillas caoliníticas calcinadas.....	142
9.2.3. Cantidad de energía y emisiones de CO ₂	142
9.3. Análisis de ahorro energético, disminución de las emisiones de CO ₂ y comportamiento mecánico	143
9.3.1. Cantidad de energía / comportamiento mecánico	143
9.3.2. Disminución de emisiones de CO ₂ / comportamiento mecánico	147
9.3. Conclusiones parciales	151
10 - CONCLUSIONES	153
BIBLIOGRAFÍA	156
PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS	163

NOMENCLATURA

DENOMINACIÓN DE MUESTRAS Y FASES

A: Anatasa
An: Anortita
BLP: bentonita procedente de la Pampa
BLPcalc: bentonita procedente de la Pampa calcinada
BN: bentonita procedente de Neuquén
BNcalc: bentonita procedente de Neuquén calcinada
CH: hidróxido de calcio
CP: cemento Pórtland
Crist.: Cristobalita
Ett: Ettringita
F: feldespatos
HC: hemicarboaluminato cálcico hidratado
I: Illita
K: Caolinita
K1 - K5: arcillas caoliníticas estudiadas
M: Montmorillonita
MC: monocarboaluminato cálcico hidratado
MK: metacaolinita
MK1 - MK5: muestras de arcillas caoliníticas calcinadas
MKx: muestras calcinadas genéricas de arcillas caoliníticas
MS: monosulfoaluminato cálcico hidratado
O: Ortoclasa
Q: Cuarzo
Str: Strätlingita

NOMENCLATURA ABREVIADA DE LA QUÍMICA DEL CEMENTO

C: CaO	F = Fe ₂ O ₃	<u>S</u> = SO ₃
A: Al ₂ O ₃	M = MgO	<u>C</u> = CO ₂
S: SiO ₂	H = H ₂ O	

NOMENCLATURA GENERAL

%DH: porcentaje de deshidroxilación
A: factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius
CE: conductividad eléctrica
CE₀: conductividad eléctrica inicial
C_i: capacidad de succión capilar
d₅₀: tamaño medio de partículas
DRX: difracción de rayos X
DTA: análisis térmico diferencial
E_a: energía de activación
FTIR: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
FWHM: índice ancho de la mitad de altura máxima
HI: índice de Hinckley
IAP: índice de actividad puzolánica
k: constante cinética, reacción puzolánica
K_{ps}: constante de producto de solubilidad
MA: masa de agua eliminada
MIP: porosimetría por intrusión de mercurio
P₀: índice determinado mediante FTIR
PxC: pérdida por calcinación
Q: calor
R₂: índice defectos aleatorios
RC: resistencia a la compresión
S: velocidad de succión capilar
S_{BET}: superficie específica BET
S_{E_B}: superficie específica Blaine
SEM: microscopía electrónica de barrido
SR: índice slope ratio
T: temperatura
t: tiempo
TG: análisis termogravimétrico
t_{res}: tiempo de residencia a la temperatura de calcinación
UA: unidades arbitrarias

NOMENCLATURA ANÁLISIS ESTADÍSTICO

H: hipótesis	SS _R : suma de los cuadrados de regresión
R ² : coeficiente determinación de la bondad del ajuste	S _{yy} : suma total de cuadrados
S _{iy} : suma corregida de los productos cruzados	β _i : coeficientes método de regresión de
SS _E : suma de cuadrados de error	mínimos cuadrados

1 - INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto

El proceso de fabricación de algunos materiales utilizados en la construcción contribuye al aumento de gases de efecto invernadero como CO₂ en la atmósfera. El cemento se mantendrá como un material necesario para satisfacer las necesidades de vivienda global con infraestructura moderna. La industria del cemento se enfrenta a desafíos cada vez mayores en todo el mundo: conservación de materiales y recursos energéticos; reducción de emisiones de CO₂ (Schneider M. et al., 2011). Según la Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency), los principales puntos sobre los cuales deben trabajar los productores de cemento son el aumento en la eficiencia energética y el uso de materiales alternativos: combustibles o materias primas. El uso de combustibles alternativos ha aumentado significativamente en los últimos años, mientras que la reducción de la cantidad de clinker en el cemento sigue siendo una prioridad (Pounds T.M., 2009; Schneider M. et al., 2011). La selección de los materiales cementicios suplementarios, se encuentra limitada por la disponibilidad regional de los mismos (Gustavsson L. y Sathre R., 2006).

Aproximadamente el 5% de la emisión global de CO₂ es generada durante la producción del cemento. El principal productor de cemento en el mundo es China (más del 50%), seguido por India y EE.UU. Si se mantienen las mismas condiciones de producción, la emisión de CO₂ correspondiente a la industria del cemento aumentará de 2297 millones de toneladas registradas en 2005 a 3486 millones de toneladas estimadas para el 2020 (GNCS, 2012). Si se analizan las emisiones generadas durante la elaboración del clinker en el horno de cemento Portland, aproximadamente el 50% del CO₂ proviene de la combustión del combustible utilizado, y el 50% restante de la descarbonatación de la caliza (Construcción y tecnología, 1992).

La utilización de puzolanas como reemplazo parcial del cemento, contribuye a la disminución de la cantidad de clinker utilizado y de esta manera disminuye la emisión de CO₂, mejorando además, cuando se las utiliza en el porcentaje adecuado y poseen las características requeridas, la resistencia y durabilidad de los morteros realizados (Samet B. et al., 2007). Entre los materiales utilizados como puzolanas, se encuentran las arcillas activadas térmicamente, el rango de temperaturas para su activación (550 °C a 900 °C) es inferior a la temperatura de clinkerización (1450 °C), lo que implica un menor consumo de energía con la consecuente disminución en la emisión de CO₂. Además, uno de los productos de reacción en la activación de las arcillas es H₂O y no CO₂ como en el caso del clinker (Sabir B.B. et al. 2001; Sidique R. y Klaus J., 2009).

Las arcillas calcinadas se comportan como puzolanas si, en presencia de agua, reaccionan con el hidróxido de calcio procedente de la hidratación del cemento Pórtland (CP) a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos insolubles y estables que actúan como conglomerantes hidráulicos.

El propósito de esta investigación es estudiar la activación térmica de arcillas argentinas para su utilización como puzolanas. Con este fin se seleccionaron diferentes arcillas caolínicas y bentonitas obtenidas en distintas regiones del país, se las caracterizó, se estudiaron su activación y su actividad puzolánica y se estimó la disminución de energía y de emisiones de CO₂, para la producción de un material cementante de características equivalentes al CP.

1.2. Objetivo del estudio

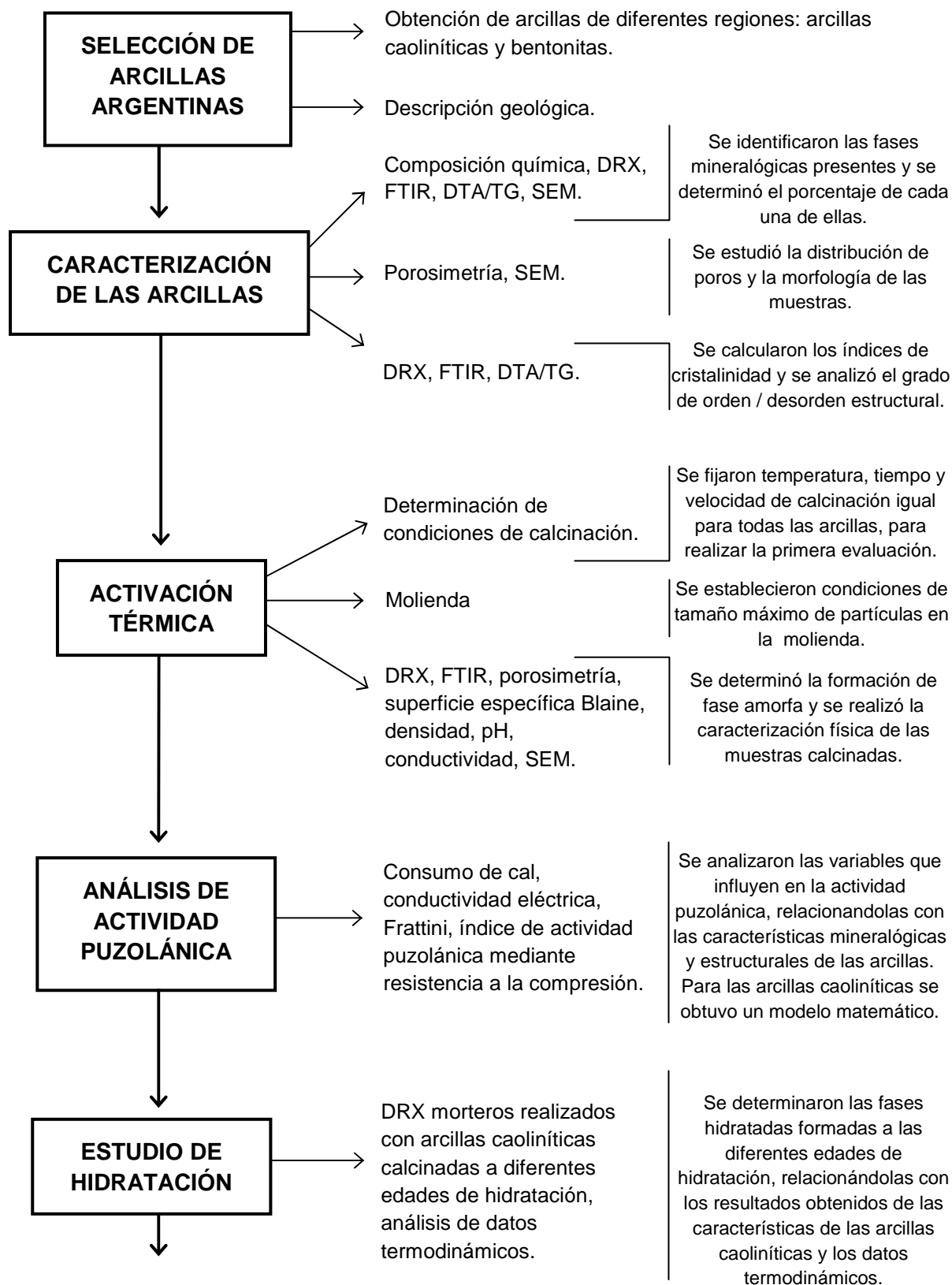
1.2.1. Objetivo General

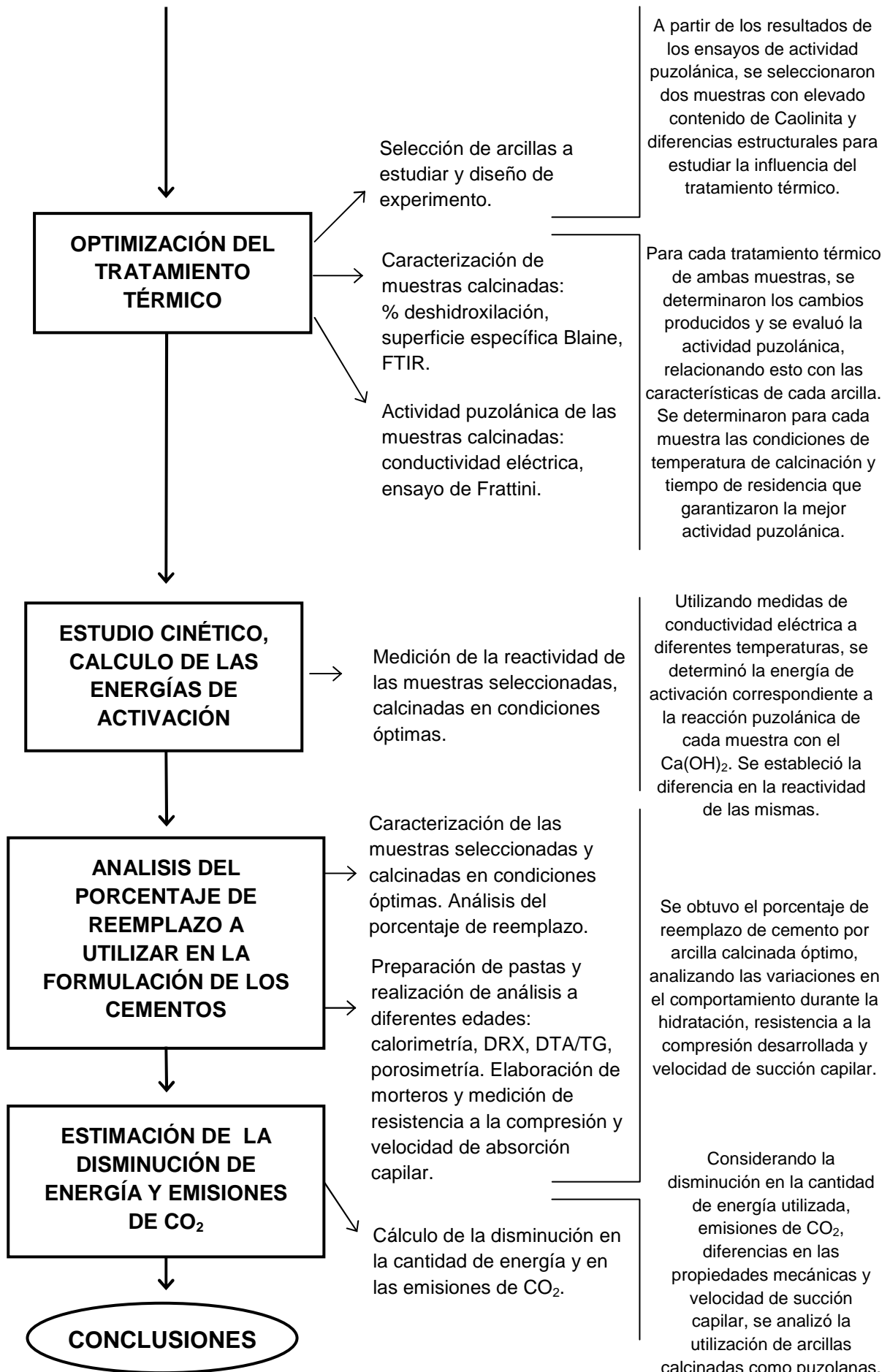
Estudiar la relación entre la composición mineralógica y estructural de diferentes arcillas argentinas, el proceso de calcinación y la actividad puzolánica cuando se las utiliza como reemplazo parcial del cemento; con el fin de desarrollar materiales cementicios de baja energía y aceptables propiedades ingenieriles.

1.2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Seleccionar arcillas para su potencial uso como material puzolánico, previa activación térmica.
- ✓ Caracterizar las arcillas seleccionadas, realizar la activación térmica, evaluar la actividad puzolánica y relacionar los resultados obtenidos.
- ✓ Analizar los productos de hidratación formados y su efecto sobre las propiedades mecánicas cuando se realizan morteros de cemento Pórtland y arcillas calcinadas.
- ✓ Determinar la influencia del tratamiento térmico en la actividad puzolánica de las arcillas.
- ✓ Calcular el porcentaje de reemplazo en la formulación del cemento para obtener un material cementante con características equivalentes al CP. Estudiar los efectos producidos.
- ✓ Estimar el ahorro energético generado por tonelada de material cementíceo producido, y la reducción de emisiones de CO₂.

1.3. Alcance del Estudio Experimental





2 - ACTIVACIÓN DE ARCILLAS

2.1. Estructura y composición de los materiales arcillosos

2.1.1. Arcillas

Las rocas ígneas se originan por el enfriamiento de magmas, que surgen de masas fundidas procedentes del interior de la Tierra. Las arcillas son el producto de la disgregación parcial o total de las rocas ígneas por acción del agua, los agentes atmosféricos (fundamentalmente CO_2), la temperatura y la presión, durante muy largos períodos de tiempo (eras geológicas: millones de años). Por tal razón, el término arcilla no corresponde a una composición química o mineralógica definida; las arcillas son mezclas de diversas especies minerales, según la composición de la roca matriz y el proceso de meteorización sufrido (Kingery W.D. et al., 1976; Mari E.A., 1998). Por esto, el estudio de las arcillas y la evaluación de sus yacimientos, que por los mismos motivos presentan una elevada heterogeneidad, es complejo.

Las arcillas están formadas por distintas especies mineralógicas, que según su preponderancia le confieren sus peculiares características. Las arcillas además de los minerales de arcillas propiamente dichos, poseen sílice libre que generalmente es cuarzo cristalino de tamaño mayor a 10 micrones, carbonatos de diversos tamaños, feldespatos generalmente alcalinos y alcalinotérreos, compuestos de hierro y titanio, sales solubles, materia orgánica y residuos carbonosos. Así por ejemplo, el término caolín designa una arcilla con un elevado porcentaje de Caolinita y un bajo contenido de impurezas en general, especialmente óxido férrico; una arcilla illítica tendrá el mayor porcentaje del mineral Illita y una arcilla esmectítica el mayor porcentaje de algunos de los minerales del grupo de las esmectitas, por ejemplo Montmorillonita.

En 1995 la AIPEA (Asociación Internacional Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) redefinieron el término "arcilla". De esta manera, la palabra arcilla se refiere al material "natural" compuesto fundamentalmente por "mineral de grano fino", el cual es generalmente "plástico" con apropiada cantidad de agua, que endurece cuando se lo seca al aire o calcina. Generalmente, la arcilla está constituida por "filosilicatos" pero puede contener otros materiales que imparten plasticidad y que endurecen con el secado.

Las arcillas son, por definición, sólidos de granos finos y muchas de sus aplicaciones derivan de ello. Son "filosilicatos" porque los iones de su estructura están arreglados en series de planos paralelos, los cuales están fuertemente unidos en forma de láminas.

2.1.2. Estructura

Los minerales arcillosos se pueden describir por estructuras de capas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tetraédricas en combinación con capas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ (Gibbsite) o $\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$ (Brucite). Las

arcillas que tienen una capa tetraédrica y una capa octaédrica son las 1:1 (TO), las que tienen una capa octaédrica entre dos tetraédricas son las 2:1 (TOT).

✓ El grupo de la Caolinita dentro de las arcillas es del tipo 1.1. La estructura de la Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se muestra en la Figura 2.1, cada lámina consiste en una capa tetraédrica de sílice vinculada a una capa octaédrica de alúmina, cuya estructura es muy similar a la de la gibsita salvo que algunos hidroxilos son sustituidos por oxígenos. Se debe tener en cuenta que las láminas individuales (1:1) no están vinculados entre sí; se mantienen unidas únicamente por interacciones Van der Waals, que son muy débiles (Kingery W.D. et al., 1976; Gutiérrez Ríos E., 2000; White W.M., 2005).

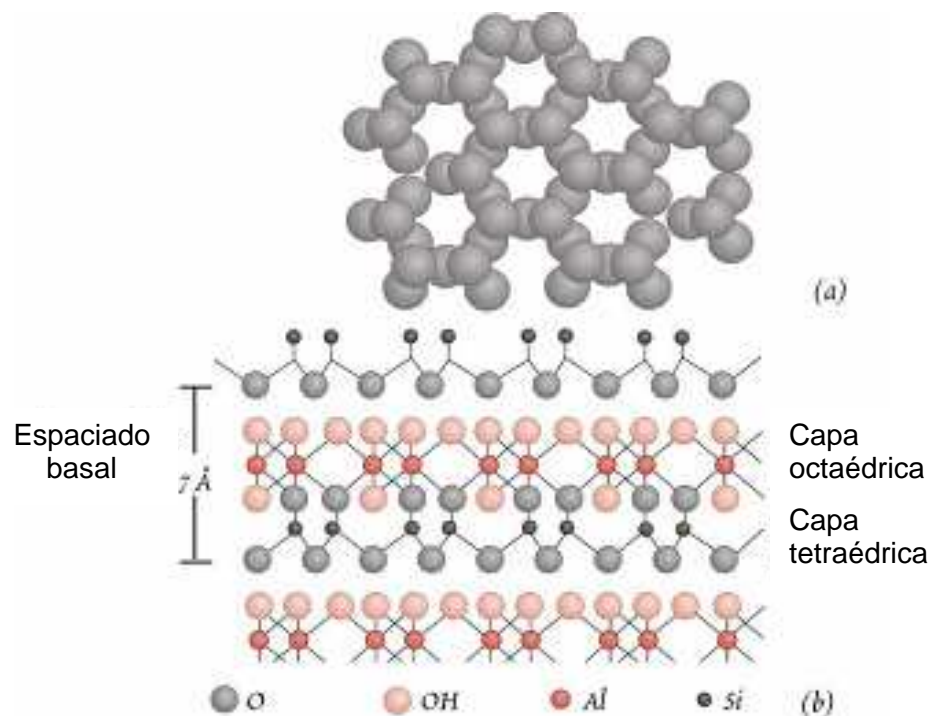


Figura 2.1. Estructura de la caolinita. (a) Vista de la capa tetraédrica. (b) Vista de corte (White W.M., 2005).

✓ Dentro del grupo de las arcillas 2:1, las dos arcillas más sencillas son la pirofilita, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, y el Talco, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. En la Pirofilita, cada tercer sitio octaédrico está vacante, por lo que se dice que es dioctaédrica; mientras que la serpentina y el talco son trioctaédricas. La estructura de la Pirofilita se muestra en la Figura 2.2.

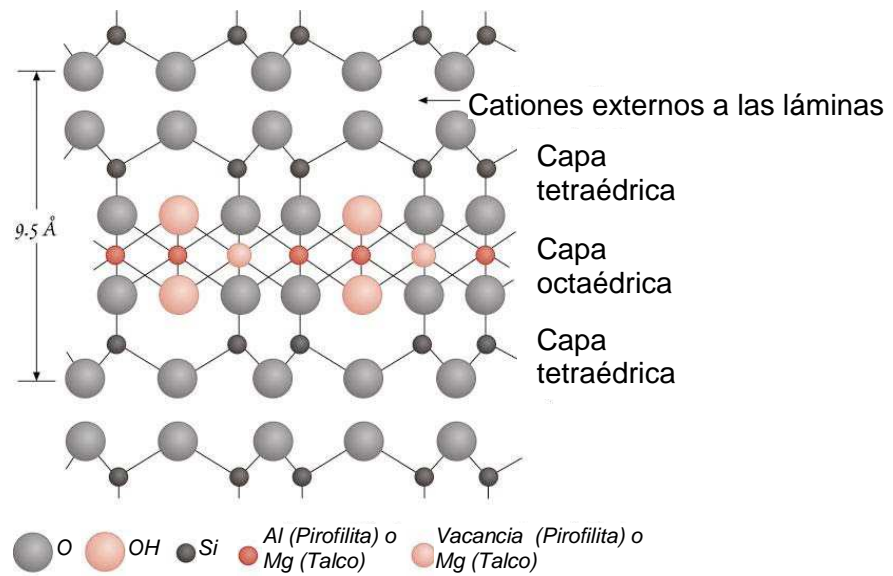


Figura 2.2. Estructura de la Pirofilita (White W.M., 2005).

Si se considera la fórmula de la Pirofilita, escrita de manera tal que permita identificar las capas tetraédricas (T) y octaédricas (O): $[\text{Si}_4^{4+}]_{\text{T}}[\text{Al}_2^{3+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; la sustitución en la pirofilita de 1/6 de los átomos de aluminio por magnesio, conduciría al grupo de las esmectitas; el exceso de carga negativa está compensada por la cantidad equivalente de cationes (alcalinos o alcalinotérreos) externos a las láminas (Gutiérrez Ríos E., 2000). En la Tabla 2.1 se presentan las fórmulas genéricas de algunos miembros del grupo de las esmectitas, con sustitución en posiciones octaédricas y tetraédricas. A partir de la fórmula general para las esmectitas: $[\text{Si}_4^{4+}]_{\text{T}}[\text{Al}_{1,67}^{3+}\text{Mg}_{0,33}^{2+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \dots \text{X}_{0,33}^{+}$, puede realizarse sustitución parcial de Si^{4+} , por Al^{3+} , en posiciones tetraédricas y el desequilibrio de cargas es compensado, no por aumento de cationes externos, sino por la introducción de cationes en las posiciones octaédricas vacantes. Esto determina una amplia variación en la composición. En la Figura 2.3 se muestra la estructura general de las esmectitas.

Tabla 2.1. Fórmulas de algunos miembros del grupo de las Esmectitas (Gutiérrez Ríos E., 2000).

Mineral	Fórmula
Montmorillonita	$[\text{Si}_4^{4+}]_{\text{T}}[\text{Al}_{1,67}^{3+}\text{Mg}_{0,33}^{2+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \dots \text{X}_{0,33}^{+}$
Hectorita	$[\text{Si}_4^{4+}]_{\text{T}}[\text{Al}_{2,67}^{3+}\text{Li}_{0,33}^{+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \dots \text{X}_{0,33}^{+}$
Nontronita	$[\text{Si}_{3,67}^{4+}\text{Al}_{0,33}^{3+}]_{\text{T}}[\text{Fe}_2^{3+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \dots \text{X}_{0,33}^{+}$
Saponita	$[\text{Si}_{3,67}^{4+}\text{Al}_{0,33}^{3+}]_{\text{T}}[\text{Mg}_3^{2+}]_{\text{O}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \dots \text{X}_{0,33}^{+}$

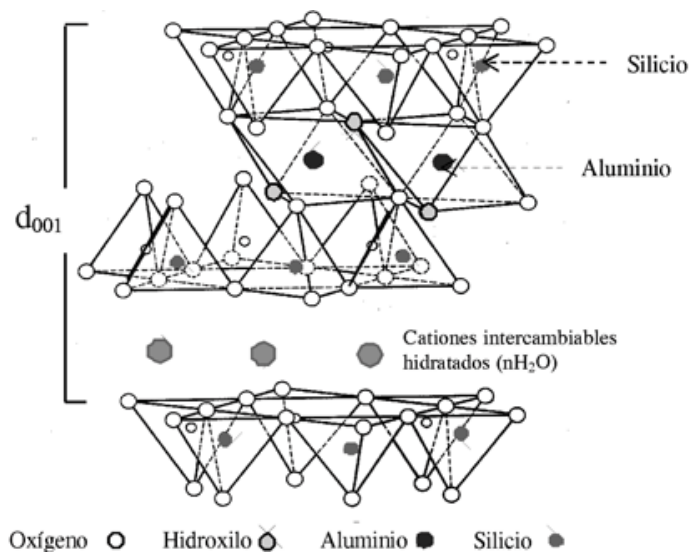
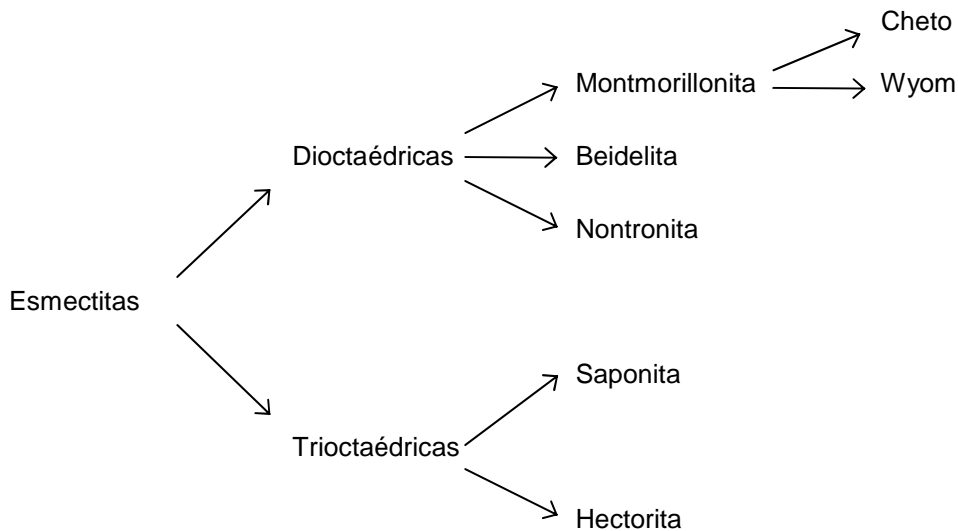


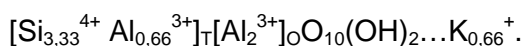
Figura 2.3. Estructura 2:1 de arcillas tipo Esmectita.

El grupo de las Esmectitas se subdivide en dioctaédricas y trioctaédricas.



Las esmectitas poseen agua en el espacio interlaminar (Figura 2.3) y la cantidad de agua está determinada por los cationes presentes: por lo general hay poca agua cuando los cationes entre láminas son divalentes: Mg^{2+} o Ca^{2+} ; pero esta cantidad aumenta cuando el catión es monovalente: Na^+ . La cantidad de agua también depende de la humedad, ya que las esmectitas, con sodio en particular, se hinchan en contacto con el agua, afectando la permeabilidad.

✓ Illitas: corresponden a la sustitución de Si por Al, afectando a 1/6 de los Si existentes en la pirofilita (Figura 2.2). Una fórmula representativa de Illita es:



2.1.3. Depósitos de arcillas en el mundo y Argentina

Arcillas caoliníticas

El mercado mundial de arcillas caoliníticas posee tres áreas de producción de gran importancia: los caolines sedimentarios de Georgia y Carolina del Sur en los Estados Unidos; los caolines primarios en Cornwall, zona del suroeste de Inglaterra; los caolines sedimentarios en el bajo Amazonas, Brasil. Estas arcillas caoliníticas son de alta calidad (elevado contenido de Caolinita y características físicas adecuadas) por lo que se las puede utilizar en la industria del papel. Otros depósitos de arcillas caoliníticas de importancia regional se encuentran en Australia, Argentina, República Checa, China, Francia, Alemania, Indonesia, Irán, México, Corea del Sur, España, Turquía y Ucrania. Las propiedades de este mineral han permitido su utilización en la industria del papel, materiales refractarios, cerámica, fibra de vidrio, cemento, caucho y plásticos, pinturas, catalizadores (Murray H., 2002). En la Tabla 2.2 se muestra la distribución mundial estimada en 39 millones de toneladas por año, según las diferentes áreas de aplicación.

Tabla 2.2. Distribución mundial de la aplicación de arcillas caoliníticas (Roskill Information Services, Ltd. A The Economics of Kaolin @ 10th Edition).

Aplicación	Porcentaje
industria del papel	45
materiales refractarios	16
cerámica	15
fibra de vidrio	6
cemento	6
caucho y plásticos	5
pinturas	3
catalizadores	2
otros	2

De la Tabla 2.2 se desprende que la industria del papel es el mayor consumidor de arcillas caoliníticas, sin embargo esta industria necesita de arcillas con un elevado contenido de Caolinita (denominadas caolín) e impurezas no abrasivas, para evitar el desgaste de los equipos utilizados durante el procesamiento. La presencia de impurezas duras como el cuarzo y los feldespatos, aumentará la abrasividad de la arcilla caolinítica (Kogel J.E. et al., 2006). El tratamiento de las arcillas caoliníticas para eliminar estas impurezas es técnicamente complejo y costoso. Por esto, la utilización de arcillas caoliníticas como puzolanas en cemento, es una buena alternativa cuando no poseen las características necesarias en la industria del papel.

En Tabla 2.3 se presenta la distribución de producción anual de arcillas caoliníticas en el mundo.

Tabla 2.3. Distribución mundial de la producción anual de arcillas caoliníticas (USGS).

País	Miles de toneladas	País	Miles de toneladas
EEUU	8870	Méjico	490
Reino Unido	2300	Turquía	450
Brasil	1700	España	400
República Checa	1050	Argentina	300
Iran	900	Francia	300
Alemania	700	Ucrania	300
Corea del Sur	670	Indonesia	250
China	600	Australia	250

En cada región del mundo, la utilización de arcillas caoliníticas como puzolanas depende de varios factores: la presencia de impurezas que no favorecen su utilización en las industrias del papel, refractarios o cerámicas (Tabla 2.2); la existencia de depósitos del tamaño adecuado, fácil acceso, cercano a la zona de producción de cemento y con propiedades constantes; la presencia de puzolanas naturales o artificiales en la región. Si los depósitos de arcillas caoliníticas se encuentran alejados, el impacto económico o medioambiental del transporte comienza a ser una desventaja. Por otro lado, la posibilidad de obtener propiedades constantes utilizando arcillas de depósitos de gran tamaño es una ventaja sobre otras puzolanas naturales (Kogel J.E. et al., 2006). En Argentina, la mayor producción

de arcillas caoliníticas corresponde a las provincias Chubut, Río Negro, Santa Cruz, San Luis y Mendoza (SEGEMAR, 2000).

Bentonitas

Las bentonitas a gran escala se utilizan como arena de moldeo en fundición; peletización de minerales; perforación de pozos petroleros; adsorción de impurezas en aceites; clarificación de vinos, jugos, sidras; pesticidas; catálisis; adsorbentes. En menor escala en cosméticos; cerámicos; detergentes; recubrimiento para papel; adhesivos; agentes emulsionantes; jabones; pinturas.

Los mayores yacimientos de bentonita de sodio se encuentran en el oeste de Estados Unidos en Wyoming, Montana y Dakota del Sur. Otros depósitos de menor magnitud son explotados en Argentina, Canadá, China, Grecia, República de Georgia, India, Marruecos, Sudáfrica y España. Los depósitos de bentonita cálcica son más comunes que los de bentonita sódica. En Estados Unidos se encuentran en Georgia, Alabama, Mississippi, Texas, Illinois y Missouri. Considerando otros países, las bentonitas cálcicas se producen en Inglaterra, Alemania, España, Italia, Grecia, Turquía, República de Georgia, República Checa, Ucrania, Japón, Argelia, Marruecos, Sudáfrica, China, India, Japón, Argentina y Brasil (Murria H., 2002). En la Tabla 2.4 se presenta la distribución de la cantidad de bentonita de ambos tipos (sódica y cálcica) producida en los distintos países mencionados.

Tabla 2.4. Distribución mundial de la producción anual de bentonitas (USGS).

País	Miles de toneladas	País	Miles de toneladas
EEUU	4080	Japón	415
Grecia	1150	Ucrania	300
CIS	700	Brasil	275
Turquía	636	Méjico	270
Italia	600	Otros	1300
Alemania	500		

La producción de bentonitas en la Argentina se encuentra localizada en cinco provincias, siendo la distribución promedio la siguiente: San Juan (26%), Neuquén (24%), Río Negro (23%), Mendoza (15%) y La Pampa (12%) (SEGEMAR, 2000).

2.2 Estado del arte en la activación de arcillas

Cuando la arcilla es sometida a tratamientos térmicos adecuados, se forman en ella compuestos puzolánicos activos en virtud de las reacciones y las transformaciones en las que, junto a la estructura y constitución mineralógica de partida y a la composición química, juegan importantísimo papel como variables la temperatura y el tiempo de tratamiento (Calleja J., 1968).

Diversos autores han estudiado como influyen en las propiedades del cemento puzolánico, las variables involucradas en el proceso de obtención de puzolanas a partir de la calcinación de arcillas encontradas en su región:

Francia

Murat M. (1983 a y b) estudio tres muestras de arcillas caoliníticas provenientes de Francia. Las caracterizó mediante DRX, FTIR, SEM, DTA, determinando el porcentaje de Caolinita y la cristalinidad de la misma. Todas las muestras fueron calcinadas a 730 °C durante 6 horas. Analizó las fases formadas durante la hidratación con Ca(OH)_2 utilizando DTA. Determinó que las impurezas presentes, el tamaño de grano y la cristalinidad de la Caolinita influyen en las fases hidratadas obtenidas y en la resistencia a la compresión desarrollada. Ambroise J. et al. (1985), continúa en esta línea de investigación junto a Murat y determinan la relación entre la metacaolinita y el Ca(OH)_2 , que proporciona la mejor resistencia a la compresión, así como también las condiciones óptimas de curado.

Salvador S. (1995), analizó muestras de arcillas caoliníticas procedentes de Morbihan y Montguyon, con superficies específicas de 13,4 y 11,2 m^2/g . La variable analizada fue la temperatura de calcinación (entre 500 y 1000 °C). El tiempo de calcinación se mantuvo constante en 5 horas. Analizó la influencia en el porcentaje de deshidroxilación y en la resistencia a la compresión a los 28 días, comparó los resultados con los obtenidos cuando se realizaba calcinación flash. Obtuvo mejores resultados en este último caso y no encontró diferencias concluyentes, acerca de la influencia de la temperatura utilizada en la calcinación tradicional.

Brasil y Francia

Bich Ch. (2005); Bich Ch. et al. (2009), analizaron tres arcillas caoliníticas diferentes, dos de diferentes regiones de Brasil y una de Bretaña, Francia. Antes de la calcinación determinaron la composición química de las muestras, y las caracterizaron mediante DRX, FTIR, DTA, d_{50} y S_{BET} . Las variables analizadas fueron: la temperatura de calcinación (500, 650, 700, 750 y 850 °C) y el período de calcinación (3, 10, 30, 45, 60, 300, 900 min.). El porcentaje de deshidroxilación de las muestras calcinadas lo determinaron utilizando DTA,

obteniendo diferentes temperaturas de calcinación y período para la deshidroxilación total de cada muestra: para la primera, 650 °C durante 5 horas; para la segunda, 650 °C durante 5 horas; y para la tercera, 650 °C durante 45 minutos. La tercera presentó mayor desorden y cantidad de defectos en la superficie, resultando la más fácil de deshidroxilar y con mayor actividad puzolánica en los primeros 7 días. La actividad puzolánica de las muestras calcinadas la determinaron midiendo el Ca(OH)_2 residual a los 7, 28 y 90 días por DTA, en una mezcla hidratada de 50% arcilla caolinítica y 50% Ca(OH)_2 .

Brasil

de Oliveira M.P. y Barbosa N.P. (2006) estudiaron una arcilla caolinítica procedente de Paraíba, Brasil. Antes de la calcinación, la muestra fue molida con dos finuras diferentes: una hasta 100% pasante por tamíz 75 μm y otra hasta 100% pasante por tamíz 45 μm , y analizada mediante DTA/TG. Las temperaturas de calcinación utilizadas fueron de 700, 800 y 900 °C por un período de 2 horas. La otra variable analizada fue el porcentaje de reemplazo en el cemento: 10, 20, 30 y 40%. La influencia de las distintas variables (molienda de la arcilla, temperatura de calcinación y porcentaje de reemplazo) fue determinada por DRX y resistencia a la compresión a los 7, 28 y 90 días. El material más fino fue el que mostró mejor resistencia. Concluyeron para la muestra en estudio que cuando la arcilla se calcina a 700 °C, se puede utilizar un reemplazo del 30% en el cemento.

Túnez

Chakchouk A. et al. (2006) trabajaron con arcillas caoliníticas procedentes de diferentes regiones de Túnez: Mednine, Zarmidine, Gabes y Tabarka. Realizaron la caracterización química, mineralógica y física de las muestras, utilizaron diferentes temperaturas de calcinación 600, 700 y 800 °C y un tiempo de residencia de 5 horas. La actividad puzolánica la evaluaron mediante resistencia a la compresión, determinando que las muestras correspondientes a la región de Tabarka con elevado contenido de Caolinita, presentaron la mayor actividad puzolánica, seleccionando como temperatura óptima 700 °C.

Samet B. et al. (2007) realizaron estudios a partir de arcilla caolinítica de la región de Tabarka en Túnez, continuando con el trabajo de Chakchouk A. et al. (2006). Analizaron la influencia de la temperatura de calcinación (entre 700 y 800 °C), la superficie específica Blaine de la arcilla calcinada (430 a 700 m^2/kg) y el porcentaje de reemplazo en el cemento (10 a 30%); mientras que el tiempo de calcinación lo fijaron en 5 horas. El efecto de estas variables fue determinado a partir de la medición de la resistencia a la compresión del cemento con adición de arcilla calcinada a los 7, 28 y 91 días, concluyendo que las propiedades mecánicas del cemento son gobernadas por el porcentaje de reemplazo en el

cemento y la finura de la arcilla calcinada. También demostraron que aumentando la finura de la arcilla calcinada era posible aumentar el porcentaje de reemplazo en el cemento. El óptimo obtenido consistió en un reemplazo de arcilla calcinada de 30%, superficie específica de 770 m²/g y 700 °C como temperatura de calcinación durante 5 horas (valor fijo). Posteriores estudios utilizando las arcillas caoliníticas de Tabarka (Chakchouk A. et al., 2009), fueron llevados a cabo para analizar la influencia del tiempo de calcinación de la arcilla (1,32 a 4,68 h), la temperatura de calcinación (615 a 784 °C), el porcentaje de arcilla calcinada en el cemento (11.59 a 28.41%). Mediante la resistencia a la compresión medida a los 7, 28, 90 y 180 días, se seleccionó el tratamiento térmico y porcentaje de reemplazo que garantizara la mejor actividad puzolánica. Los autores concluyeron que las propiedades mecánicas son gobernadas por la temperatura de calcinación y el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada en el mismo. También demostraron que cuando se incrementa la temperatura de calcinación es posible aumentar el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada. El óptimo hallado correspondió a un 25% de reemplazo de arcilla calcinada durante 3 horas a 750 °C.

Dinamarca

He Ch. et al. (1995) realizaron comparaciones entre una arcilla caolinítica de Dinamarca y cinco arcillas estándar: Illita, Ca-Montmorillonita, Na-Montmorillonita, mica/esmectita y sepiolita. Además del tipo de arcilla, la otra variable estudiada fue la temperatura de calcinación, entre 550 y 950 °C. Los parámetros analizados fueron: demanda de agua (Agua/Cemento+Arcilla), superficie específica, porcentaje de fase amorfa, resistencia a la compresión a los 28 días. Para las arcillas caoliníticas y la Illita, la demanda de agua no disminuye significativamente con el aumento de la deshidroxilación como en las otras arcillas. La capacidad de rehidratación se ve disminuida o destruida cuando la temperatura de calcinación tiene valores correspondientes a la deshidroxilación total. Obtuvieron una buena correlación lineal positiva entre Agua/C+A y superficie específica BET. Las arcillas caoliníticas y Na-Montmorillonita muestran un aumento importante en el porcentaje de fase amorfa con el aumento de la temperatura de calcinación, y una abrupta caída a los 900 °C, no así las otras arcillas. Analizando la resistencia a la compresión, la mejor actividad puzolánica para una arcilla caolinítica fue para una temperatura de calcinación de 650 °C.

Israel

Shvarzman A. et al. (2003), estudiaron una arcilla caolinítica local (Negev Minerals, Israel) en comparación con un caolín estándar (EEUU) y otra artificial. La superficie específica de la arcilla local sin calcinar fue de 18,3 m²/g. Analizaron el efecto de la temperatura de

calcinación (entre 400 y 700 °C) dejando fijo el tiempo de calcinación en 5 horas. Determinaron un aumento del contenido de fase amorfa con el aumento de la temperatura de calcinación, y un aumento en la resistencia a la compresión a los 7, 28 y 90 días al aumentar el contenido de fase amorfa.

Grecia

Kakali G. et al. (2001), analizaron cuatro arcillas procedentes de diferentes regiones de Grecia, con diferente contenido de Caolinita. Las muestras fueron caracterizadas mediante análisis químico, DRX, FTIR, DTA. Determinaron que poseían diferencias en el contenido de Caolinita y en la cristalinidad de la misma. Estudiaron la actividad puzolánica mediante el ensayo de Chapelle, concluyendo que la cristalinidad de la Caolinita influye en la actividad puzolánica de la metacaolinita obtenida: cuando se utiliza Caolinita con elevada cristalinidad, se obtiene metacaolinita menos reactiva. El estudio de las arcillas griegas fue ampliado (Badogiannis E. et al., 2005 a), incorporando el análisis de la temperatura de calcinación (550 a 950 °C durante 3 horas) y la medición de la resistencia a la compresión en mezclas de cemento y arcilla calcinada. Determinaron que para porcentajes medios de Caolinita (40 a 50%) y bajos de Alunita (5 a 7%), la temperatura de calcinación que garantizaba la mejor actividad puzolánica era 650 °C, mientras que para mayores contenidos de Alunita (22%), 850 °C. También analizaron el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada (0, 10 y 20%), obteniendo como valor óptimo el 20 % (Badogiannis et al., 2005 b).

Eslovaquia

Janotka I. et al. (2010), estudiaron la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas calcinadas de Eslovaquia, con contenido medio de metacaolinita (30 a 40%). Determinaron que la mayor actividad puzolánica medida mediante resistencia a la compresión en pastas de cemento, se correspondía con la muestra de mayor contenido de metacaolinita y mayor superficie específica.

2.3. Conclusiones parciales

Las características mineralógicas y estructurales de las arcillas dependen del proceso de formación sufrido, por lo que varían según la región. Diversos autores han estudiado las variables que influyen en la actividad puzolánica de las arcillas correspondientes a su país, coincidiendo en la importancia del porcentaje del mineral Caolinita, la temperatura de calcinación y el porcentaje de reemplazo en el cemento. No todos propusieron la cristalinidad de la Caolinita como una variable de estudio. Se considera interesante estudiar las arcillas argentinas como potenciales puzolanas, caracterizarlas y evaluar las variables a tener en cuenta en su utilización.

3 - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ACTIVACIÓN DE ARCILLAS ARGENTINAS

3.1. Caracterización de las arcillas

3.1.1. Selección de los materiales arcillosos en estudio

Con el objetivo de analizar la influencia de la estructura y composición mineralógica de las arcillas en su actividad puzolánica, se seleccionaron arcillas de diferentes regiones de Argentina. En primer lugar se buscaron arcillas de distintas familias: arcillas caoliníticas y bentonitas, dentro de cada uno de estos grupos se seleccionaron aquellas que poseían diferentes impurezas y para las arcillas caoliníticas diferente grado de orden/desorden estructural. Las muestras seleccionadas se denominaron K1 a K5 para el caso de las arcillas caoliníticas, teniendo en cuenta el contenido de Caolinita para su clasificación, siendo el valor más elevado el correspondiente a K1 y el menor a K5. Las bentonitas fueron clasificadas como BLP y BN según la provincia de procedencia: La Pampa (LP) y Neuquén (N).

En la Figura 3.1 se observan los diferentes sitios de los cuales fueron obtenidas las muestras, comprobando la diferencia geográfica entre cada uno de ellos.



Figura 3.1. Ubicación geográfica de los depósitos correspondientes a las muestras de arcillas caoliníticas (K1-K5) y bentonitas (BLP y BN).

3.1.2. Descripción geológica de las arcillas

Las arcillas seleccionadas poseen diferencias en su composición mineralógica y estructural debido a su diferente origen geológico.

- K1: fue obtenida de la Formación Patquia, La Rioja. Dicha Formación pertenece a la unidad Neopaleozoica del grupo Paganzo. Su origen diagenético es primario, por lo que la Caolinita presente posee una estructura cristalina ordenada (Andreis R.R., 2006).
- K2: obtenida en Ingeniero Jacobacci, Río Negro. Este es un depósito cuaternario sedimentario con conos de deyección coalescentes en la Formación Choiquepal (Volkheimer W., 1973).
- K3: esta muestra consiste en una mezcla de arcillas caolínicas procedentes de depósitos primarios de la Formación Marifil, correspondiente al período Jurásico, en Chubut. Dicha mezcla fue sometida a un proceso industrial consistente en el lavado, separación, filtrado-prensado y secado (Domínguez E. et al., 2008).
- K4: muestra tomada de una cantera sobre la superficie de la Formación Baqueró, Santa Cruz. Dicha Formación consiste en una amplia secuencia continental que durante el Cretácico se sedimentó en un ambiente fluvial y lacustre sobre el grupo de Chon Aike y la Formación Bajo Grande. Su composición está dominada por Caolinita con estructura cristalina desordenada, Cuarzo e Illita (Domínguez E. et al., 2008).
- K5: colectada en yacimientos primarios correspondientes a la Formación Jurásica Marifil, Chubut. Este depósito se desarrolla en la parte superior de la secuencia volcánica y parece estar vinculado a la disconformidad de la superposición de las unidades sedimentarias. En la composición de esta formación, el Cuarzo es predominante sobre la Caolinita, presentando una textura abierta (Domínguez E. et al., 2008).
- BLP y BN: los depósitos de bentonita de la Cuenca del Neuquén junto con los afloramientos de las provincias de Cuyo representan los yacimientos más importantes de bentonita en Argentina. Una parte de estos depósitos pertenecen a la secuencia sedimentaria marina y corresponden a la Formación Allen (grupo Malargüe) del Cretácico Superior (Lombardi B. et al., 2003).

3.1.3. Métodos de caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar las muestras en forma química, mineralógica y estructural.

La composición química de las muestras fue determinada por análisis ICP-AES en un laboratorio externo (ALS, Argentina). También se determinó la pérdida por calcinación a 1000 °C (PxC).

La caracterización mineralógica y estructural fue realizada por diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico diferencial combinado con análisis termo gravimétrico (DTA-TG).

Los espectros DRX de las arcillas fueron obtenidos utilizando un equipo Philips X'Pert PW 3710, con ánodo de cobre y monocromador de grafito, operando a 40 kV y 20 mA, entre 5 y 70 °2θ. Para obtener los espectros FTIR se utilizó un equipo Nicolet, Magna 500 (250-4000 cm⁻¹) con ópticas de Csl. El análisis DTA/TG fue realizado con un equipo NETZSCH, mod. STA 409C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, hasta 1200 °C.

La caracterización física de las muestras fue realizada mediante análisis de distribución de poros utilizando un porosímetro de intrusión de mercurio Termo Fisher Scientific S.p.A. Mod. PA 440, entre 0 y 400 MPa (6440 a 3,67 nm de radio de poro), según ASTM D-4404-10.

Para establecer las características morfológicas, se les realizó a las muestras análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un Microscopio electrónico de Barrido (Jeol JSM-6460LV) y analizando pequeños fragmentos montados sobre un soporte y recubiertos con una película de oro utilizando el sistema de aplicación Denton Vacuum Desk II.

3.1.4. Composición química y mineralógica

El análisis de los diagramas de DRX, permitió identificar los minerales presentes en cada una de las muestras.

La Figura 3.2 muestra los DRX de las cinco arcillas caoliníticas. La arcilla K1 presenta los picos más intensos de Caolinita (K) y una menor intensidad de los picos correspondientes al Cuarzo (Q). Las arcillas K2, K3 y K4 poseen Caolinita, Cuarzo e Illita (I), todas poseen Anatasa (A), una forma de TiO₂. La intensidad del Cuarzo se incrementa a medida que disminuye el contenido de Caolinita. La muestra K5 presenta estos cuatro minerales y además posee feldespatos alcalinos en forma de Anortita (An) y Ortoclasa (O). Al comparar los difractogramas se observa además, que independientemente de las intensidades de los picos correspondientes a la Caolinita, en la muestra K1 estos son mas agudos, especialmente cuando se compara con K2 y K3, indicando un mejor ordenamiento cristalino. En el caso de las bentonitas BLP y BN, se identifican en los difractogramas (Figura 3.3) los picos de los principales minerales: Montmorillonita (M), Cuarzo (Q), Cristobalita (Crist.) y feldespatos (F). Las fases M, Q y F se encuentran presentes en ambas muestras y en el caso de BLP, también presenta Cristobalita entre los constituyentes cristalinos.

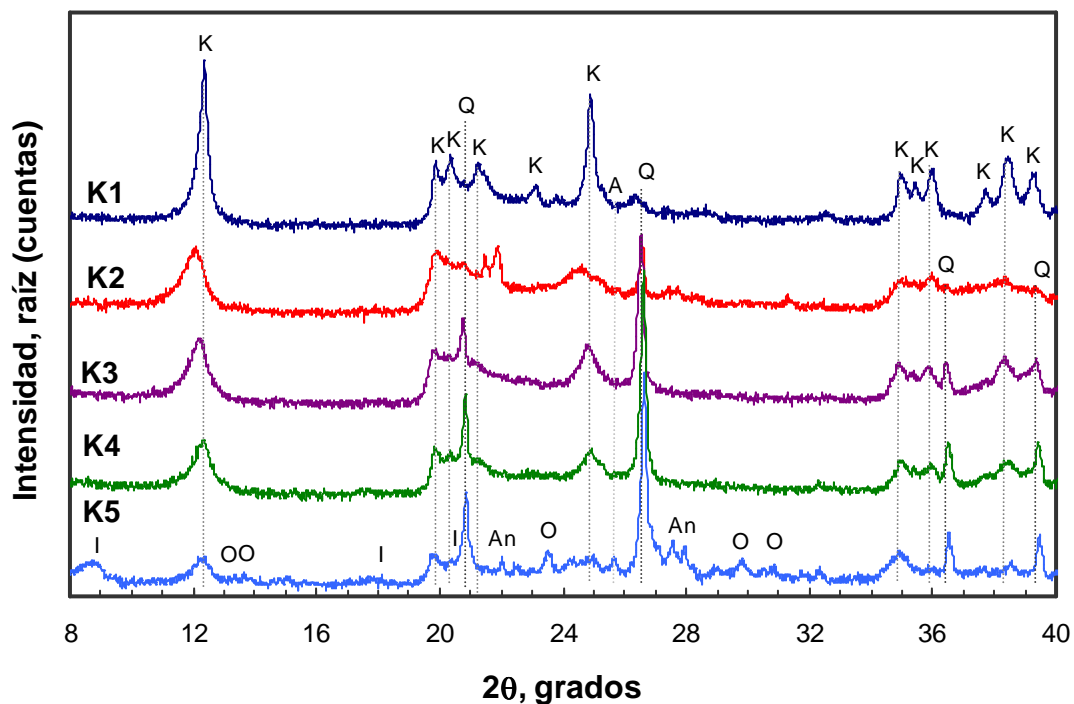


Figura 3.2. DRX arcillas caolínicas.

Caolinita (K): $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, #140164; Cuarzo (Q): SiO_2 , #331161; Illita (I): $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, #260911 y Habert G. et al., 2009; Anatasa (A). TiO_2 , #211272; Anortita sódica desordenada (An): $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$, #090465; Ortoclasa (O): KAlSi_3O_8 , #310966.

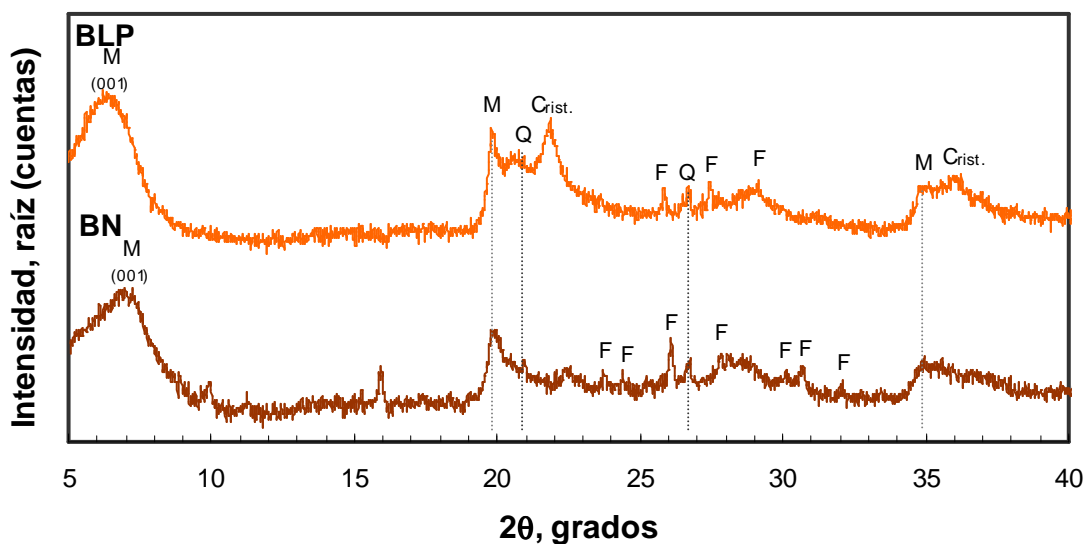


Figura 3.3. DRX bentonitas.

Montmorillonita (M): $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, #291498; Cuarzo (Q): SiO_2 , #331161; Cristobalita (Crist): SiO_2 , #391425; Feldespatos (F).

En la Tabla 3.1 se informa la composición química y la pérdida por calcinación de las cinco arcillas caoliníticas y de las dos bentonitas.

Tabla 3.1. Composición química y pérdida por calcinación (PxC) de las arcillas analizadas.

Arcilla	Composición química, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PxC
K1	45,9	37,0	0,77	0,08	0,12	0,06	0,40	0,99	13,30
K2	51,4	31,3	0,92	0,40	0,19	0,36	0,38	1,42	12,15
K3	59,4	27,1	0,76	0,15	0,12	0,14	0,41	0,26	9,65
K4	65,7	21,1	0,85	0,26	0,22	0,07	0,68	0,43	7,77
K5	74,8	14,75	1,1	0,30	0,26	0,92	3,71	0,18	3,44
BLP	63,9	12,6	0,99	1,16	3,60	1,52	0,29	0,17	6,02
BN	54,8	15,75	1,26	1,76	5,00	3,01	0,96	0,21	7,05

La muestra de arcilla caolinítica K1 presenta el mayor contenido de Al₂O₃, disminuyendo el mismo hasta K5. El contenido de SiO₂ sigue un orden inverso aumentado el mismo desde la muestra K1 hasta K5, la cuál posee el mayor valor. Con respecto a las bentonitas, la muestra BLP tiene mayor contenido de sílice que BN quién a su vez la supera en alúmina y óxido de hierro. En cuanto a los óxidos de calcio, magnesio y los álcalis, el contenido es siempre superior en BN (duplicando en sodio y triplicando en potasio).

Para las arcillas caoliníticas, combinando los resultados obtenidos mediante DRX y análisis químico, se estimó utilizando cálculo estequiométrico, el contenido aproximado de los minerales presentes (Bich Ch., 2005), los resultados se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición mineralógica de las cinco arcillas caoliníticas estudiadas, determinada mediante cálculo estequiométrico.

Arcilla	Composición mineralógica %					
	K	Q	I	O	An	A
K1	93,6	2,4	-	-	-	0,99
K2	75,0	14,6	3,2	-	-	1,42
K3	65,2	27,5	3,5	-	-	0,26
K4	47,8	40,9	5,8	-	-	0,43
K5	15,6	55,1	15,7	11,0	1,5	0,18

De acuerdo a lo determinado en el análisis químico (Tabla 3.1), la muestra K1 con el mayor contenido de Al_2O_3 y el menor de SiO_2 , posee el mayor contenido de Caolinita y el menor contenido de Cuarzo, mientras que en la muestra K5 sucede lo contrario. El contenido de Caolinita disminuye desde la muestra K1 a K5, mientras que el contenido de Cuarzo aumenta en este sentido. El contenido de otras arcillas como Illita es bajo, sólo en K5 es comparable al de Caolinita.

3.1.5. Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 3.4, se muestran los espectros FTIR de las cinco arcillas caoliníticas analizadas. En ellos se identificaron las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de los grupos constituyentes de la Caolinita (-OH, Al-OH, Si-O, Si-O-Al, H-O-H) (Wilson M.J., 1987; Madejová J., 2003; Bich Ch., 2005; Bich Ch. et al., 2009). La zona correspondiente al grupo OH ($3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$), muestra cuatro bandas características. Las bandas correspondientes a 3670 y 3650 cm^{-1} no se aprecian en K2, son leves en K3 y K4 y más intensas en K1. La muestra K5 posee bandas de menor intensidad debido a su menor contenido de Caolinita (Tabla 3.2). En la Figura 3.5, se presentan los espectros FTIR correspondientes a las dos bentonitas. Se identificaron las bandas adjudicadas a las vibraciones de los distintos grupos de la Montmorillonita (M) y en BLP se identificaron las correspondientes a la Cristobalita (Crist). Las bandas asociadas al cuarzo (Q), observado por DRX (Figura 3.3), se superponen con las bandas Si-O presentes en la Montmorillonita. Las absorciones alrededor de los 3620 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo OH de la Montmorillonita (Madejová J., 2003).

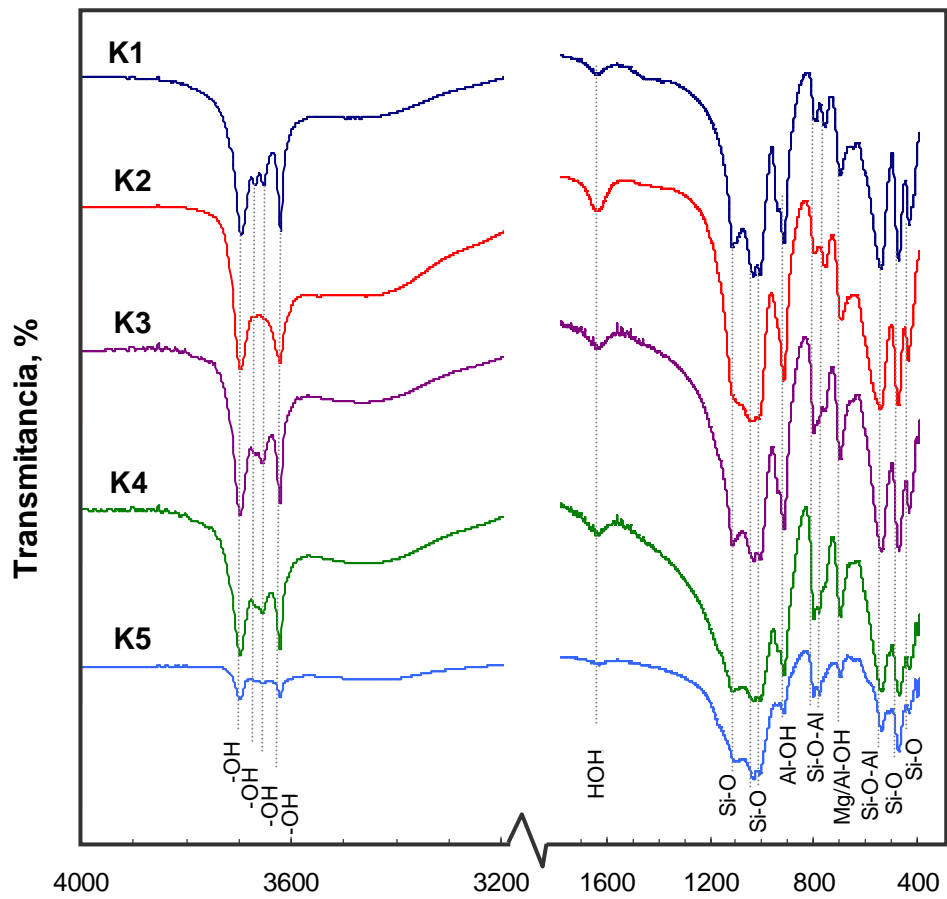


Figura 3.4. FTIR de las arcillas caoliníticas. Bandas de absorción correspondientes a los grupos constituyentes de la Caolinita.

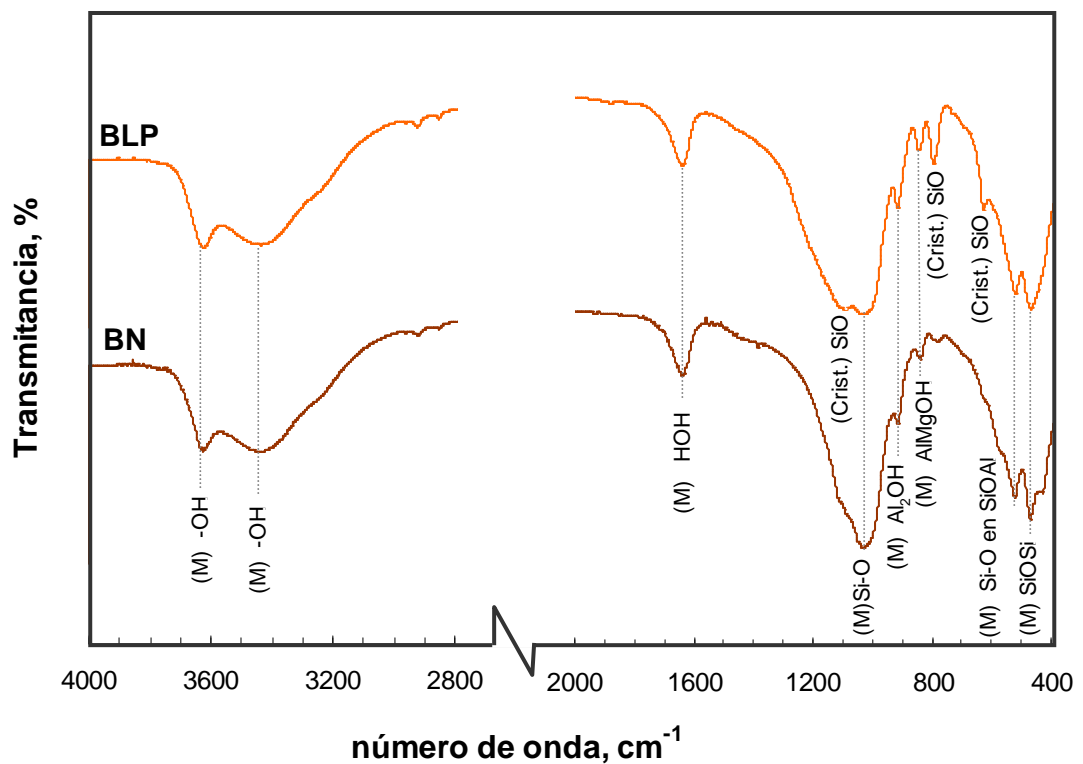
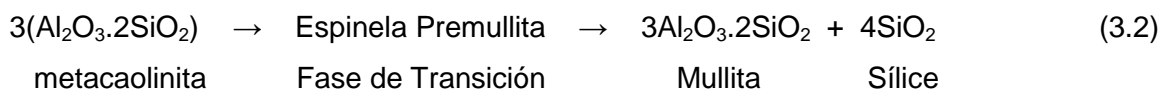
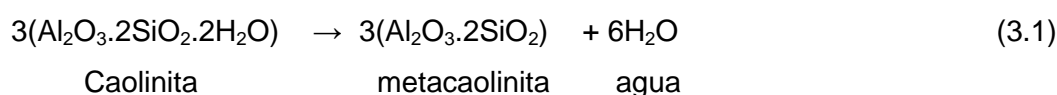


Figura 3.5. FTIR bentonitas. Bandas de absorción correspondientes a los grupos constituyentes de la Montmorillonita (M) y Cristobalita (Crist.).

3.1.6. DTATG

Cuando un material sufre una reacción química o física, este proceso puede involucrar absorción o liberación de energía en forma de calor. Si el sistema cede calor al medio circundante, el proceso se denomina exotérmico. Si en cambio, el sistema absorbe calor del medio, el proceso se denomina endotérmico. En el DTA, los cambios calóricos se evalúan midiendo la diferencia de temperatura (DT) entre la muestra y un material de referencia, inerte, que no sufre modificaciones al ser sometido al calentamiento/enfriamiento programado. La velocidad de calentamiento debe mantenerse constante en todos los ensayos ya que la temperatura de reacción y el tamaño de los picos varían con la misma.

Para la Caolinita, el análisis DTA muestra un pico ancho endotérmico entre 550 y 600 °C característico de la descomposición de Caolinita a metacaolinita y agua (ec. 3.1). Aproximadamente a los 980 °C se encuentra un pico exotérmico y más agudo, correspondiente a la formación de la fase espinela premullita; a temperaturas superiores a los 1200 °C, se forma Mullita y sílice como Cristobalita y fase amorfa (ec. 3.2).



En la Figura 3.6 se muestran los resultados del análisis DTA para las cinco arcillas caoliníticas. La mayor área del pico endotérmico de la muestra K1 se corresponde con la mayor cantidad de Caolinita presente en dicha muestra. El área de las superficies correspondientes a los picos endotérmicos, va disminuyendo de K1 a K5 conforme disminuye la cantidad de Caolinita en dichas muestras. En la Tabla 3.3 se presentan las características del pico endotérmico de la Caolinita presente en cada muestra: área, temperatura a la cuál comienza (T_{inicio}) y finaliza (T_{final}), temperatura correspondiente a la máxima absorción de calor ($T_{\text{máx.}}$).

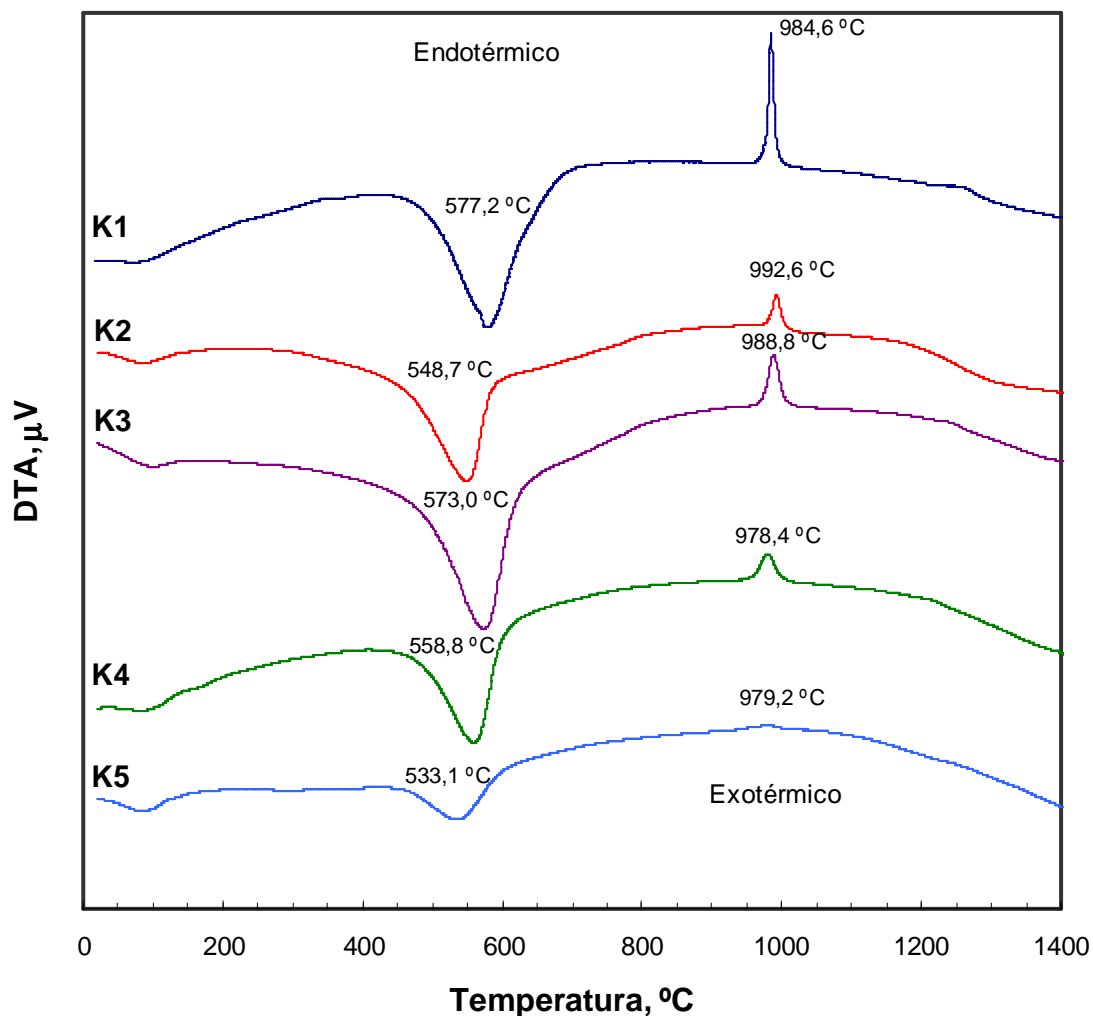


Figura 3.6. DTA arcillas caoliníticas.

En forma simultánea se realizó el análisis termogravimétrico (TG), el mismo consiste en el registro en forma continua de la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C. En el caso de las muestras que contienen Caolinita, la disminución de masa en el rango de temperaturas correspondiente al pico endotérmico del análisis DTA (descomposición de Caolinita a metacaolinita: deshidroxilación), se corresponde con la cantidad de Caolinita presente en la muestra, ya que dicha disminución se debe al agua perdida durante la descomposición (Figura 3.7). En la Tabla 3.3 se informan los valores de pérdida de masa en porcentaje, los cuales son proporcionales al área del pico endotérmico en el análisis DTA y son consistentes con el porcentaje de Caolinita obtenido mediante cálculo estequiométrico para cada muestra (Tabla 3.2).

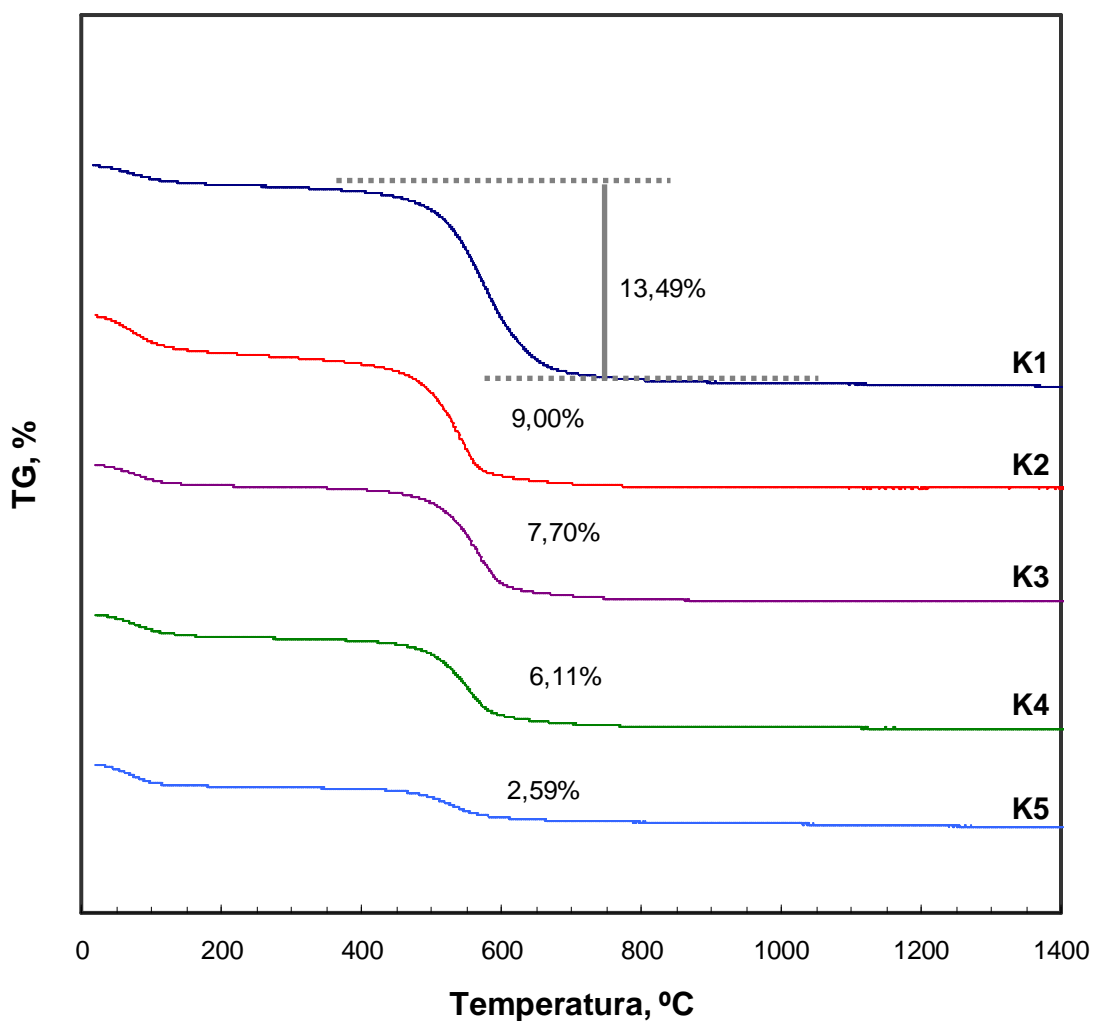


Figura 3.7. TG arcillas caoliníticas.

Tabla 3.3. Análisis DTA-TG correspondiente a las cinco arcillas caoliníticas.

Arcilla	DTA – Análisis pico endotérmico				TG
	T _{inicio} , °C	T _{final} , °C	T _{Máx.} , °C	Área, UA*	pérdida de masa, %
K1	450	700	577	-5000	13,49
K2	300	700	548	-3500	9,00
K3	350	680	573	-2900	7,70
K4	450	650	559	-1980	6,11
K5	450	650	533	-850	2,59

*UA: unidades arbitrarias.

En el caso de las bentonitas, ambas muestras presentan en el análisis DTA la curva característica de su principal componente, en este caso la Montmorillonita (Figura 3.8). En forma general, se observa un pico endotérmico ancho comprendido entre los 100 a 250 °C, asociado con la pérdida de agua interlaminar; luego un segundo pico endotérmico a 700 °C y finalmente un pico de menor magnitud endotérmico/exotérmico a 800-900 °C. Los dos últimos picos son los asociados a la deshidroxilación de la Montmorillonita. En la Tabla 3.4 se presentan los valores de temperaturas correspondientes a la máxima absorción de calor para cada uno de los tres picos característicos de las muestras BLP y BN. De acuerdo con Wilson M.J. (1987), cuanto mayor es el espaciado entre las capas TOT de la Montmorillonita, medido a partir del análisis DRX, mayor es la temperatura a la cuál se encuentran los picos de deshidroxilación (Tabla 3.4).

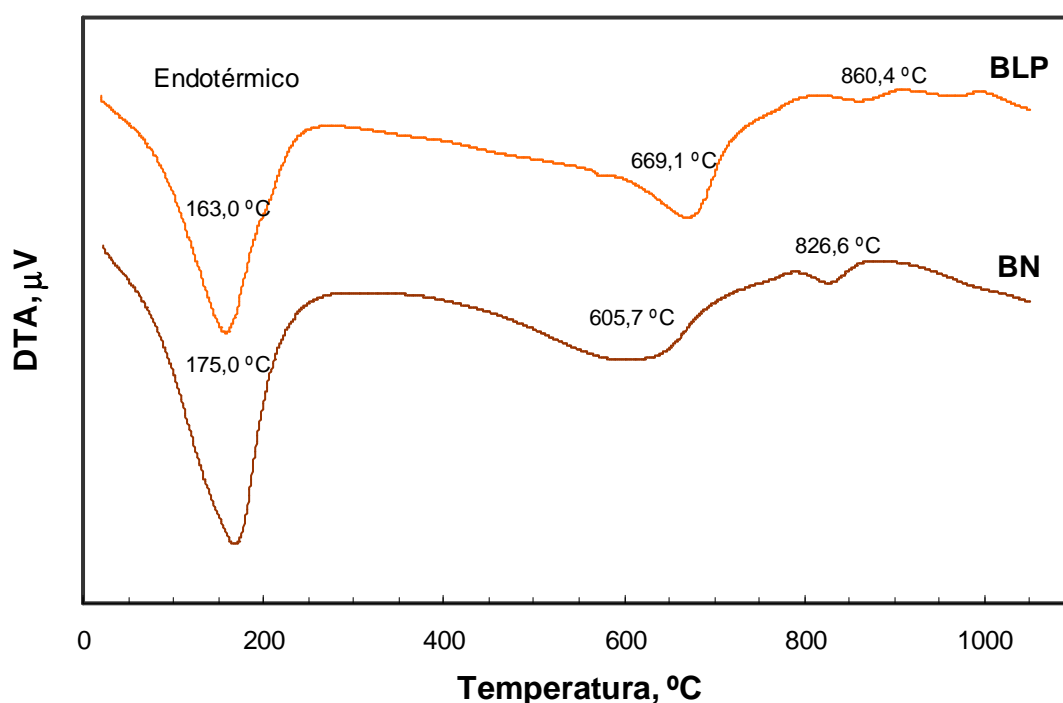


Figura 3.8. DTA bentonitas.

De igual manera que en el caso de las arcillas caoliníticas, se realizó para las bentonitas en forma simultánea el análisis TG (Figura 3.9). La pérdida de masa en ambas muestras entre los 600 y 900 °C, se encuentra asociada a la deshidroxilación de la Montmorillonita, obteniendo en ambos casos valores dentro del mismo orden (Tabla 3.4), por lo que se puede decir que ambas muestras poseen cantidades similares de Montmorillonita. En base a estos resultados, se calculó el porcentaje de Montmorillonita presente en cada muestra, considerando una pérdida en masa aproximada del 4,1% para muestras compuestas únicamente por este mineral.

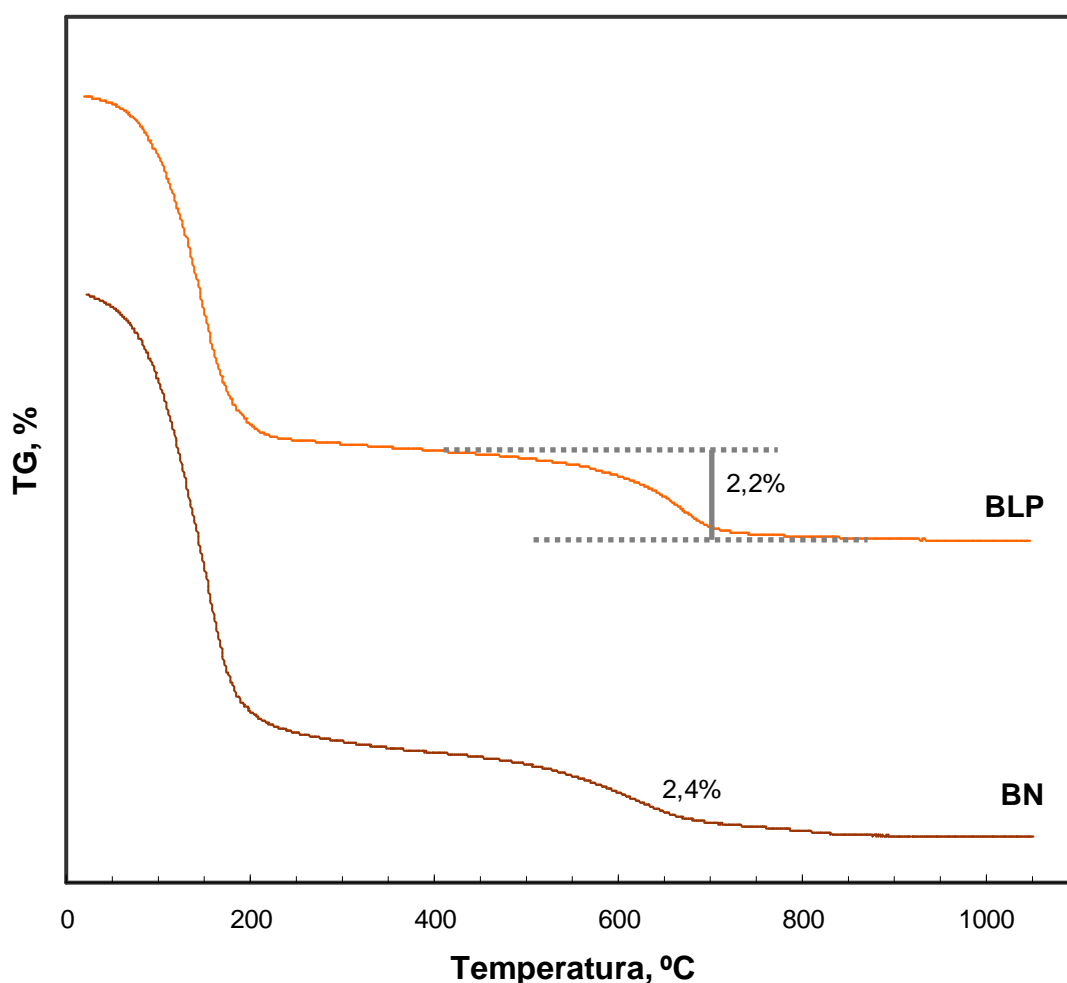


Figura 3.9. TG bentonitas.

Tabla 3.4. Análisis DTA-TG correspondiente a las dos bentonitas.

Arcilla	DTA – Temperaturas correspondientes a la máxima absorción de calor en los 3 picos			DRX Espaciado TOT d, Å	TG	
	1 ^{ro} , °C	2 ^{do} , °C	3 ^{ro} , °C		pérdida de masa entre 600 y 900 °C, %	Montmorillonita, %
BLP	163,0	669,1	860,4	14,05	2,2	53,6
BN	175,0	605,7	826,6	12,84	2,4	58,5

3.1.7. Porosimetría

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestra la distribución de los tamaños de poros presentes en las arcillas caoliníticas y bentonitas. La muestra K2 presenta el mayor volumen acumulado de poros, siguiendo K3, K5 y finalmente K1. La muestra K4 no pudo ser analizada por

encontrarse finamente molida. Con respecto a la forma de las curvas de distribución K2 y K3 muestran igual tendencia, pudiendo determinar en ambas muestras un rango de radio de poros con el mayor volumen, siendo este de 100 a 25 nm para K2, y de 100 a 30 nm para K3, y notando que el volumen de poros correspondiente a dichos rangos es mayor en K2. La muestra K5 posee una distribución casi uniforme y K1 es la que menor volumen de poros posee en el rango analizado, mostrando una leve tendencia a incrementarse a valores inferiores de radio de poros, aunque la magnitud sigue siendo inferior al comparar con las otras arcillas caolínicas. Las muestras K1 y K2 con el mayor porcentaje de Caolinita (Tabla 3.2), poseen un volumen y distribución de tamaños de poros muy diferentes.

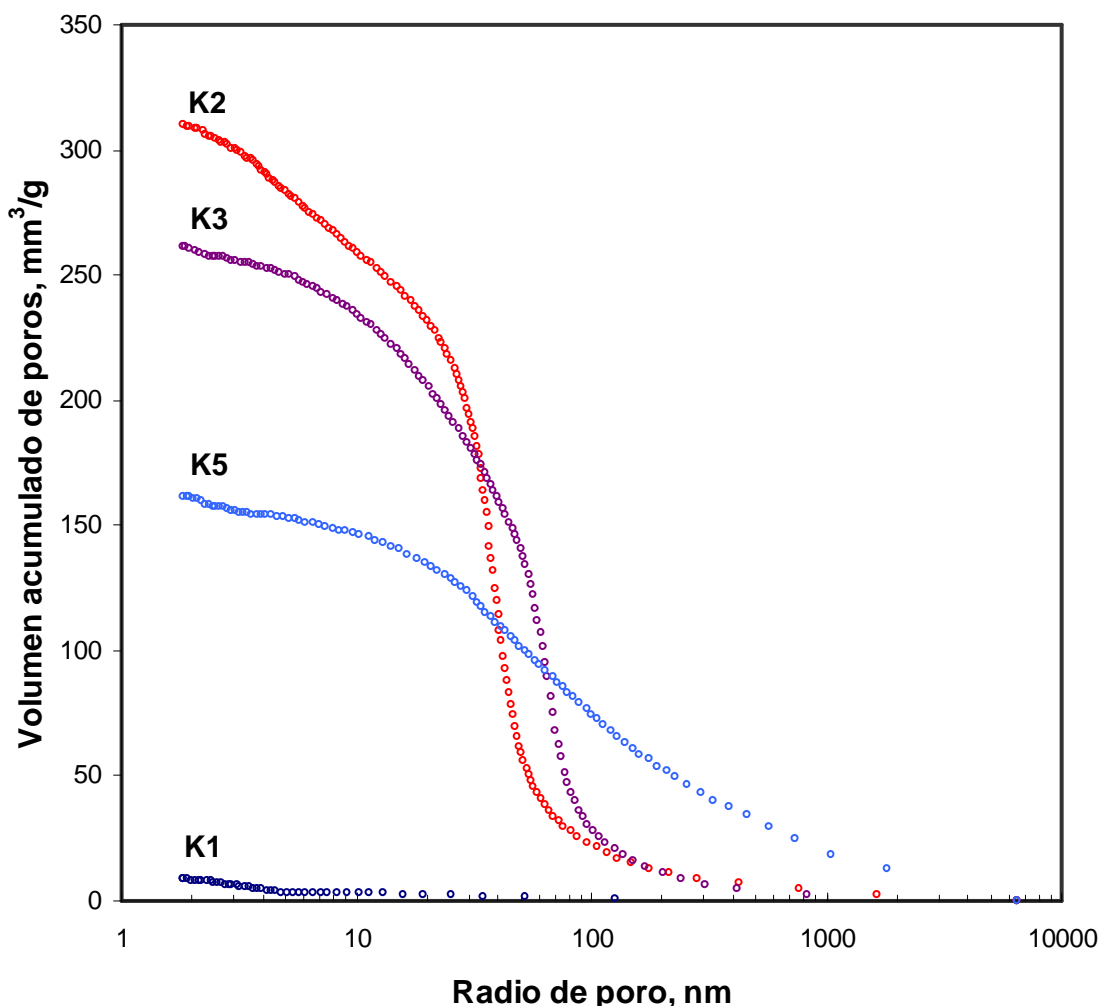


Figura 3.10. Distribución de tamaño de poros arcillas caolínicas.

Cuando se analizan las bentonitas (Figura 3.11), en general tienen menor volumen acumulado de poros, presentando BN el menor valor de volumen de poros acumulado, mientras que dicho valor para BLP es comparable con K5. La muestra BN, tiene mayor volumen de poros con radio superior a los 40 nm, mientras que BLP posee mayor volumen

de poros con radio inferior a 40 nm. Se puede apreciar también, que BLP posee un rango de tamaño de poros con mayor volumen, siendo este de 45 a 10 nm, esta tendencia no se ve en BN que posee una distribución más uniforme.

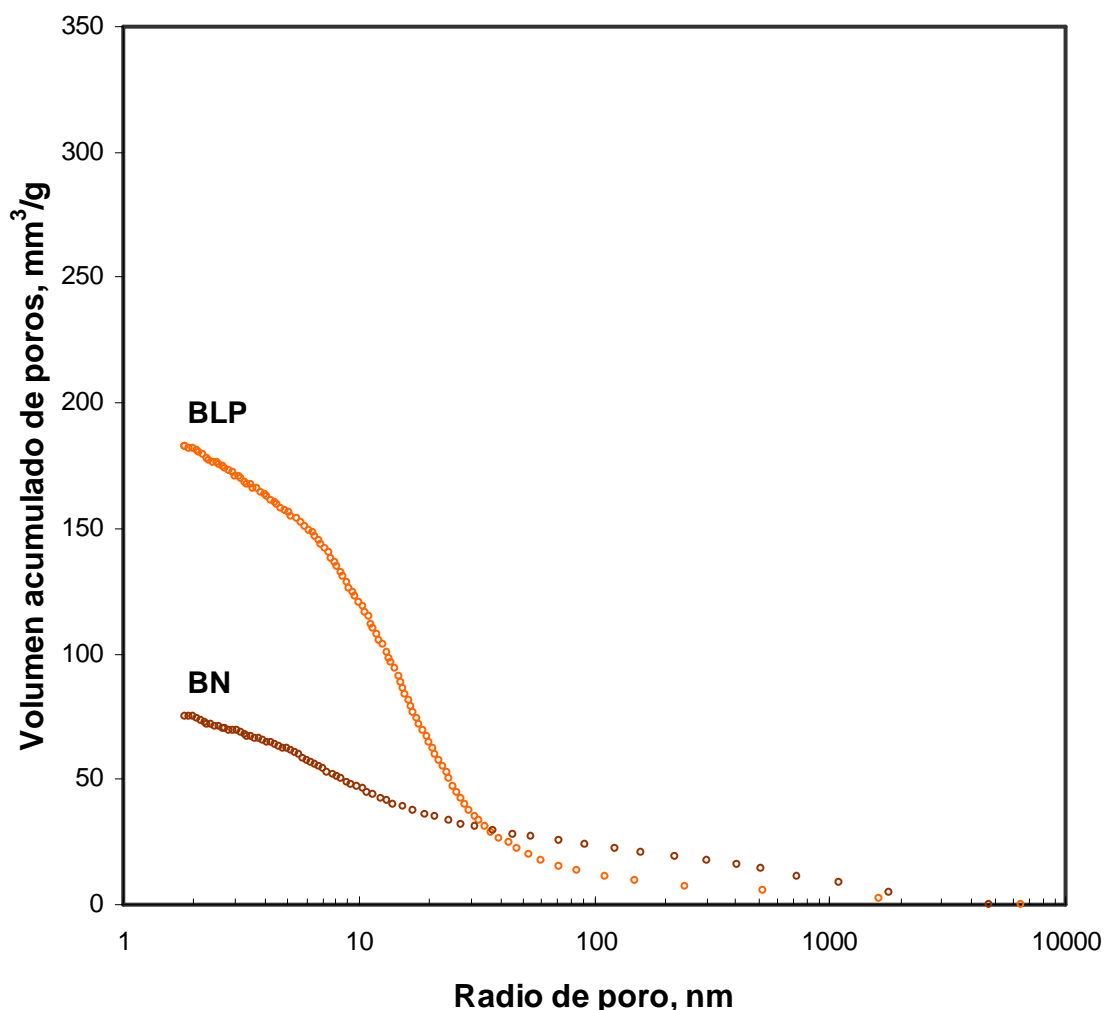


Figura 3.11. Distribución de tamaño de poros bentonitas.

3.1.8. SEM

La morfología de las cinco arcillas caoliníticas y de las dos bentonitas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido, empleando diferentes aumentos. En la Figura 3.12 se muestran las microscopías correspondientes a las 5 arcillas caoliníticas en las cuales las barras corresponden a 10 μm y en la Figura 3.13 a 1-2 μm . Se puede observar que la muestra K1 presenta una microestructura típica de Caolinita, consistente en grupos de placas pseudo-hexagonales ordenadas. Cuando se compara el tamaño de las capas de Caolinita con las presentes en las otras muestras, se encuentra un mayor valor para K1 (> 3 μm), además de un orden en las mismas. Las capas grandes de Caolinita

muestran un alto grado de perfección en la periodicidad de traslación de las mismas, resultando una estructura compacta acorde a lo determinado en el análisis de distribución de tamaño de poros (Figura 3.10). Las muestras K2 y K4 presentan una microestructura con partículas finas ($<3 \mu\text{m}$), en la cual la Caolinita forma escamas irregulares y muy pequeñas. Las capas se acomodan en una estructura abierta generando un gran espacio vacío, acorde al alto valor de volumen de poros determinado en el análisis de porosimetría por intrusión de mercurio (Figura 3.10). La muestra K3 posee bordes irregulares y una disposición de capas con orientación cara-cara, atribuible al proceso industrial al que fue sometida. Finalmente en la muestra K5, las capas de Caolinita se encuentran como aglomerados en la superficie de otros minerales, se aprecian las impurezas con morfología marcadamente diferente a la de la Caolinita.

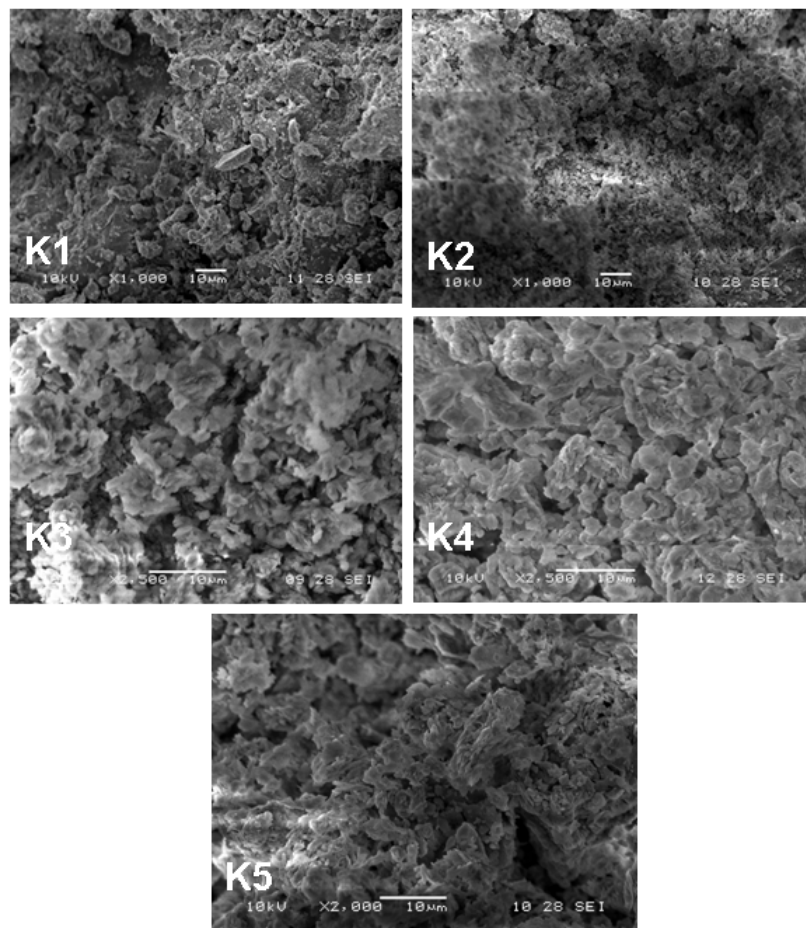


Figura 3.12. SEM arcillas caoliníticas marca 10 μm .

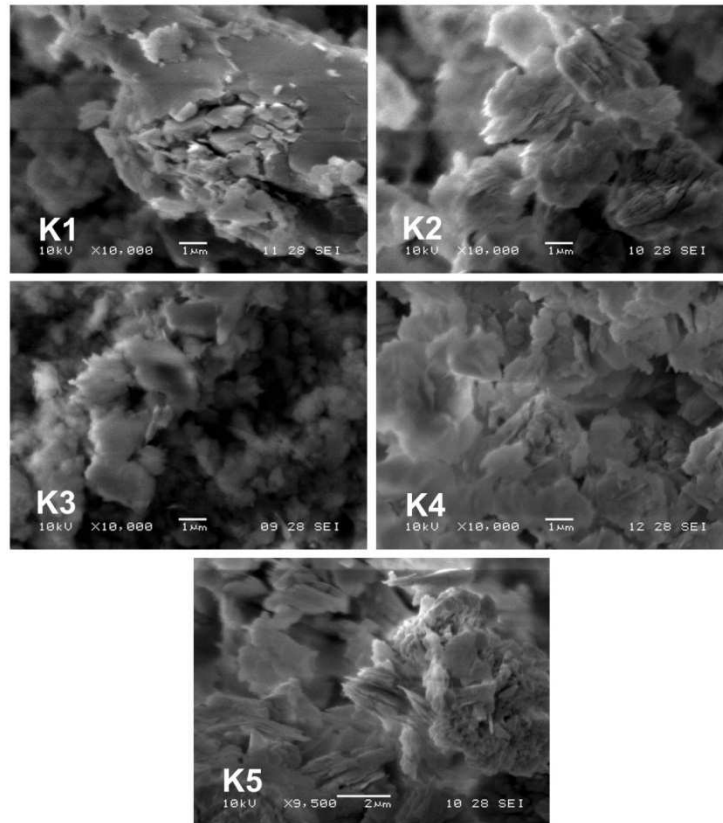


Figura 3.13. SEM arcillas caoliníticas marca 1 - 2 μm .

Las microscopías correspondientes a las bentonitas BLP y BN, en las cuales se señala como referencia 10 μm , se muestran en la Figura 3.14. En las mismas se aprecia la naturaleza laminar de las bentonitas y la menor porosidad comparadas con las arcillas caoliníticas (Figura 3.12), acorde a lo determinado en el análisis de distribución porosimétrica (Figuras 3.10 y 3.11).

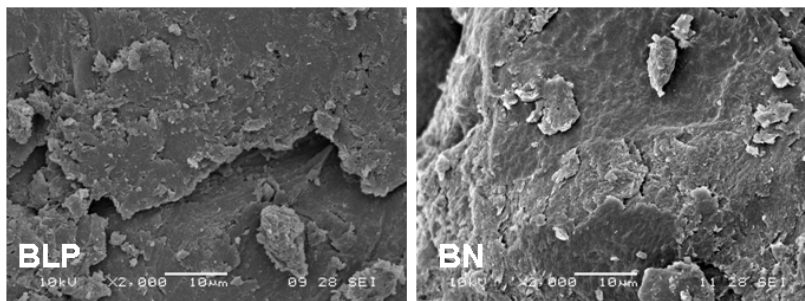


Figura 3.14. SEM bentonitas marca 10 μm .

3.2. Cristalinidad de las arcillas caoliníticas

En las arcillas que contienen Caolinita, además del porcentaje de este mineral en las mismas (Tabla 3.2), se analizó el grado de orden/desorden de su estructura, es decir, la cristalinidad de la Caolinita presente. Este estudio se realizó a partir del cálculo y análisis de índices propuestos por diversos autores, utilizando diferentes técnicas de medición (DRX, FTIR y DTA) y procedimientos para obtención. Estos índices proveen una aproximación a la estructura real y pueden ser influenciados por la presencia de impurezas en las arcillas (Aparicio P. y Galán E., 1999).

Los índices calculados en base a mediciones con DRX fueron: ancho de la mitad de la altura máxima (FWHM-001 y FWHM-002), Hinckley (HI) y defectos aleatorios (R2) (Kingery W.D. et al., 1976; Wilson M.J., 1987; Aparicio P. y Galán E., 1999; He H. et al., 2005). Cuando se utilizan los espectros obtenidos por FTIR, el orden/desorden de la estructura de la Caolinita se detecta principalmente en la región asignada al estiramiento de los grupos –OH (Murat M., 1983; Wilson M.J., 1987; Bich Ch. et al., 2009). Si la estructura es desordenada se aprecian las bandas a 3620 y 3700 cm^{-1} , mientras que el doblete de 3669 y 3652 cm^{-1} es sustituido por una única banda a aproximadamente 3653 cm^{-1} (Wilson M.J., 1987). Con las dos bandas que permanecen se determina el índice P_0 (Bich Ch. et al., 2009). El último índice se determina a partir del termograma obtenido en el análisis DTA, en el mismo se analiza el pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación de la Caolinita y considerando la simetría del mismo se calcula el Slope Ratio (SR) (Bich Ch. et al., 2009).

3.2.1. Índices de cristalinidad determinados por DRX

FWHM-001 y FWHM-002: el valor de estos índice se determina midiendo en grados de 2θ el ancho de la mitad de la mayor altura de los picos principales de la Caolinita, siendo los mismos el 001 a 12.3 $^{\circ}2\theta$ y el 002 a 24.9 $^{\circ}2\theta$ (Figura 3.15). Los valores entre los que se encuentran estos índices son >0.4 (estructura desordenada) a <0.3 (estructura ordenada) (Aparicio P. y Galán E., 1999). El valor de ambos índices no es afectado por la presencia de cuarzo, aunque se debe considerar, en el caso de FWHM-001, que el resultado obtenido es influenciado por la presencia de feldespatos, pudiendo estos interferir en la medición en el espectro, dando como resultado características estructurales de la Caolinita no precisas.

HI: este índice es el más utilizado, se determina como la relación entre la suma de las alturas de los picos $1\bar{1}0$ (20,4 $^{\circ}2\theta$) y $11\bar{1}$ (21,3 $^{\circ}2\theta$) de la Caolinita, medidas desde el fondo marcado entre 20-23 $^{\circ}2\theta$ (A y B, respectivamente, en la Figura 3.15) con la altura total del pico $1\bar{1}0$ (At en la Figura 3.15) (Hinckley D.N., 1963; Kingery W.D. et al., 1976). Su valor oscila entre $<0,5$ (estructura desordenada) a 1,5 (estructura ordenada).

El valor obtenido es representativo de todos los defectos cristalinos de la Caolinita ($\pm n\pi/3$ traslación, $\pm n\pi/3$ rotación y los defectos aleatorios) (He H. et al., 2005). El valor resultante de HI es influenciado por la presencia de Cuarzo (Aparicio P. y Galán E., 1999).

R2: para el cálculo de este índice, en primer lugar se miden las intensidades máximas de los picos de Caolinita 131 ($38,5^\circ 2\theta$) y 131 ($39,3^\circ 2\theta$) medidas desde la base: D y E respectivamente; y la altura del valle entre ellos, F, también medida desde la base de dichos picos (Figura 3.15). Finalmente el valor de R2 se calcula como: $(1/2 (D+E)-F)/(1/3(D+E+F))$. El rango de valores informado para este índice es $<0,7$ cuando la estructura es desordenada a 1,2 cuando es ordenada (Aparicio P. y Galán E., 1999). A mayor densidad de defectos aleatorios, menor es el valor de R2. Las cantidades relativas de Al^VI , Al^V y Al^IV en la metacaolinita obtenida luego de la deshidroxilación de la Caolinita, varía con la densidad de defectos aleatorios en la Caolinita: cuanto menor es la cantidad de defectos aleatorios en la Caolinita, más estable es durante la deshidroxilación, resultando la metacaolinita obtenida con mayor cantidad de Al^V (He H. et al., 2005). El valor del índice R2 puede no ser representativo de la estructura de la Caolinita cuando la muestra contiene Cuarzo (Aparicio P. y Galán E., 1999).

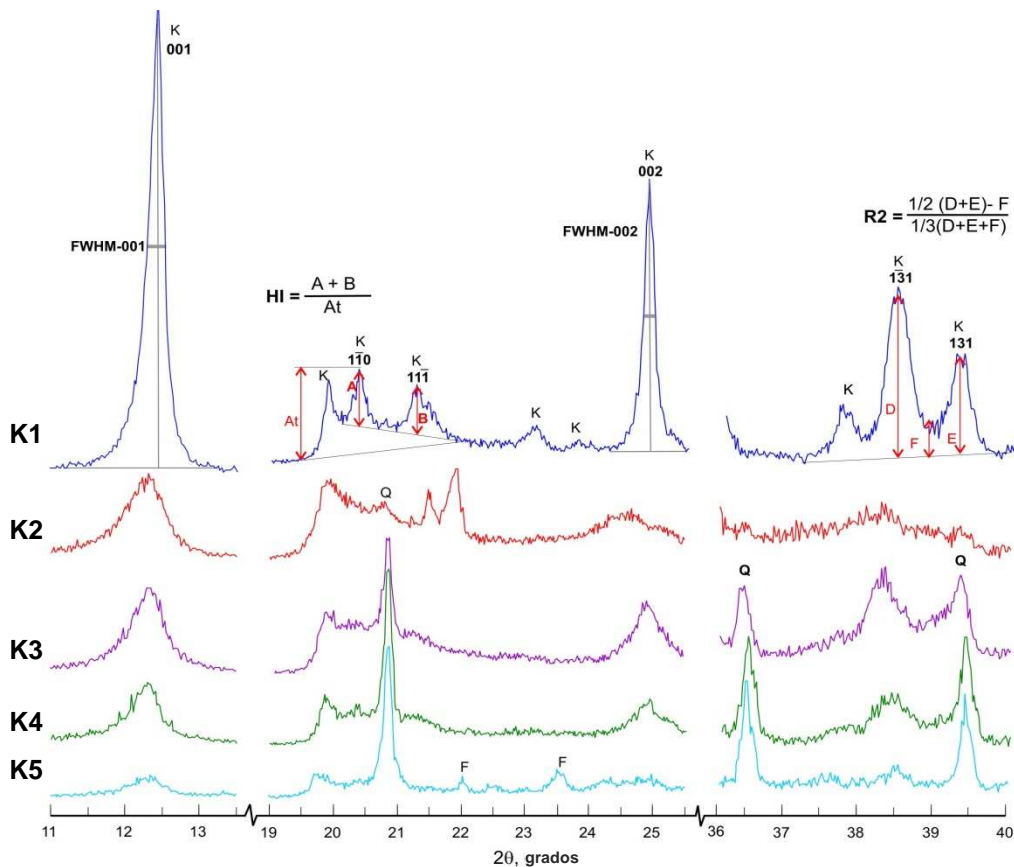


Figura 3.15. Índices de cristalinidad determinados por DRX

3.2.2. Índice de cristalinidad determinado por FTIR

P_0 : este índice es calculado como el cociente entre las intensidades de las bandas asignadas a los grupos -OH de la Caolinita, situadas a 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} (Murat M., 1983 b; Bich Ch. et al., 2009). La Figura 3.16 muestra el detalle de estas bandas. Cuando el valor del índice P_0 es mayor a 1, la estructura de la Caolinita es ordenada, de lo contrario es desordenada, resultando mayor el desorden cuanto menor es el valor obtenido para dicho índice. El resultado obtenido a partir del análisis del valor P_0 no es afectado por la presencia de Cuarzo y Feldespatos. Sin embargo, cuando hay presente en la muestra Illita, esta arcilla presenta en el espectro FTIR una banda asignada a la vibración de los grupos -OH de la misma, situada aproximadamente a 3625 cm^{-1} (Wilson M.J., 1987; Galos K., 2011), por lo que el resultado de P_0 podría verse afectado.

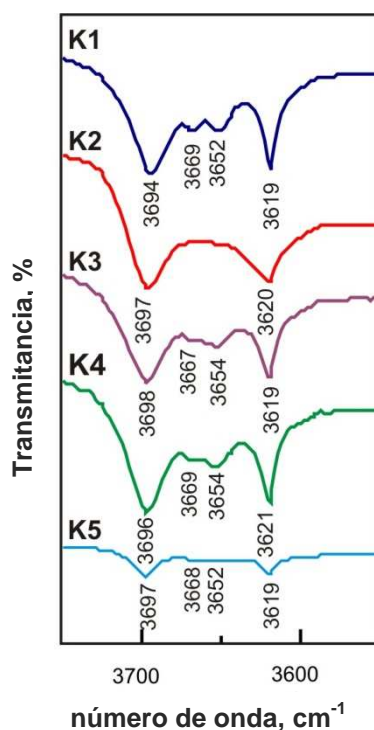


Figura 3.16. Detalle bandas FTIR utilizadas para el índice de cristalinidad.

3.2.3. Índice de cristalinidad determinado por DTA

SR : se calcula como el cociente entre la pendiente respecto a la vertical de la curva de descenso correspondiente al pico de deshidroxilación de la Caolinita en el termograma obtenido por DTA ($tg\alpha$), y la pendiente respecto a la vertical de la curva de ascenso en este mismo pico ($tg\beta$), como se muestra en la Figura 3.17. Los defectos en la superficie pueden ser estimados mediante el análisis de la simetría del pico de deshidroxilación, debido a que la simetría de dicho pico refleja la dificultad de las moléculas de agua para la difusión durante la deshidroxilación (Bich Ch., 2005). Cuando la Caolinita casi no posee defectos

superficiales, el pico es simétrico y el valor de SR es 1; cuando SR es igual a 2, la superficie presenta una elevada densidad de defectos (Bich Ch. et al., 2009).

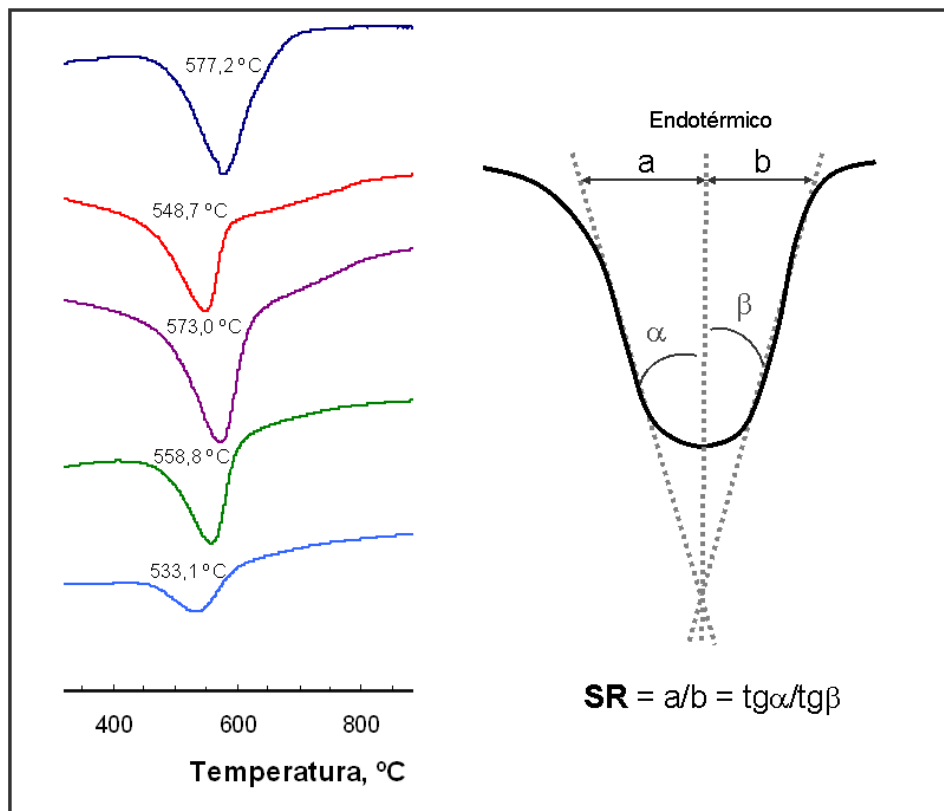


Figura 3.17. Cálculo índice de cristalinidad por DTA.

3.2.4. Análisis de cristalinidad arcillas Caoliníticas

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de los seis índices analizados para las cinco arcillas caoliníticas estudiadas. Se puede observar que todos los índices clasifican a K2 como la arcilla caolinítica que posee Caolinita con estructura más desordenada, en otros términos: menos cristalina. De acuerdo a estos índices, K3 y K4 también poseen estructura desordenada. Las muestras K2 y K4 fueron tomadas de depósitos de origen sedimentario, mientras que K3 es una mezcla de arcillas con origen primario, pero sometidas a un procesamiento industrial (ver 3.1.2.). La mayoría de los índices indican que las arcillas K1 y K5 poseen Caolinita con estructura ordenada, ambas obtenidas de depósitos de origen primario. Cabe aclarar, que la arcilla K5 posee la menor cantidad de Caolinita y un elevado porcentaje de feldspatos, por lo cual el resultado obtenido por el índice FWHM-001, que es el único que la clasifica como desordenada, podría estar afectado por esta impureza.

Tabla 3.5. Índices de cristalinidad obtenidos para las arcillas caoliníticas.

Técnica	Índice	K1	K2	K3	K4	K5
DRX	FWHM-001	0,21 +O*	0,58 +D	0,44 D	0,43 D	0,42 D
	FWHM-002	0,20 O	0,64 +D	0,42 D	0,40 D	0,09 +O
	HI	1,19 +O	0,36 +D	0,47 D	0,74 O	0,98 O
	R2	1,16 +O	0,77 +D	0,82 D	0,82 D	1,14 O
FTIR	P ₀	1,09 O	0,62 +D	0,84 D	0,90 D	1,34 +O
DTA	SR	1,76 O	3,20 +D	2,20 D	3,07 D	1,35 +O

* O: estructura ordena, D: estructura desordenada

Los resultados obtenidos en cuanto al grado de orden/desorden de la Caolinita presente en las muestras de arcillas caoliníticas pueden relacionarse con la distribución de poros en las mismas, resultando las muestras que poseen Caolinita más desordenada: K2 y K3, las que muestran un mayor volumen total de poros acumulados en el análisis de porosimetría por intrusión de mercurio, además de similar distribución de tamaño de poros, mientras que las que poseen Caolinita con estructura ordenada, K1 y K5, muestran un volumen total de poros acumulados menor (Figura 3.10, Tabla 3.5). Esto se condice también con las características morfológicas analizadas por microscopia electrónica de barrido (Figura 3.13). El gráfico de distribución de tamaño de poros (Figura 3.10), además de correlacionarse con el grado de orden/desorden, muestra también la compactación presente en cada una de las muestras, la cual coincide con su origen geológico (K1 primaria, K2 sedimentaria, K3 primaria procesada y K5 primaria con elevado tenor de impurezas).

3.2.5. Análisis de cristalinidad bentonitas

Por analogía con las arcillas caoliníticas, podría estimarse un índice de cristalinidad para las bentonitas, analizando la simetría del pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación en el análisis DTA, debido a que este refleja la dificultad de las moléculas de agua para la difusión. En el caso de las arcillas caoliníticas el pico a considerar es uno solo (Figura 3.17, ver 3.2.3), sin embargo la Montmorillonita presente en las bentonitas, presenta dos picos endotérmicos asociados a la deshidroxilación (Figura 3.8), el primero entre 600 y 700 °C, y el segundo entre 800 y 900 °C. En este análisis se considerará el primer pico endotérmico debido a que posee una mayor magnitud. Los valores de SR obtenidos de esta manera son

2,96 y 1,95 para BLP y BN, respectivamente. Ambos minerales revelan defectos superficiales, pero mayor cantidad de los mismos en BLP, por lo que se la clasifica como más desordenada, menos cristalina. Cuando se comparan los resultados obtenidos con el volumen total de poros acumulados en el análisis de porosimetría por intrusión de mercurio, se obtiene al igual que en el caso de las arcillas caoliníticas, para la muestra con mineral arcilloso (Caolinita, Montmorillonita) más desordenado, un volumen total de poros acumulados mayor (Figuras 3.10 y 3.11), siendo este otro parámetro que posicionaría a BLP con Montmorillonita más desordenada respecto a la presente en la muestra BN.

3.3. Activación térmica de las arcillas

3.3.1. Método de activación y caracterización

Antes de la calcinación, las muestras de arcillas fueron reducidas 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 la cocción.

Las arcillas se colocaron en forma de cama en un recipiente y se calcinó en un Horno Indef 272, aumentando la temperatura hasta 700 °C a razón de 13 °C por minuto y manteniendo este valor durante 5 minutos. Luego, las muestras se dejaron enfriar lentamente dentro de la mufla hasta los 400 °C, y posteriormente hasta temperatura ambiente en un desecador. La selección de la temperatura de calcinación se realizó utilizando el diagrama DTA de las arcillas caoliníticas, para esto se consideró para cada una de las arcillas la temperatura a la cual finaliza la deshidroxilación de la Caolinita, o sea la temperatura final del pico endotérmico, siendo 700 °C la mayor temperatura para las muestras analizadas (Tabla 3.3).

Finalmente, las arcillas calcinadas fueron molidas hasta obtener un 80% de partículas con tamaño menor a 45 µm (Tamiz N° 325) en un molino tipo mortero (Fritsch pulverisette 2), registrando el tiempo de molienda necesario para obtener estas características en cada muestra; completando la molienda en forma manual hasta obtener en todos los casos el 100% de las partículas con tamaño inferior a 45 µm. Las muestras calcinadas se identifican como MK1-MK5 para las obtenidas luego del tratamiento térmico realizado a las arcillas K1-K5, y BLPcalc y BNcalc, a las obtenidas a partir de las arcillas BLP y BN.

Los cambios estructurales producidos luego de la calcinación en las arcillas caoliníticas y en las bentonitas, fueron analizados mediante las técnicas de DRX y FTIR.

La caracterización física de las muestras calcinadas, se realizó mediante análisis de distribución de poros utilizando un porosímetro Carlo Erba 2000 (MIP) entre 7616 y 7,35 nm de diámetro de poro, antes de la molienda; y superficie específica Blaine según norma IRAM 1623, una vez que las muestras fueron molidas hasta 100% tamaño inferior a 45 µm; determinando también la distribución de tamaño de partículas utilizando un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 2000E, con unidad de dispersión en seco Sirocco 2000M.

En esta instancia se determinó la densidad, el pH y la conductividad eléctrica de las muestras calcinadas y molidas. La densidad se midió utilizando la técnica de picnometría y como fluido kerosene deshidratado. El pH de las muestras calcinadas en agua destilada se estableció utilizando un pHmetro Checker, Hanna Instruments, y colocando 2 g de muestra calcinada en 20 ml de agua destilada hervida; la relación sólido / líquido utilizada es la misma a emplear en los métodos de análisis de actividad puzolánica. En las mismas mezclas se determinó la conductividad eléctrica, utilizando un conductímetro Jeway 4010, de 0,00 a 20,00 mS.

Se analizaron los cambios en la morfología luego de la calcinación mediante microscopia electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss EVO MA-10.

A partir del porcentaje de Caolinita calculado para cada muestra (Tabla 3.2) y considerando la deshidroxilación total de la misma a la temperatura de calcinación seleccionada (Figura 3.5), se calculó para cada muestra de arcilla caolinítica calcinada el porcentaje de metacaolinita (Tabla 3.6).

Tabla 3.6. Porcentaje de metacaolinita (%MK) en las arcillas caoliníticas calcinadas.

Arcilla	%K	Arcilla calcinada	%MK
K1	93,6	MK1	93,09
K2	75,0	MK2	73,15
K3	65,2	MK3	61,51
K4	47,8	MK4	44,27
K5	15,6	MK5	14,08

3.3.2. Difracción de rayos X

Arcillas Caoliniticas calcinadas

En la Figura 3.18 se muestran los DRX de las arcillas luego de la calcinación. Los picos correspondientes a la Caolinita (K) no se aprecian en las arcillas calcinadas MK2, MK3, MK4 y MK5, quedando algunos de muy baja intensidad en MK1. El Cuarzo (Q), la Illita (I), la Anatasa (A) y los feldespatos (An y O) no sufren transformaciones con el tratamiento térmico realizado, por lo que se los puede identificar en los DRX correspondientes a las arcillas calcinadas. Se identificó un domo alrededor de los $21,8^{\circ}2\theta$, marcando la presencia de fase amorfa.

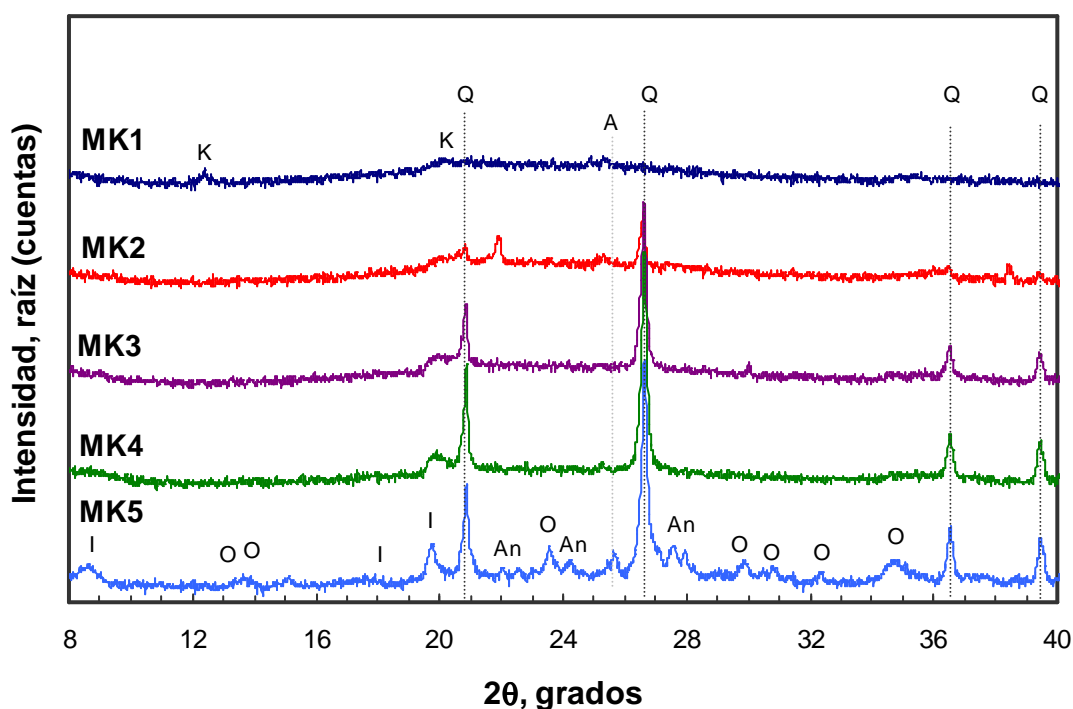


Figura 3.18. DRX arcillas caoliniticas calcinadas.

Bentonitas calcinadas

En la Figura 3.19 se muestran los DRX obtenidos para las bentonitas calcinadas. En ambas muestras calcinadas se pueden apreciar los picos correspondientes a las fases identificadas antes de la calcinación (Figura 3.3), disminuyendo la intensidad de los picos asignados a la Montmorillonita (M). Se observan también cambios en el espaciado $d(001)$ de la Montmorillonita (He Ch. et al., 1996), las láminas se acercan debido a la remoción del agua interlamilar produciendo un corrimiento del pico a valores de 2θ más grandes, como se informa en la Tabla 3.7. El espaciado inicial (bentonitas sin calcinar) depende de la naturaleza de las mismas siendo en este caso mayor en BLP. Luego del tratamiento térmico el espaciado obtenido se vincula a la reactividad.

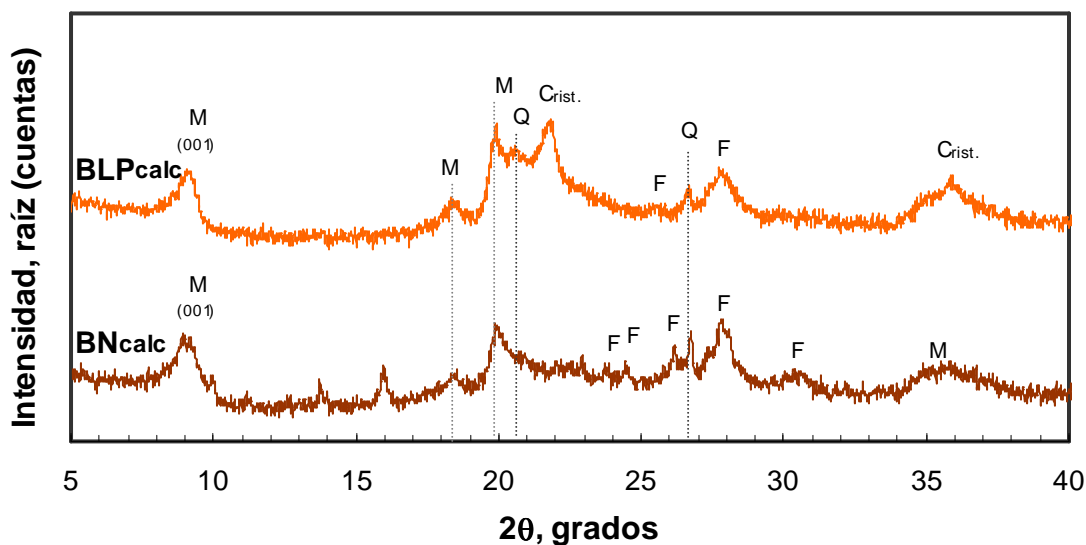


Figura 3.19. DRX bentonitas calcinadas.

Tabla 3.7. Cambios en el espaciado d(001) de la Montmorillonita presente en las bentonitas.

	BN		BLP	
	sin calcinar	calcificada	sin calcinar	calcificada
d(001) Å	12,84	9,22	14,05	9,73
°2θ	6,88	8,91	6,28	9,08

La transformación de las fases cristalinas o parte de ellas en amorfas, provoca un aumento en el fondo de los patrones de DRX, entre los 15 y 45 °2θ, fenómeno ya reportado por He Ch. et al. (1996) para las Montmorillonitas. El fondo en BN sufre un aumento en 1,7 veces; mientras que en BLP se mantiene prácticamente igual luego del tratamiento térmico, debido a que presentaba inicialmente importante cantidad de fase amorfa.

3.3.3. Espectroscopía Infrarroja

Arcillas Caolínificas calcinadas

De acuerdo a lo observado por Chakchouk A. et al. (2009), se pueden establecer los siguientes cambios observados en los espectros FTIR de las arcillas caolínificas calcinadas (Figura 3.20), cuando se los compara con los espectros correspondientes a las arcillas sin calcinar (Figura 3.4):

- ✓ la desaparición de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos característicos de la Caolinita O-H y Al-OH;
- ✓ las bandas correspondientes a la vibración Si-O presentes en la Caolinita sin calcinar a 1115, 1032 y 1009 cm^{-1} , se transforman en una única banda a 1082 cm^{-1} , característica de la sílice amorfa;
- ✓ las bandas correspondientes a las vibraciones Si-O-Al, presentes en la Caolinita sin calcinar a 789 y 754 cm^{-1} , se transforman en una única banda a 810 cm^{-1} , característica también de fase amorfa;
- ✓ la desaparición de la banda a 534 cm^{-1} correspondiente a la vibración Al-O-Si;
- ✓ el desplazamiento a menores valores de número de onda de la banda correspondiente a la vibración Si-O presente a 470 cm^{-1} en la Caolinita sin calcinar.

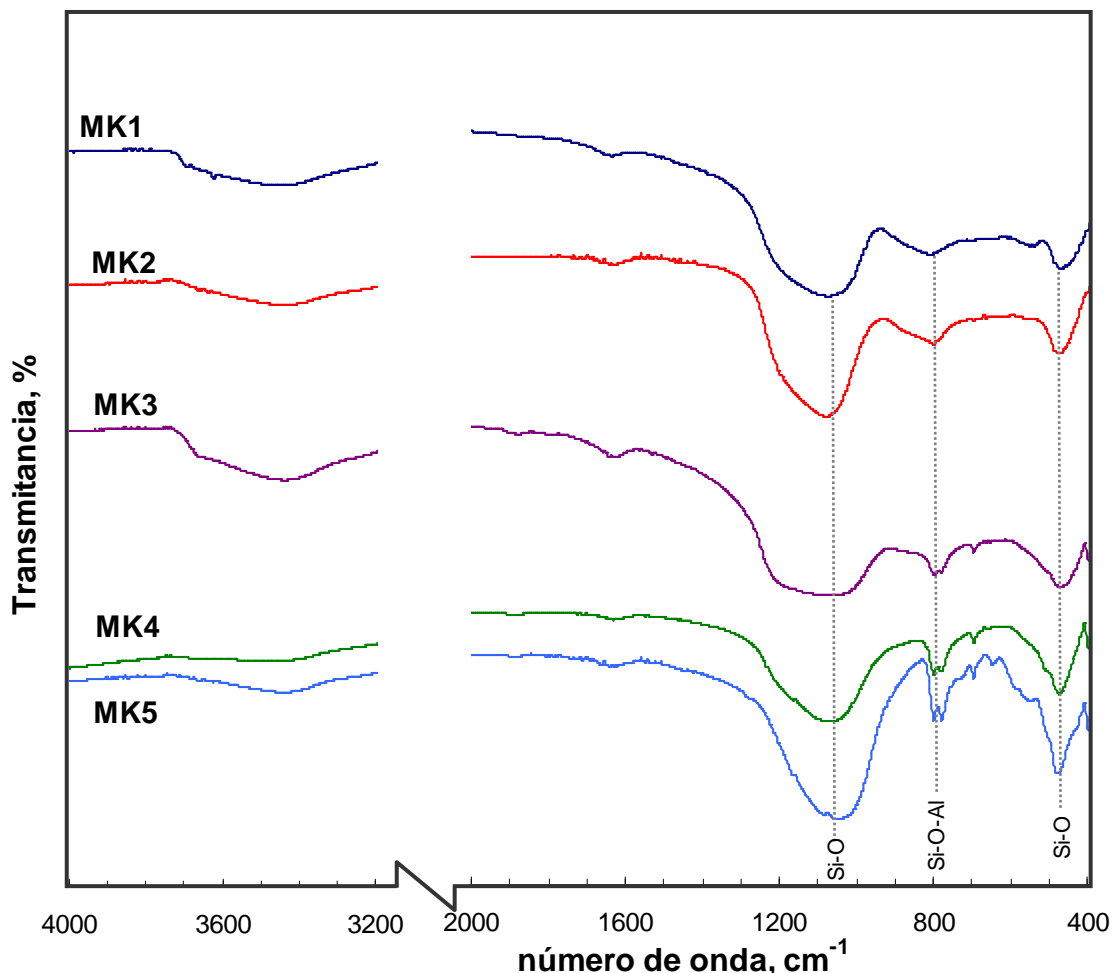


Figura 3.20. FTIR arcillas caolínicas calcinadas.

Los cambios estructurales observados mediante DRX y FTIR, confirman la transformación de la Caolinita presente en las arcillas en una fase amorfa denominada metacaolinita (MK).

Bentonitas calcinadas

En la Figura 3.21 se presentan los espectros FTIR correspondientes a las bentonitas calcinadas. Se puede observar que luego de la calcinación disminuye la intensidad de la banda de 3436 cm^{-1} (asignada al estiramiento -OH del agua interlaminar), además de producirse su corrimiento. En correspondencia con ello, se originan cambios para ambas muestras, en los picos asignados al estiramiento de flexión del vibrador HOH del agua, siendo mayor la disminución en BLP, coincidiendo con lo observado por DRX. Las absorciones alrededor de los 3620 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo -OH de la Montmorillonita (situado en las láminas), no se aprecian en ninguna de las dos bentonitas calcinadas, esto es un indicio de que se ha producido la deshidroxilación.

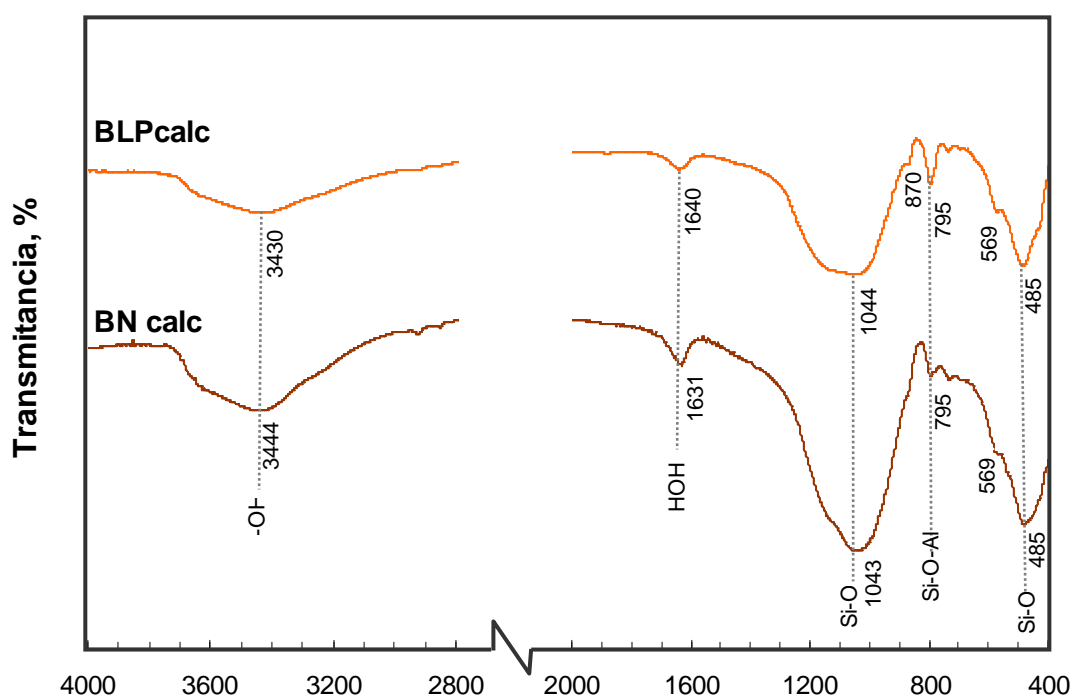


Figura 3.21. FTIR bentonitas calcinadas.

3.3.4. Distribución de tamaño de poros

Arcillas Caoliniticas calcinadas

La distribución de tamaño de poros de las arcillas caoliniticas luego del tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.22. Para todas las muestras se puede apreciar que la distribución de tamaños de poros mantuvo la misma forma que mostraba antes de realizar el tratamiento térmico (Figuras 3.10 y 3.22). En todos los casos el volumen total acumulado aumentó debido al aumento en el volumen de los poros pequeños. En la Tabla 3.8, se resumen los datos de la distribución de tamaños de poros para las arcillas caoliniticas calcinadas,

obtenidos a partir del análisis de la Figura 3.22. MK1 y MK2 con elevado contenido de metacaolinita, poseen un volumen total de poros acumulados muy diferente, siendo para MK2 el mayor valor de todas las muestras y para MK1 el menor. La diferencia más notoria entre ambas muestras es el grado de orden/desorden de la Caolinita presente en las mismas antes de ser calcinadas, proviniendo MK1 de K1 con Caolinita de estructura ordenada y MK2 de K2 con Caolinita de estructura desordenada (Tabla 3.5). MK2 y MK3, poseen el mayor volumen y porcentaje de poros comprendidos entre 20 y 100 nm, ambas muestras provienen de arcillas con Caolinita desordenada (Tablas 3.8 y 3.5). La muestra MK5 posee el mayor volumen y porcentaje de poros con radio superior a 100 nm, esta muestra proviene de una arcilla, K5, con gran cantidad de impurezas (Tabla 3.2). MK2, MK3 y MK4, poseen los mayores volúmenes de poros inferiores a 20 nm, las tres muestras fueron obtenidas a partir del tratamiento térmico de arcillas con Caolinita desordenada (Tabla 3.8), aunque con diferente contenido de este mineral (Tabla 3.2).

Tabla 3.8. Distribución de tamaños de poros correspondiente a las arcillas caoliníticas calcinadas y tiempo de molienda para obtener un 80% de partículas menor a 45 μm .

Arcillas caoliníticas calcinadas	Volumen de poros, mm^3/g , rango 3,4 a 3800 nm							Tiempo de Molienda
	> 100 nm		20 - 100 nm		< 20 nm		Total	min
	mm^3/g	%	mm^3/g	%	mm^3/g	%	mm^3/g	
MK1	6	7	8	9	76	84	91	40
MK2	69	17	191	48	143	35	403	15
MK3	45	13	208	60	95	27	348	10
MK4	52	18	100	35	133	47	285	-
MK5	94	37	78	31	82	32	254	30

El tiempo de molienda necesario para obtener un 80% de partículas de arcilla caolinítica calcinada con un tamaño inferior a 45 μm se presenta en la Tabla 3.8. Este valor no fue registrado para la muestra MK4 ya que esta se encontraba previamente molida. El tiempo de la molienda depende del tipo de material y de las características físicas del mismo. En este caso son todas arcillas caoliníticas calcinadas, con diferente contenido de Caolinita, impurezas, grado de orden/desorden estructural y diferente distribución de tamaño de poros.

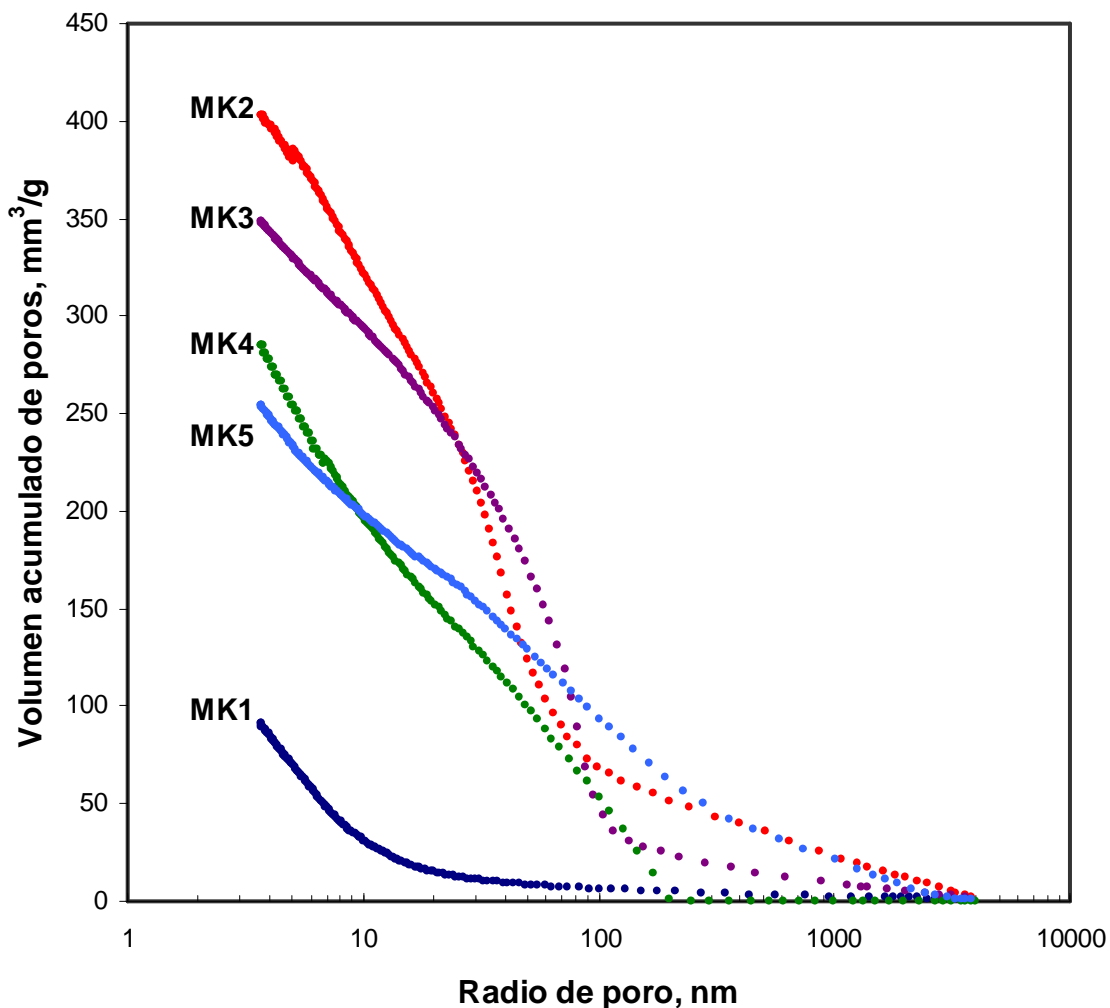


Figura 3.22. Distribución de tamaño de poros de arcillas caolínicas calcinadas (MK1 – MK5).

En la Figura 3.23 se muestra la relación entre el volumen de poros con radio entre 20 a 100 nm y el tiempo de molienda, notando que el volumen de poros en este rango influye en la dificultad para la molienda de las arcillas caolínicas calcinadas. Siendo mayor la dificultad para MK1 con menor volumen de poros y obtenida de arcilla caolínica con Caolinita ordenada de origen geológico primario; y con tendencia a disminuir desde MK5 a MK3 y MK2, con el mayor volumen de poros, obtenida a partir de arcilla con Caolinita desordenada, de origen geológico sedimentario. La correlación entre el tiempo de molienda y el volumen de poros en el rango analizado es lineal para las arcillas caolínicas calcinadas estudiadas.

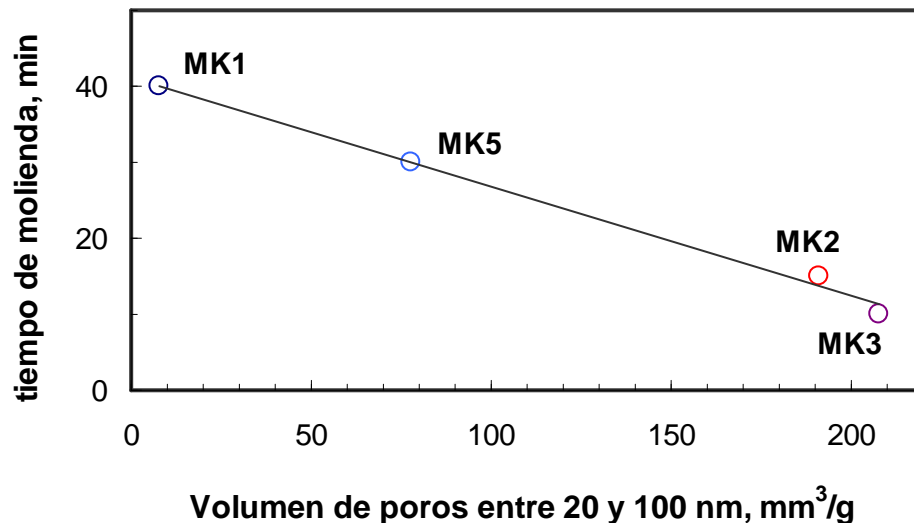


Figura 3.23. Relación entre el tiempo de molienda y volumen de poros entre 20 y 100 nm, Tabla 3.8, para arcillas caoliníticas calcinadas.

Bentonitas calcinadas

Luego del tratamiento térmico, la distribución en los tamaños de poros para las bentonitas se modificó (Figura 3.24), aumentando significativamente el volumen de poros de menor radio. En primer lugar, el punto de inflexión entre ambas muestras que se encontraba para tamaños de poros de 40 nm antes de ser calcinadas (Figura 3.11) se desplazó a un radio de poros de 25 nm, notando que: la muestra BNcalc posee mayor volumen de poros con radio superior a 30 nm; mientras que la muestra BLPcalc posee mayor volumen de poros con radio inferior a 30 nm. El tiempo de molienda necesario para obtener un 80% de partículas con tamaño inferior a 45 μm , es de 75 minutos para BLPcalc y de 45 minutos para BNcalc, siendo menor para esta última con mayor volumen de poros de radio superior a 30 nm. A partir de radios de poros menores a 25 nm, ambas arcillas calcinadas muestran un incremento de volumen acumulado de poros, siendo mayor para la arcilla BLPcalc como ocurría con las muestras sin calcinar. En ambos casos, el volumen total acumulado de poros aumentó cuando las muestras fueron calcinadas.

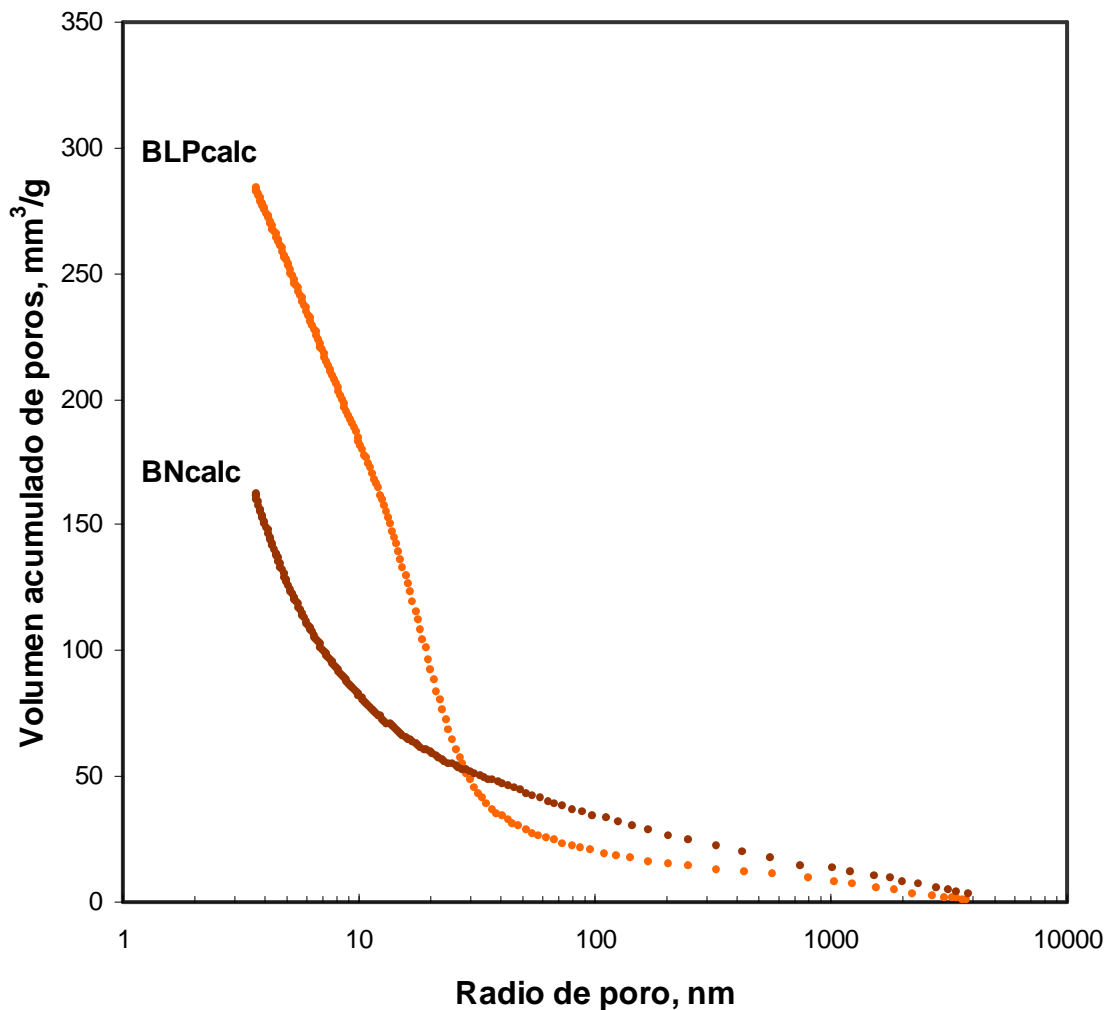


Figura 3.24. Distribución de tamaño de poros de bentonitas calcinadas (BLPcalc y BNcalc).

3.3.5. Superficie específica Blaine, distribución de tamaño de partículas y caracterización fisicoquímica

Los valores de superficie específica Blaine (SE_B) obtenidos para las arcillas caoliníticas y bentonitas, luego de la calcinación y molienda, se muestran en la Tabla 3.9, en la cual se informan también los valores de densidad obtenidos por picnometría. Cuando se comparan las muestras que contienen metacaolinita, MK2 presenta el mayor valor de SE_B , seguida por MK3. Ambas muestras poseían el mayor volumen acumulado de poros antes de ser molidas (Tabla 3.8). Sigue MK1, que poseía el menor volumen de poros acumulado, sin embargo esto no se relaciona directamente al valor obtenido de SE_B , por lo que se desprende el aporte de los poros pequeños (no determinados por porosimetría) a la misma. MK5 y MK4, con valores de volumen total acumulado de poros similares, presentan las menores SE_B ,

notando que MK5 con mayor contenido de impurezas, tiene mayor superficie que MK4. Con respecto a las bentonitas calcinadas, los valores de SE_B muestran la misma tendencia que el volumen total acumulado de poros (Figura 3.24), siendo mayor para BLPcalc.

Los resultados del análisis de distribución de tamaño de partículas, correspondientes a las arcillas calcinadas y molidas, se presentan en la Tabla 3.9, informando los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} .

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del pH obtenidos cuando las arcillas calcinadas se mezclan con agua: las muestras de arcillas caoliníticas calcinadas presentan una hidrólisis ácida; mientras que las de bentonitas calcinadas, alcalina. La cantidad de iones presentes en solución está directamente relacionada con la conductividad eléctrica de la mezcla, siendo mayor en las mezclas que poseen bentonitas calcinadas y MK5, teniendo en común estas muestras la presencia de feldspatos como impurezas.

Tabla 3.9. Densidad, superficie específica Blaine, distribución de tamaño de partículas, pH y conductividad eléctrica de arcillas calcinadas y molidas.

Arcilla Calcinada	Densidad, g/cm^3	Superficie Específica Blaine, m^2/kg	Distribución tamaño de partículas, μm			pH	Conductividad eléctrica, mS
			d_{10}	d_{50}	d_{90}		
MK1	2,38	1461	1,27	7,30	34,59	6,5	0,15
MK2	2,41	2287	1,22	6,35	22,85	5,2	0,14
MK3	2,17	1865	1,26	3,99	12,84	5,0	0,09
MK4	2,54	981	1,75	6,32	23,98	5,2	0,07
MK5	2,49	1399	1,35	5,61	27,44	5,4	0,60
BLPcalc	1,84	2327	1,03	4,92	27,16	8,2	0,42
BNcalc	2,16	1243	1,27	9,43	34,78	8,4	0,64

3.3.6. SEM

Los cambios en la morfología de las arcillas caoliníticas debido a la calcinación, fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido.

La Figura 3.25 muestra las micrografías correspondientes a las dos muestras con mayor diferencia estructural: MK1 procedente de K1 con elevado contenido de Caolinita ordenada; y MK2, procedente de K2 con elevado contenido de Caolinita desordenada. Al comparar las micrografías de MK1 con K1 (Figura 3.13), se puede concluir que no hubo grandes modificaciones estructurales, pudiendo identificar las placas hexagonales con bordes bastante definidos luego de la calcinación. En cambio, cuando se compara MK2 con K2 si se observan grandes cambios, los bordes dejan de ser definidos y se observan protuberancias debido a la formación de material amorfo.

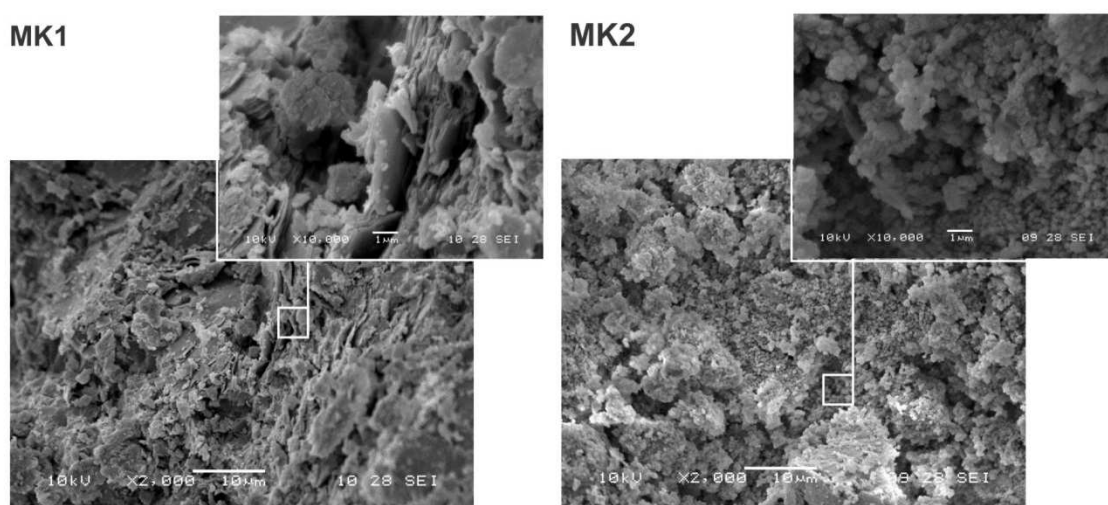


Figura 3.25. SEM arcillas caoliníticas calcinadas (MK1 y MK2).

Las Figuras 3.26 y 3.27 muestran las micrografías correspondientes a MK3, MK4 y MK5 con diferentes aumentos. Al comparar con las Figuras 3.12 y 3.13, correspondientes a las muestras sin calcinar, se observa el deterioro de las láminas de Caolinita y el aumento de la porosidad. En la Figura 3.27 con mayor aumento se observa la formación de fase amorfa en MK3 y MK4, aunque no tan marcada como en MK2 (Figura 3.25), y para el caso de MK5 se distinguen las impurezas.

En la Figura 3.28 se presentan las micrografías de las bentonitas calcinadas, al comparar con las muestras sin calcinar (Figura 3.14), se puede decir que la estructura laminar fuertemente marcada, se separa formando fase amorfa, aunque en forma menos notoria que en el caso de las arcillas caoliníticas calcinadas.

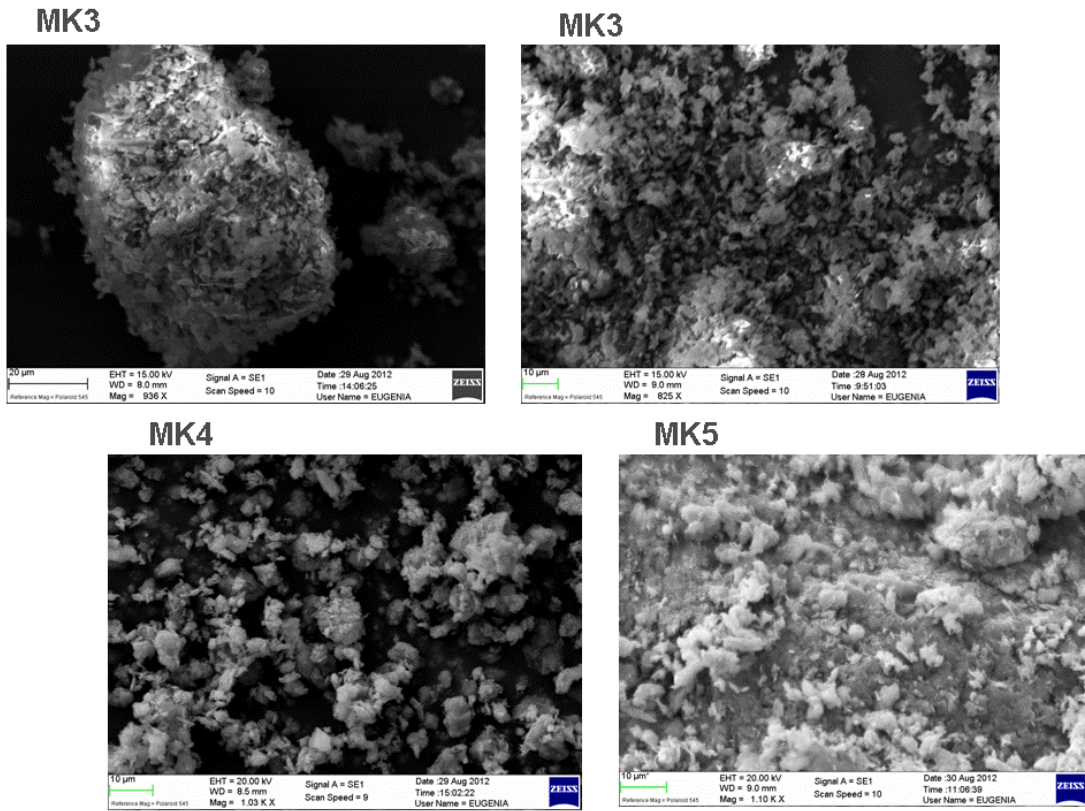


Figura 3.26. SEM arcillas caoliníticas calcinadas, marca 10 μm (MK3, MK4 y MK5).

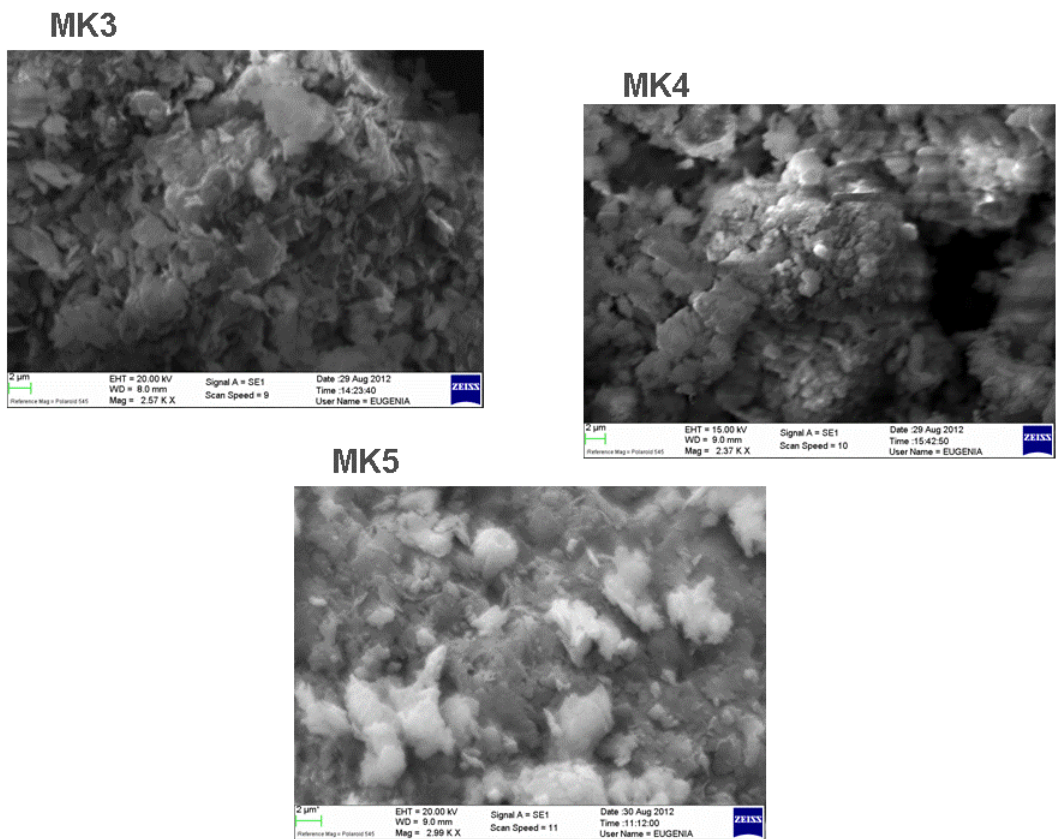
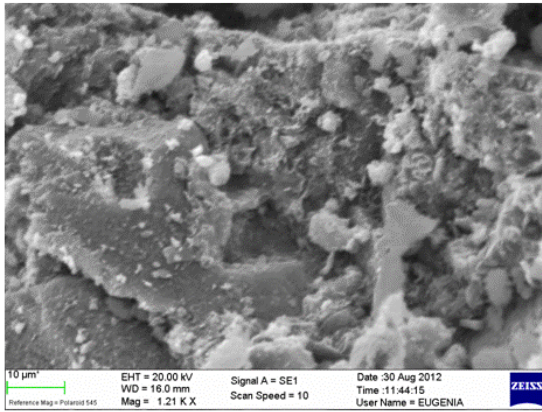


Figura 3.27. SEM arcillas caoliníticas calcinadas, marca 2 μm (MK3, MK4 y MK5).

BLPcalc



BNcalc

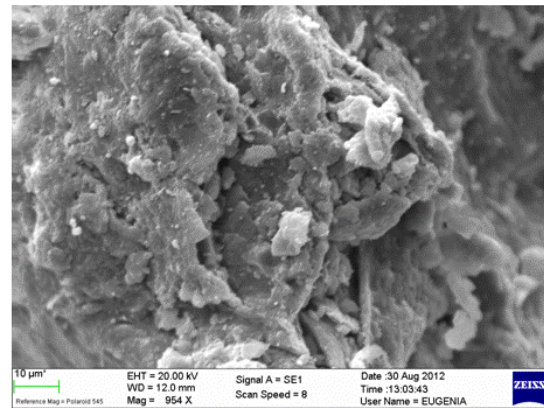


Figura 3.28. SEM bentonitas calcinadas (BLPcalc - BNcalc).

3.4. Conclusiones parciales

Las muestras de arcillas caoliníticas procedentes de diferentes regiones de Argentina seleccionadas para este estudio, poseen diferencias mineralógicas y estructurales significativas. El contenido de Caolinita es elevado en K1 y K2, moderado en K3 y K4, y bajo en K5. Las diferencias en la estructura de la Caolinita presente se relaciona con el origen geológico y tratamiento al que fueron sometidas las muestras, mostrando estructura ordenada la Caolinita presente en K1 y K5, ambas procedentes de depósitos primarios, y estructura desordenada K2 y K4, procedentes de depósitos sedimentarios, mientras que K3 posee estructura desordenada aunque proviene de un depósito primario, ya que fue sometida a un proceso industrial de lavado para eliminar impurezas. Las diferencias mineralógicas y estructurales de las arcillas caoliníticas, influyen en las características químicas y físicas de las mismas luego de ser calcinadas: las arcillas con mayor contenido de Caolinita poseerán mayor contenido de metacaolinita luego de ser calcinadas; mientras que el grado de orden/desorden estructural de la Caolinita y la presencia de impurezas influirá en la superficie desarrollada disponible para reaccionar, y en la reactividad de cada muestra calcinada. Con respecto a las bentonitas, ambas muestras contienen Montmorillonita en porcentajes similares, pero el contenido de impurezas es diferente y la superficie desarrollada una vez calcinadas en ambos casos también resulta distinta.

4 - ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS

Las puzolanas son materiales silicoaluminosos que, carentes de propiedades cementicias y de actividad hidráulica por sí solos, se combinan con hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos (ASTM C 618-03). Con el objetivo de comparar la actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas y bentonitas calcinadas, e identificar las variables que influyen en su comportamiento, se estudió por diferentes métodos la puzolanidad de las mismas. Las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico (temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento), de manera tal que en esta instancia, no se considera como variable; y molidas hasta obtener un tamaño de partícula menor a 45 μm (ver 3.3.1).

4.1. Métodos para la determinación de la actividad puzolánica

La actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas y bentonitas calcinadas fue estudiada utilizando cuatro métodos diferentes: consumo de cal, conductividad eléctrica, ensayo de Frattini y el índice de actividad puzolánica determinado mediante resistencia a la compresión. En los dos primeros métodos se estudia la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$; en el ensayo de consumo de cal se analiza a tiempos prolongados (hasta 28 días); mientras que en el de conductividad eléctrica se trabaja en las primeras horas. El ensayo de Frattini, analiza la actividad puzolánica cuando se combina el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del cemento Pórtland. Finalmente, el ensayo de resistencia a la compresión considera la reacción de la arcilla calcinada con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del cemento y pone de manifiesto el refinamiento de la estructura porosa, producido por la actividad puzolánica, en las propiedades mecánicas, trabajando con temperatura y relación agua / sólidos, aplicables en la práctica.

4.1.1. Materiales

Las arcillas caoliníticas calcinadas utilizadas fueron MK1-MK5 y las bentonitas calcinadas BLPcalc y BNcalc, todas ellas caracterizadas en el Capítulo 3. Para los ensayos de Frattini y el índice de actividad puzolánica (IAP) determinado mediante resistencia a la compresión, se utilizó cemento Pórtland normal (CP) cuya composición química y pérdida por calcinación se muestran en la Tabla 4.1. La composición potencial de fases del CP fue determinada a través de los resultados del análisis químico, por medio del cálculo de Bogue (Taylor H.F.W.,

1967), resultando: $C_3S = 47\%$, $C_2S = 22\%$, $C_3A = 8\%$ y $C_4AF = 9\%$ ¹, los compuestos son nombrados según nomenclatura del cemento (Taylor H.F.W., 1967; Neville A.M., 1988). El CP utilizado contenía filler calcáreo como componente minoritario (porcentaje menor al 5%). Se determinó también la superficie específica Blaine del CP según norma IRAM 1623, siendo $383 \text{ m}^2/\text{kg}$; y la distribución de tamaño de partículas (3.3.1), resultando $d_{10} = 2,33 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 15,37 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 49,67 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabla 4.1. Composición química y pérdida por calcinación (PxC) del CP.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	PxC
19,9	5,54	3,00	58,6	3,81	0,70	1,11	0,34	3,22	3,19

4.1.2. Consumo de cal

Mediante el ensayo de consumo de cal, se determinó la disminución en la concentración de Ca(OH)_2 en solución debido a la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas (Frías M. et al., 2000). Para esto se preparó una solución saturada de Ca(OH)_2 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y se filtró, luego se pesaron 2,5 g de cada muestra calcinada y se agregaron 25 ml de la solución preparada. Las mezclas se mantuvieron a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en estufa dentro de un recipiente plástico cerrado, para luego ser analizadas a 1, 7, 14 y 28 días. Una vez transcurrido el período de tiempo estipulado, se filtró con papel de filtro banda blanca ($25 \text{ }\mu\text{m}$) y se tituló con HCl 0,0204M e indicador naranja de metilo. Como control, también se tituló la solución de Ca(OH)_2 saturada sin adición de muestra. Los resultados se expresan como la relación entre la concentración de Ca(OH)_2 correspondiente a la solución en contacto con la muestra calcinada al tiempo ensayado y la concentración de la solución saturada de Ca(OH)_2 inicial: $[\text{Ca(OH)}_2]/[\text{Ca(OH)}_2]_0$.

4.1.3. Conductividad eléctrica

El ensayo de conductividad eléctrica (CE), permite medir la reactividad de las muestras calcinadas en las primeras horas y con períodos cortos entre cada medida. Se realizó mezclando 20 ml de solución saturada de Ca(OH)_2 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con 2 g de muestra calcinada (Yu Q. et al., 1999). La conductividad eléctrica de la mezcla se midió utilizando un conductímetro Jeway 4010, de 0,00 a 20,00 mS. En las primeras horas la conductividad

¹ Nomenclatura del cemento: $C_3S = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $C_2S = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $C_3A = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $C_4AF = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

eléctrica se registró cada intervalos de 30 min; luego, al disminuir la diferencia entre medidas, se aumento este período. La caída en la conductividad eléctrica observada es atribuida a la disminución de la concentración de iones Ca^{2+} y OH^- , producto de la interacción de los iones mencionados con las arcillas calcinadas, mostrando indirectamente su actividad puzolánica.

4.1.4. Frattini

El ensayo de Frattini se realizó a los 7 y 28 días; utilizando un reemplazo del 30% en peso de muestra calcinada en CP. Según norma EN 196-5, se coloca en un recipiente hermético a 40 °C, 20 g de mezcla sólida (6 g de arcilla calcinada y 14 g de CP) y 100 ml de agua destilada hervida. En este ensayo, cuando se cumple el tiempo preestablecido, la suspensión (líquido sobrenadante) se filtra según las indicaciones de la norma y se determina la concentración de OH^- y CaO . El resultado obtenido se compara con la curva de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de álcalis y a 40 °C; cuanto mayor es la distancia entre el punto obtenido y la curva de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, medida en el eje vertical correspondiente a la concentración de OH^- determinada, mayor es la disminución de la concentración de Ca^{2+} en solución y esto se atribuye a la mayor actividad puzolánica. A modo de comparación, se realizó este ensayo con el CP sin adición y con una mezcla de CP con 30% de reemplazo inactivo, consistente en cuarzo finamente molido. El ensayo de Frattini es sensible a las características químicas de la puzolana estudiada y al contenido de alúmina del CP empleado (Rahhal V. y Talero R, 2009; Trusilewicz L. et al., 2012).

4.1.5. Resistencia a la compresión e índice de actividad puzolánica

En este ensayo se determina la resistencia a la compresión y se calcula el índice de actividad puzolánica con cemento, como el cociente entre la resistencia a compresión de un mortero de cemento con 30% de reemplazo en peso del mismo por arcilla calcinada y la resistencia del mortero control (IRAM 1654, ASTM C311-03, EN-450-1). Se realizó también un mortero con 30% de reemplazo inactivo: cuarzo finamente molido. La resistencia a la compresión se determinó en probetas (25 x 25 x 25 mm) de mortero plástico (1:3) elaborado con arena normalizada IRAM 1633 y con una relación agua/material cementante de 0,50. Este último parámetro y el porcentaje de reemplazo se mantuvieron constantes en este ensayo, ya que la variación de los mismos influye en la resistencia a la compresión desarrollada (Gava G.P. y Prudencio L.R., 2007 a, 2007 b; Pourkhorshidi A.R. et al., 2010). El mortero se preparó por mezclado mecánico y la compactación en molde se realizó utilizando una compactadora normalizada. Las probetas en los moldes se curaron en

cámara húmeda durante 24 horas, luego se desmoldaron y sumergieron en agua saturada con cal (ASTM C511-03) hasta los 28 días a 20 ± 1 °C. A los 7, 28 y 90 días, se determinó la resistencia a compresión en tres probetas utilizando una prensa INSTRON 4485, se obtuvo el valor medio con una desviación menor al 10 % y se calculó el índice de actividad puzolánica (IAP). Para este ensayo, diferentes normas sostienen que el material de reemplazo se comporta como puzolana cuando el IAP es superior a 0,75 a los 28 días (IRAM 1668; ASTM C 618-03; EN 450-1).

4.2. Resultados de actividad puzolánica de las muestras calcinadas

4.2.1. Consumo de cal

Arcillas caoliníticas calcinadas

En la Figura 4.1 se informa el consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de las arcillas caoliníticas calcinadas MK1-MK5, con respecto al contenido inicial, a los 1, 7, 14 y 28 días. Los resultados muestran que en el primer día de reacción, MK2 presenta un significativo consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indicando su elevada reactividad, mientras que MK1 es menos reactiva, a pesar de tener mayor contenido de metacaolinita (Tabla 3.6). Las restantes arcillas calcinadas estudiadas presentan un comportamiento intermedio.

A partir de los 7 días, la muestra MK3 presenta un consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ similar al correspondiente a MK2; mientras que para la muestra MK4 esto se observó a los 14 días. Paradójicamente, las muestras MK1 y MK5 que poseen el mayor y el menor porcentaje de MK (Tabla 3.6), presentan el mismo consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta los 7 días. A partir de los 14 días la muestra MK1 consume más $\text{Ca}(\text{OH})_2$, evidenciando una lenta reacción puzolánica, pero MK5 continúa sin cambios significativos, indicando que la totalidad de la fase amorfa ha reaccionado.

Bentonitas calcinadas

Los resultados del ensayo de consumo de cal para las bentonitas calcinadas se muestran en la Figura 4.2. A los 1 y 7 días de reacción, la muestra BLPcalc mostró mayor consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que la muestra BNcalc. A partir de los 14 días, ambas muestras se estabilizaron con pequeña diferencia entre ellas.

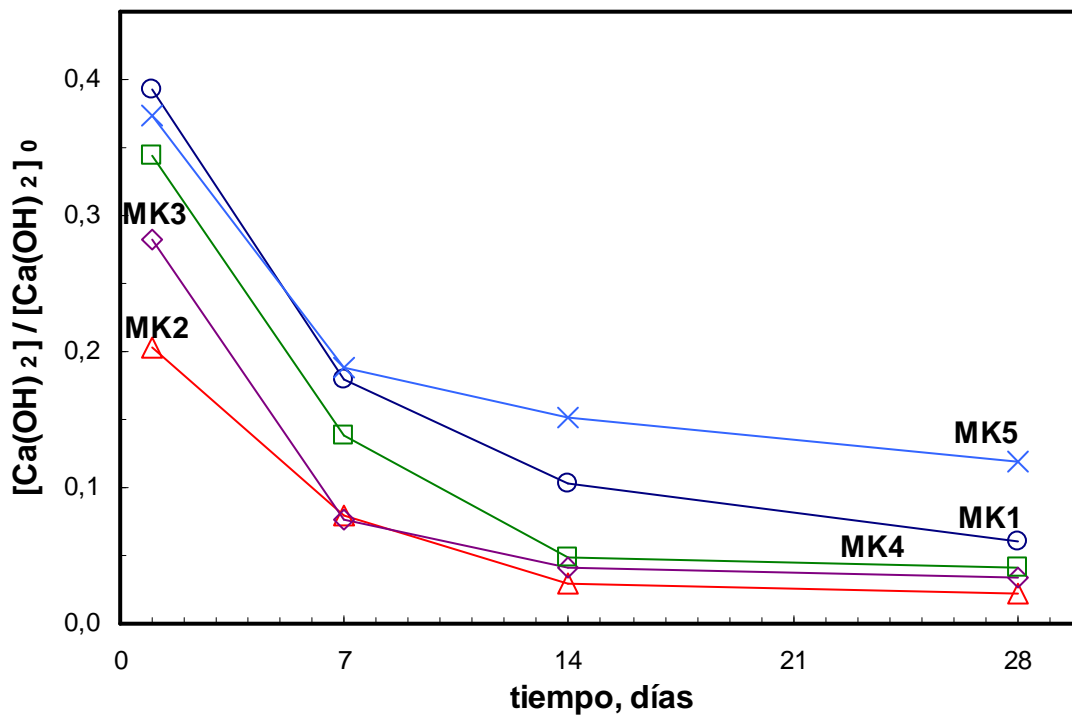


Figura 4.1. Ensayo de consumo de cal realizado a arcillas caoliníticas calcinadas.

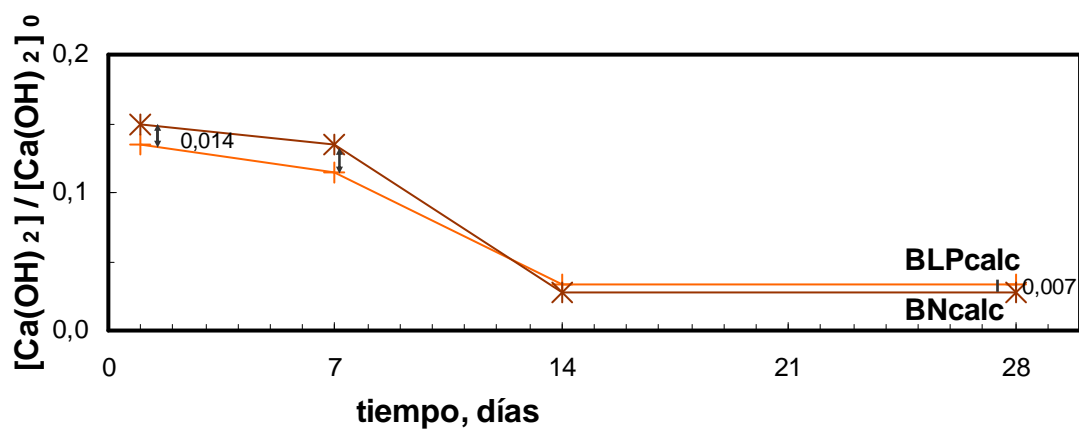


Figura 4.2. Ensayo de consumo de cal realizado a bentonitas calcinadas.

Los resultados obtenidos considerando como indicador el consumo de cal a los 28 días de reacción, posicionan a MK2 como la muestra más reactiva, siguiendo BNcalc, BLPcalc, MK3, MK4, MK1 y como la menos reactiva MK5.

4.2.2. Conductividad eléctrica

Arcillas caoliníticas calcinadas

El ensayo de conductividad eléctrica, se realiza en las mismas condiciones que las utilizadas para el ensayo de consumo de cal: relación muestra calcinada / ml de solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y temperatura de reacción ($40\text{ }^\circ\text{C}$). La ventaja de este método es que permite estudiar la reacción a intervalos de tiempo inferiores y de esta manera determinar cómo se comporta en las primeras horas. La Figura 4.3 muestra la disminución en la conductividad eléctrica de la mezcla resultante de las arcillas caoliníticas calcinadas y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durante las primeras 24 horas de contacto.

En los primeros 30 minutos de reacción, la muestra MK2 presenta la mayor disminución de la conductividad eléctrica debido a la rápida disminución de la concentración de los iones Ca^{2+} y OH^- (Luxan M.P. et al., 1989), pudiendo atribuirse este comportamiento a la fijación de estos iones por la arcilla calcinada (Mohamed S.M. y Sayed S.S., 2007; Yu Q. et al., 1999). La brusca caída de la CE posiciona a MK2 como la arcilla caolinítica calcinada con mayor reactividad, seguida por MK3 y luego el resto de las arcillas caoliníticas calcinadas con valores cercanos entre ellas. Al analizar la disminución de la CE luego de dos horas, el orden de reactividad decreciente de las arcillas caoliníticas calcinadas es: MK2, MK3, MK1, MK5 y MK4, esto es consistente con los valores decrecientes de superficies específicas Blaine (Tabla 3.9). A las 24 horas de reacción, la menor CE remanente es la correspondiente a la muestra MK2, siguiendo MK3, MK4, MK5 y finalmente MK1, siendo esta última la arcilla calcinada con más metacaolinita procedente de K1 con elevado contenido de Caolinita y estructura ordenada. El mayor descenso en la conductividad eléctrica fue registrado para la muestra MK2, obtenida a partir de K2 con elevado contenido de Caolinita y estructura desordenada, siguen en orden decreciente MK3 y MK4 obtenidas de K3 y K4 con contenido medio de Caolinita desordenada, y finalmente MK5 y MK1 obtenidas de K5 y K1 con el menor y mayor contenido de Caolinita, pero ambas con estructura ordenada (Tablas 3.2 y 3.5). De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir también que cuanto mayor es la superficie específica Blaine de la arcilla caolinítica calcinada, mayor es la disminución en la conductividad eléctrica, y por lo tanto la reactividad en las primeras horas de reacción (Figura 4.3 y Tabla 3.9).

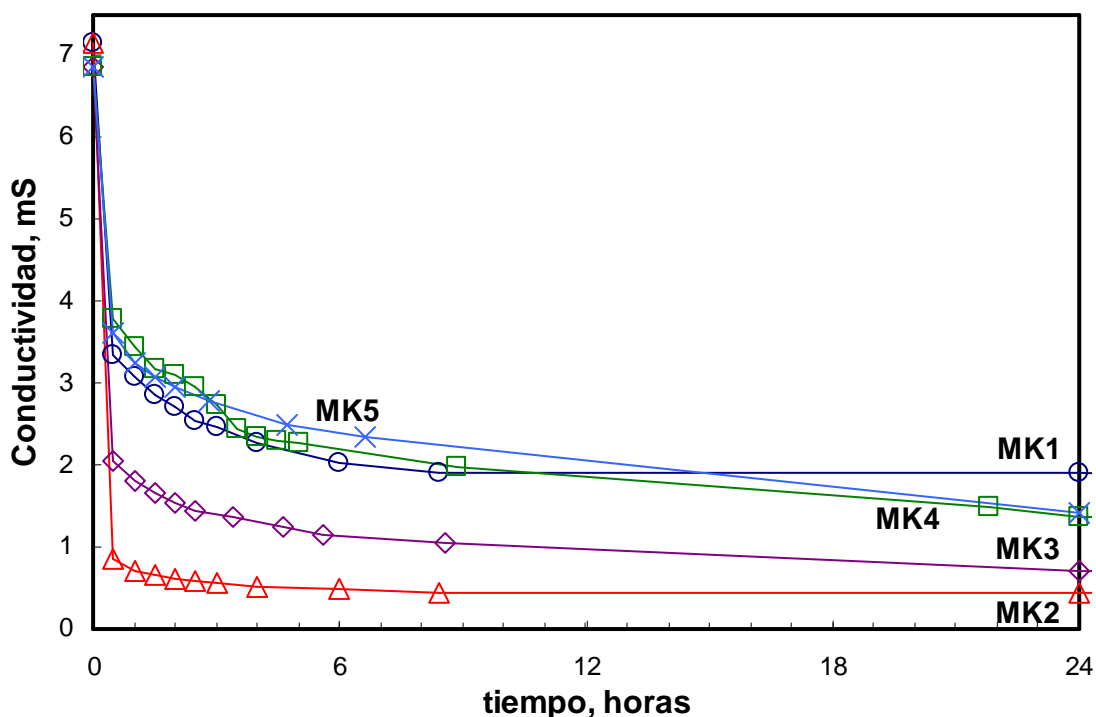


Figura 4.3. Ensayo de conductividad eléctrica realizado a arcillas caoliníticas calcinadas.

Bentonitas calcinadas

En la Figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos del ensayo de conductividad eléctrica para las bentonitas calcinadas BLPcalc y BNcalc. Los valores de conductividad eléctrica decrecientes en el tiempo son debido a la interacción entre las bentonitas calcinadas y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fenómeno que permite inferir una elevada actividad puzolánica de las bentonitas. En las primeras horas de reacción, se produjo una gran disminución de la CE en la muestra BLPcalc, similar a la obtenida para la muestra MK2, arcilla caolinítica calcinada más reactiva; mientras que la muestra BNcalc, mostró un comportamiento similar al de la arcilla caolinítica calcinada MK3. El marcado decrecimiento en la conductividad eléctrica en las primeras horas de reacción se relaciona, al igual que lo ocurrido con las arcillas caoliníticas calcinadas, con los altos valores de superficie específica Blaine (Tabla 3.9). Luego de 24 horas, ambas bentonitas calcinadas presentan valores similares de CE compatible con el consumo de cal observado (Figura 4.2), aunque por este método se puede clasificar a BLPcalc como la más reactiva, consecuentemente con su mayor superficie específica Blaine. Ambas muestras antes de ser calcinadas poseían similar cantidad de Montmorillonita (Tabla 3.4), aunque con diferente grado de orden/desorden estructural, siendo BLPcalc la que mayor cantidad de defectos superficiales presenta (3.2.5.).

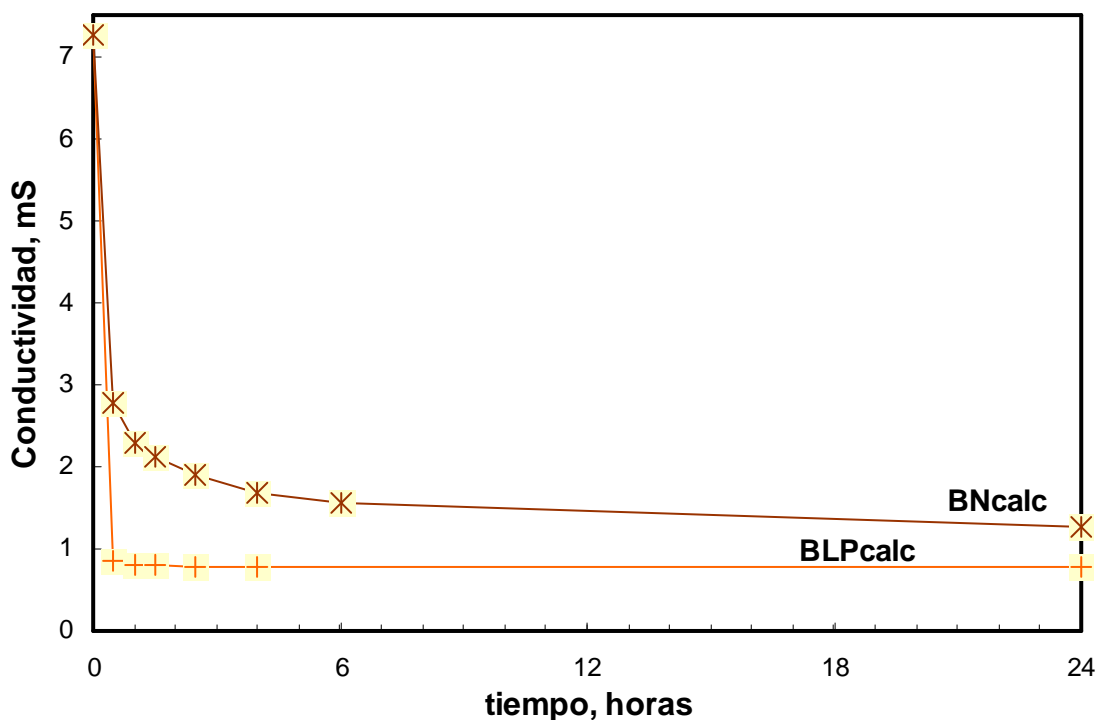


Figura 4.4. Ensayo de conductividad eléctrica realizado a bentonitas calcinadas.

El ensayo de conductividad eléctrica permitió analizar la reactividad de las arcillas calcinadas durante las primeras horas de reacción. Se concluye que durante las primeras dos horas, la disminución en la conductividad eléctrica y por lo tanto la reactividad de las muestras calcinadas está relacionada con la superficie específica Blaine: a mayor superficie, mayor reactividad. Luego, para el caso de las arcillas caoliníticas calcinadas deben considerarse otras variables como porcentaje de Caolinita en la muestra sin calcinar y grado de orden/desorden estructural, obteniendo la muestra calcinada más reactiva cuando se parte de una arcilla con elevado porcentaje de Caolinita desordenada. Las bentonitas calcinadas mostraron mediante este método, reactividad similar a la obtenida para las arcillas caoliníticas calcinadas más reactivas.

4.2.3. Frattini

A diferencia de los dos ensayos de puzolanidad previamente desarrollados, en el ensayo de Frattini se analiza la reacción entre las arcillas calcinadas y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de la hidratación del CP. Es por esto, que mientras en los ensayos anteriores la relación entre la masa de arcilla calcinada y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible es de 70, en el ensayo de Frattini, el cemento Portland libera $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gradualmente a medida que avanza la hidratación, y cuando la misma se completa, la relación entre la masa de arcilla calcinada y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible es aproximadamente 2 (considerando la composición del cemento utilizado, ver

4.1.1.). En este ensayo, la cantidad de Ca(OH)_2 disponible para la reacción es mucho mayor y se considera que a los 28 días la hidratación del cemento a 40 °C ha alcanzado un alto porcentaje de conversión.

Arcillas Caoliniticas calcinadas

La Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos del ensayo de Frattini para las arcillas caoliniticas calcinadas MK1-MK5 a los 7 y 28 días. Para las muestras MK1 a MK4 los puntos $[\text{OH}^-]$; $[\text{Ca}^{2+}]$ se sitúan en la región correspondiente a solución no saturada, indicando que el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento reaccionó con las muestras calcinadas. La muestra MK5, a los 7 días de reacción, se sitúa en una zona cercana a la curva de saturación, como evidencia de una interacción menor debida a la baja cantidad de metacaolinita que posee (Tabla 3.6). A los 28 días, el avance de la hidratación del CP genera Ca(OH)_2 en mayor medida al necesario para reaccionar con la metacaolinita presente, y el resultado obtenido esta en la zona de solución saturada en Ca(OH)_2 . En la Figura 4.5, también se incluyen los resultados obtenidos cuando se realiza el ensayo de Frattini al CP; se puede observar que para ambas edades, la hidratación del CP genera Ca(OH)_2 obteniendo un solución sobresaturada. Lo mismo sucede en el caso de la mezcla de CP con 30% de material inerte (Q), notando un menor contenido de Ca(OH)_2 respecto al obtenido en ensayo realizado con 100% de CP. Cuando se comparan para cada arcilla caolinitica calcinada los valores obtenidos a 7 y 28 días, se observa una disminución en las concentraciones de OH^- y CaO en MK1 a MK4, a pesar de que en este período aumento la cantidad de Ca(OH)_2 debido a la hidratación del CP, el cual reacciona con la metacaolinita presente en las muestras; por lo que la concentración en la solución disminuyó, siendo esta tendencia más marcada en MK1 y MK2, ambas muestras con la mayor cantidad de metacaolinita. Este método, clasifica a MK2 como la arcilla caolinitica calcinada más reactiva, seguida en orden decreciente de reactividad por MK3, MK1 y MK4.

Bentonitas Calcinadas

En la Figura 4.6 se muestran los resultados del ensayo de Frattini realizado a las bentonitas calcinadas. Ambas muestras consumen el Ca(OH)_2 procedente de la hidratación del cemento, indicando que podrían ser utilizadas como puzolanas. Cabe destacar que a los 7 días, BLPcalc se mostró más activa, mientras que a los 28 días ambas muestras producen la misma concentración de Ca^{2+} y OH^- . Si se comparan los resultados con los obtenidos para las arcillas caoliniticas calcinadas, a los 7 días la actividad puzolánica es superior a la muestra MK5, pero no supera a las otras cuatro muestras (MK1-MK4), podría decirse que presentan un comportamiento intermedio entre MK5 y MK4. A los 28 días, mejoran la

reactividad, superando a MK4 pero no a las de mayor contenido de metacaolinita (MK1, MK2 y MK3).

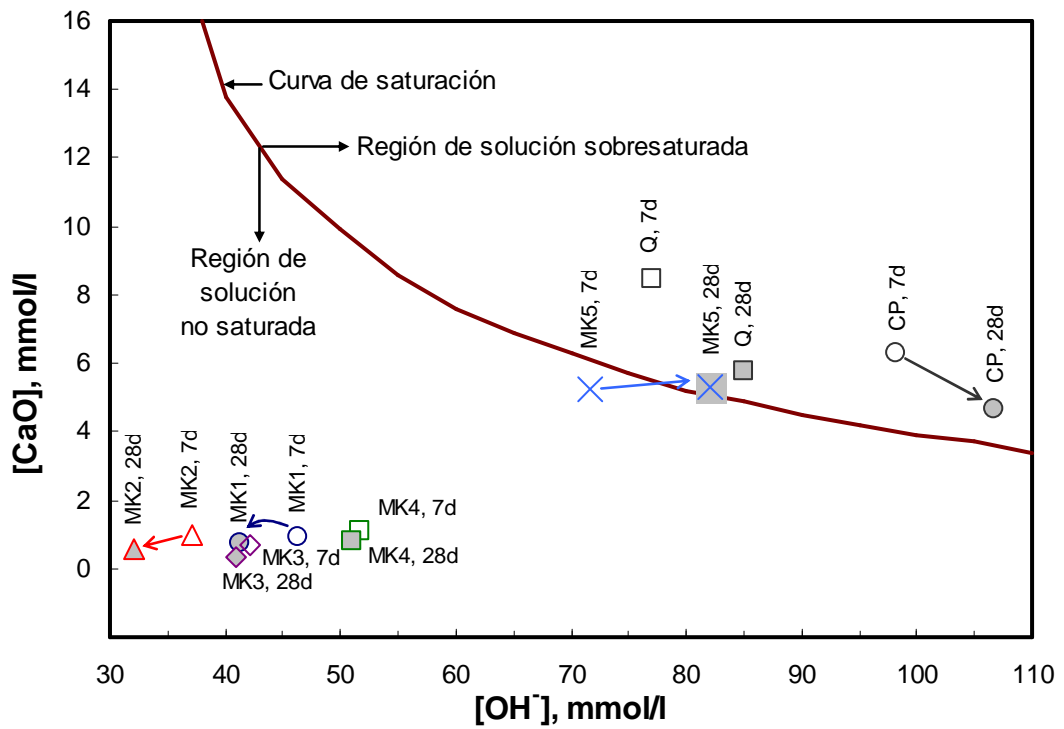


Figura 4.5. Ensayo de Frattini realizado a arcillas caolínicas calcinadas.

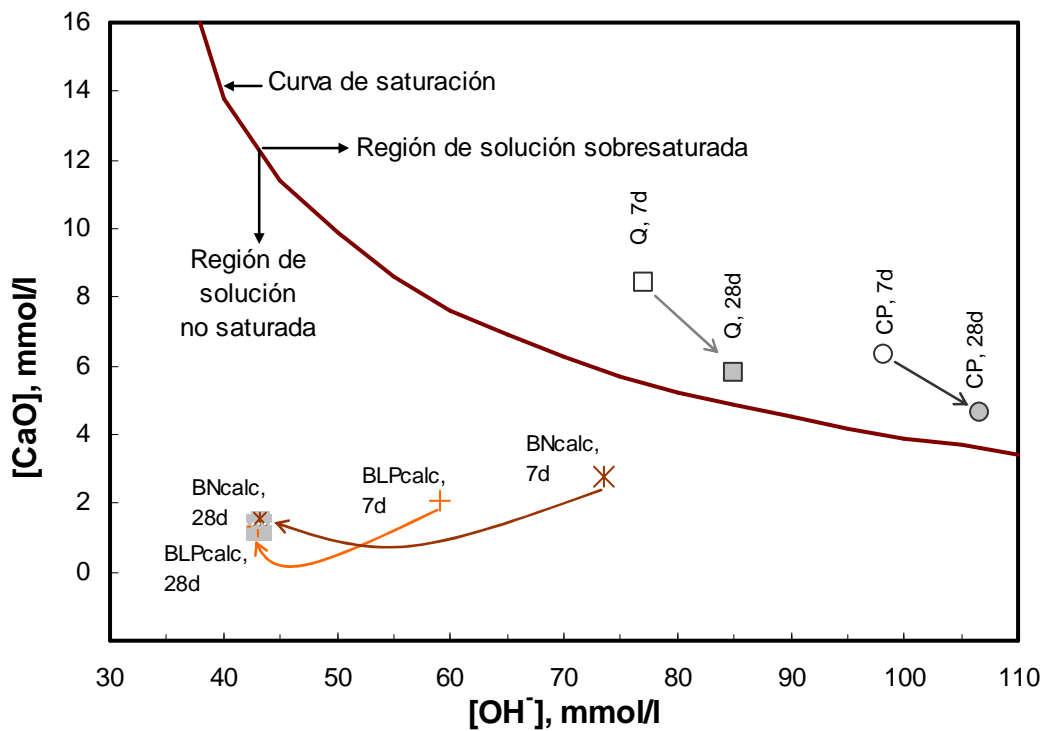


Figura 4.6. Ensayo de Frattini realizado a bentonitas calcinadas.

El ensayo de Frattini permite analizar la actividad puzolánica de las muestras calcinadas a partir de su reacción con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de la hidratación del CP, siendo la cantidad disponible mucho más elevada que en los anteriores ensayos. Los resultados obtenidos a los 28 días clasifican a MK2 como la arcilla caolinítica calcinada más reactiva, seguida por MK3, MK1, BLPcalc, BNcalc, MK4 y finalmente en el límite MK5.

Al comparar los resultados con los del ensayo de consumo de cal a los 28 días, realizado a igual temperatura de trabajo (40 °C), las bentonitas calcinadas y MK4 en este último fueron situadas como más reactivas; mientras que MK3 y MK1 fueron clasificadas con mejor reactividad en el ensayo de Frattini respecto al de consumo de cal. Estas diferencias se atribuyen a la mayor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible para la reacción, considerando que en el ensayo de Frattini puede reaccionar mayor cantidad de metacaolinita presente en estas muestras, mientras que en el ensayo de consumo de cal queda una elevada proporción sin reaccionar, imposibilitando la evaluación completa de la actividad puzolánica (Figuras 4.1 y 4.5).

4.2.5. Resistencia a la compresión

El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado con el objetivo de obtener el IAP y poder analizar la influencia de la reacción puzolánica, en el desarrollo de resistencia a la compresión en morteros, realizados con mezclas de CP y arcillas calcinadas. El análisis fue realizado en condiciones estándar a 20 °C, por lo que los resultados a diferentes edades no son comparables directamente con los otros ensayos, si puede compararse la tendencia. Otra diferencia es la cantidad de agua disponible para la reacción, siendo en los ensayos anteriores elevada debido a que se realizan en solución, mientras que en este ensayo la cantidad de agua es mucho menor. Para el ensayo de consumo de cal la relación agua/sólido es de 10, para el de Frattini de 5 y para el de resistencia a la compresión de 0,5.

Arcillas caoliníticas calcinadas

Los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión (RC) en los morteros y los índices de actividad puzolánica (IAP) a los 7, 28 y 90 días, se muestran en la Tabla 4.2.

Para el 30% de reemplazo de CP por arcilla caolinítica calcinada en morteros, el mejor resultado se obtuvo con la muestra MK2, desarrollando la mayor resistencia a la compresión en todas las edades estudiadas. Los morteros realizados con esta muestra desarrollaron a los 7 días una resistencia a la compresión similar a la obtenida por el mortero de CP (IAP 1,05), y luego superó el valor obtenido a los 28 y 90 días. En orden decreciente de actividad puzolánica, la muestra MK3 presenta valores de RC superiores a los del CP (IAP 1,07) a partir de los 28 días. Para las muestras MK1 y MK4, desde los 28 días, los morteros

presentan valores cercanos de resistencia a la compresión al mortero de CP, a pesar del diferente contenido de metacaolinita: MK1 elevado y MK4 medio (Tabla 3.6). Los morteros realizados con MK5 no alcanzaron, para las edades estudiadas, valores de resistencia a la compresión similares al del mortero con CP, sin embargo se puede suponer cierta actividad puzolánica, ya que a partir de los 28 días, el IAP obtenido supera a la dilución del CP (0,7) obteniendo valores superiores: 0,80 a los 28 días y 0,84 a los 90 días. Otro indicio de la actividad puzolánica de MK5 se obtiene, cuando se comparan los valores de IAP obtenidos a las tres edades analizadas con los correspondientes a los morteros realizados con reemplazo inactivo (Q), a los 7 días los valores son comparables, pero luego el valor de los morteros con MK5 es superior, siendo mayor también a 0,75: valor requerido por las normas de materiales puzolánicos.

Tabla 4.2. Resistencia a la compresión en morteros (RC en MPa) e índice de actividad puzolánica (IAP) a los 7, 28 y 90 días de edad.

Edad, días		CP	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	BLPcalc	BNcalc	Q
7	RC	30,6	24,7	32,2	27,1	20,5	20,6	22,2	22,6	21,0
	IAP		0,81	1,05	0,89	0,67	0,67	0,73	0,74	0,69
28	RC	38,4	37,8	49,0	41,2	36,8	30,9	29,6	33,7	25,2
	IAP		0,98	1,28	1,07	0,96	0,80	0,77	0,88	0,65
90	RC	40,8	45,1	57,4	48,0	41,5	34,2	39,6	40,3	26,7
	IAP		1,11	1,41	1,18	1,02	0,84	0,97	0,99	0,65

Bentonitas calcinadas

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de resistencia a la compresión y IAP para los morteros realizados con 30% de reemplazo de CP por bentonitas calcinadas. Para todas las edades analizadas, la resistencia a la compresión desarrollada por el mortero realizado con BNcalc es superior al correspondiente elaborado con BLPcalc, inversamente a lo encontrado por los otros métodos de ensayo utilizados que no mostraban grandes diferencias entre ambas arcillas calcinadas. A los 90 días de edad, ambas bentonitas calcinadas alcanzan valores de resistencia similar al mortero de CP.

El ensayo de resistencia a la compresión permitió calcular el índice de actividad puzolánica, determinando a las tres edades analizadas que la muestra MK2 era la más reactiva, siguiendo MK3 y luego MK1. A los 7 días de edad siguen BNcalc y BLPcalc, mientras que a los 28 días MK4 supera a las bentonitas calcinadas. Finalmente a los 90 días el orden decreciente obtenido es MK2, MK3, MK1, MK4, BNcalc, BLPcalc y MK5. Estos resultados son similares a los obtenidos por el ensayo de Frattini a los 28 días, la única diferencia es la ubicación de MK4, pero dada la cercanía de los resultados, se podría decir que para MK4, BLPcalc y BNcalc se obtienen valores similares.

4.3. Análisis de las variables que influyen en la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas calcinadas

4.3.1. Análisis y discusión de resultados

La resistencia a la compresión desarrollada en morteros realizados con un reemplazo parcial de cemento por arcilla caolinítica calcinada, depende de la hidratación del CP y de la actividad puzolánica de la metacaolinita obtenida como resultado de la calcinación. Según Badogiannis E. et al. (2005), el contenido de metacaolinita es la variable que más influye en la resistencia a la compresión obtenida (cuando se utilizan caolines griegos con bajo contenido de Caolinita en su composición). Habert G. et al (2009), analizaron diferentes tipos de arcillas conteniendo Caolinita, Montmorillonita e Illita, concluyendo luego de calcinarlas que el porcentaje de minerales arcillosos en la muestra influye más en la resistencia a la compresión desarrollada, que el tipo de mineral arcilloso presente. Sin embargo, según los resultados presentados en este capítulo para arcillas caoliníticas calcinadas argentinas, la muestra MK1 con elevado contenido de metacaolinita, no resultó ser la más reactiva. Murat M. (1983 b), concluye que las características mineralógicas de las materias primas (cantidad de Caolinita, grado de orden/desorden estructural, porcentaje de impurezas y tamaño de grano) pueden modificar la reactividad de la metacaolinita obtenida por calcinación. Shvarzman A. et al. (2003) determinaron que el contenido de fase amorfa y el grado de deshidroxilación obtenido mediante el tratamiento térmico de arcillas caoliníticas, constituían las principales variables que influían en la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas.

En la Tabla 4.3, se presenta un resumen de los resultados obtenidos mediante los cuatro ensayos de actividad puzolánica utilizados: conductividad eléctrica a 40 °C en las primeras horas de reacción; consumo de cal a 40 °C, ambos realizados con solución saturada de Ca(OH)₂; ensayo de Frattini a 40 °C utilizando el Ca(OH)₂ procedente de la hidratación del cemento pórtland y finalmente el IAP determinado por el ensayo de resistencia a la compresión de morteros a 20 °C. En dicha tabla, las arcillas caoliníticas calcinadas se

encuentran ordenadas, para cada ensayo y tiempo de reacción, en forma decreciente de actividad puzolánica. Para todos los ensayos y tiempos de reacción analizados, MK2 resultó ser la arcilla calcinada más reactiva seguida por MK3. MK2 proviene de K2 con elevado contenido de Caolinita de estructura desordenada y MK3 de K3 con un contenido inferior a K2 de Caolinita y estructura desordenada, aunque el desorden cristalino de esta última es menor al de la arcilla K2 (Tablas 3.2 y 3.5). Estos resultados muestran que ambas variables: contenido de Caolinita y grado de desorden estructural, influyen en la actividad puzolánica de las muestras calcinadas, ya que MK1 procedente de K1 con elevado contenido de Caolinita de estructura ordenada, no mostró tan buenos resultados en los distintos ensayos de puzolanidad. El ensayo de conductividad eléctrica permitió determinar que la reactividad temprana de las muestras calcinadas se relaciona directamente con el valor de superficie específica Blaine, siendo más reactivas aquellas muestras calcinadas con mayor valor de SE_B (Tabla 3.9). Por esta razón la SE_B también debe ser considerada en el análisis de la actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas. Los resultados de los ensayos de conductividad eléctrica y consumo de cal luego de 24 horas de reacción coinciden en el orden determinado para la reactividad de las arcillas caoliníticas. Cuando se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de consumo de cal y Frattini, a los 7 y 28 días de interacción, coinciden en las dos muestras más reactivas y en la menos reactiva, aunque muestran diferencia en el tercer y cuarto lugar, determinando según el ensayo de consumo de cal que MK4 es más reactiva que MK1, y según el ensayo de Frattini MK1 es más reactiva que MK4. Esta diferencia se debe a las características de cada ensayo: MK1 tiene gran cantidad de metacaolinita, por lo que el ensayo de consumo de cal no le provee la cantidad suficiente de $Ca(OH)_2$ para reaccionar; mientras que en el ensayo de Frattini se provee de la cantidad de $Ca(OH)_2$ suficiente para este estudio (4.2.3), pudiendo analizar mejor su actividad puzolánica tardía. Los resultados obtenidos en los ensayos de Frattini y resistencia a la compresión, establecen para todas las edades analizadas el mismo orden de actividad puzolánica, determinando que MK2 es la muestra más reactiva, seguida de MK3, MK1, MK4 y finalmente MK5.

A pesar de que MK1 (procedente de K1 con Caolinita ordenada) no es la mejor, se observó que a largo plazo (más de 28 días) este tipo de arcillas siguen reaccionando, lo que las hace potencialmente útiles cuando no se dispone de otras alternativas.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos mediante los cuatro ensayos de actividad puzolánica utilizados: orden decreciente.

Ensayo	Conductividad Eléctrica		Consumo de cal				Fratini		Resistencia a la compresión		
	2 horas	1 día	1 día	7 días	14 días	28 días	7 días	28 días	7 días	28 días	90 días
<i>Mayor</i>	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2	MK2
Orden decreciente de actividad puzolánica	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3	MK3
	MK1	MK4	MK4	MK4	MK4	MK4	MK1	MK1	MK1	MK1	MK1
	MK5	MK5	MK5	MK1	MK1	MK1	MK4	MK4	MK4	MK4	MK4
	<i>Menor</i>	MK4	MK1	MK1	MK5	MK5	MK5	MK5	MK5	MK5	MK5

4.3.2. Modelo matemático

Diferentes modelos matemáticos fueron propuestos con el fin de relacionar la resistencia a la compresión desarrollada por los morteros a distintas edades, con la composición mineralógica, la estructura y las características físicas de las arcillas caoliníticas calcinadas: variables relevantes según lo determinado en un primer análisis de los resultados obtenidos por los diferentes métodos utilizados, para evaluar la actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas (4.3.1). Se encontró el mejor ajuste para un modelo que considera a la resistencia a la compresión como una combinación lineal del contenido de Caolinita en las arcillas sin calcinar (K), (Tabla 3.2), la superficie específica Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B), (Tabla 3.8), y la inversa del índice obtenido por FTIR para caracterizar a la estructura de la Caolinita como ordenada o desordenada antes de la calcinación ($1/P_0$), (Tabla 3.5). Con estas variables la mejor correlación encontrada para determinar la resistencia a la compresión, (Tabla 4.2), a las diferentes edades de reacción (RC_t) se presenta en la ecuación 4.1:

$$RC_t = \beta_0 + \beta_1 K + \beta_2 SE_B + \beta_3 (1/P_0) \quad (4.1)$$

donde β_i son los coeficientes obtenidos al utilizar el método de regresión de mínimos cuadrados, en una regresión múltiple, con un análisis ANOVA.

Regresión lineal múltiple y análisis ANOVA (Montgomery D.C., 1991)

En los problemas de regresión que intervienen más de una variable, el problema consiste en ajustar un modelo lineal (ec. 4.2)

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (4.2)$$

donde los parámetros desconocidos β_i se denominan coeficientes de regresión, y es la variable dependiente y x_i las variables independientes. Para estimar los coeficientes de regresión en la ecuación (ec. 4.2) se usa el método de mínimos cuadrados. El coeficiente de determinación R^2 es el cociente entre la suma de cuadrados de regresión (SS_R) y la suma total de cuadrados (S_{yy}) (ec. 4.3), es muy utilizado para juzgar la adecuación del modelo de regresión. A menudo se menciona informalmente a R^2 como la proporción de variabilidad de los datos explicada por el modelo de regresión. Si la variable de regresión x es aleatoria, de manera que x e y pueden considerarse aleatorias conjuntamente distribuidas, entonces R^2 constituye la correlación simple entre x e y . Sin embargo, el concepto de correlación entre x e y no está definido si x es una variable aleatoria. Si $R^2 = 0,95$; el 95% de la variabilidad de los datos es explicada por el modelo.

La suma total de los cuadrados S_{yy} (ec. 4.4), se descompone en la suma de cuadrados de regresión (SS_R), (ec. 4.5 y ec. 4.6), y en la suma de cuadrados de error (SS_E), (ec. 4.7). Donde, $\hat{}$ indica valores estimados y S_{iy} es la suma corregida de los productos cruzados entre x_i e y .

$$R^2 = SS_R / S_{yy} \quad (4.3)$$

$$S_{yy} = SS_R + SS_E \quad (4.4)$$

$$SS_R = \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i S_{iy} \quad (4.5)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^n y_j x_{ij} - \frac{\left(\sum_{j=1}^n y_j \right) \left(\sum_{j=1}^n x_{ij} \right)}{n} \quad (4.6)$$

$$SS_E = \sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2 \quad (4.7)$$

En la regresión lineal múltiple, se determina si la regresión es significativa probando las hipótesis (ec. 4.8):

$$\begin{aligned} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \\ H_1 : \beta_i \neq 0 \quad \text{al menos una } i \end{aligned} \quad (4.8)$$

El rechazo de H_0 en esta ecuación implica que al menos una variable en el modelo contribuye significativamente al ajuste. Para probar H_0 se calcula F_0 (ec. 4.9):

$$F_0 = \frac{SS_R / k}{SS_E / (n - k - 1)} = \frac{MS_R}{MS_E} \quad (4.9)$$

Luego H_0 se rechaza si $F_0 > F_{\alpha, k, n-k-1}$.

En donde $F_{\alpha, k, n-k-1}$, representa el punto porcentual superior a de la distribución F con k y $n-k-1$ grados de libertad. Los puntos porcentuales inferiores y superiores están relacionados mediante la ecuación (ec. 4.10):

$$F_{1-\alpha, k, n-k-1} = \frac{1}{F_{\alpha, k, n-k-1}} \quad (4.10)$$

Resultados de regresión lineal múltiple y análisis ANOVA

En la Tabla 4.4 se presenta para cada una de las edades analizadas, el valor de los coeficientes β_i obtenidos a partir del método de mínimos cuadrados y el análisis de varianza (ANOVA). Se considera que al menos una variable contribuye significativamente a la regresión cuando se rechaza H_0 , o sea cuando $F_0 > F_{\alpha, k, n-k-1}$. En este caso para un α de 0,10, siendo la cantidad de variables $k = 3$ y el número de observaciones disponibles $n = 5$, $F_{.10, 3, 1} = 53,59$ (Montgomery D.C., 1991). Otro parámetro importante es el **valor-P**, cuando este es menor a 0,10 indica que las variables analizadas son relevantes, siendo su efecto significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 90,0%.

Tabla 4.4. Coeficientes β_i correspondientes al modelo de regresión lineal múltiple (ec. 4.1), coeficiente de determinación R^2 y ANOVA.

Edad	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2 (4.3)	SS_R (4.5)	SS_E (4.7)	F_0 (4.9)	Valor-P
7 días	9.6	0.04	0.006	2.48	1.00	96,54	0,00161	20019,73	0,005
28 días	22.4	0.05	0.002	8.75	0.98	175,06	0,93306	62,54	0,093
90 días	22.7	0.10	0.003	9.56	0.99	290,54	1,07692	89,93	0,077

Del análisis ANOVA a las tres edades resultan valores de F_0 mayores a 53,59, por lo que se rechaza las hipótesis H_0 en todos los casos y se puede decir que al menos una variable contribuye significativamente a la regresión. Cuando se analiza el ajuste del modelo mediante el coeficiente de determinación R^2 , para las tres edades estudiadas el valor es igual o muy cercano, pudiendo determinar que a los 7 días el 100% de la variabilidad de los datos es explicada por el modelo, mientras que a los 28 días el 98% y a los 90 días el 99%. La Figura 4.7 muestra los valores de resistencia a la compresión determinados utilizando el modelo correspondiente a la ecuación (4.1) y los coeficientes de la Tabla 4.4, versus la resistencia a la compresión medida en forma experimental. Se observa a las tres edades la bondad del ajuste del modelo de regresión múltiple propuesto.

Los coeficientes obtenidos en el modelo matemático (Tabla 4.4) permiten analizar la influencia del porcentaje de Caolinita (K), la superficie específica Blaine (SE_B) y el grado de desorden estructural ($1/P_0$), en el desarrollo de la resistencia a la compresión. El contenido de Caolinita aumenta su influencia en la resistencia a la compresión desarrollada por los morteros a medida que aumenta la edad de reacción (el coeficiente β_1 crece de 7 a 90 días), contribuyendo en forma similar entre los 7 y 28 días, y aumentando considerablemente a los 90 días. SE_B de las arcillas caoliníticas calcinadas tiene gran influencia a los 7 días, decreciendo su influencia a mayores edades (β_2 disminuye). El grado de desorden estructural ($1/P_0$) contribuye en el aumento de la resistencia a la compresión cuando la estructura de la Caolinita es desordenada ($P_0 < 1$), este efecto es importante a los 28 y 90 días, si bien los valores en el coeficiente correspondiente β_3 aumenta entre los 28 y 90 días, no es tan abrupto este aumento como el producido entre los 7 y 28 días. Si se consideraran dos arcillas, con similar superficie específica Blaine y grado de desorden estructural, el modelo indica que la variación en el porcentaje de Caolinita del 40% al 90% produce un aumento en la resistencia a la compresión de aproximadamente 2,0 y 5,0 MPa a los 7 y 90

días, respectivamente. De manera inversa, la variación en la SE_B de 1000 a 2000 m^2/kg produce una variación en la resistencia a la compresión de 6,0 y 2,0 MPa a los 7 y 28 días, respectivamente. Finalmente, la contribución del orden/desorden estructural de la Caolinita, cuando P_o cambia de 1,10 (ordenada) a 0,50 (desordenada) el aumento aproximado en la resistencia a la compresión es de 3,0 MPa a los 7 días y 9,0 MPa a los 28 días.

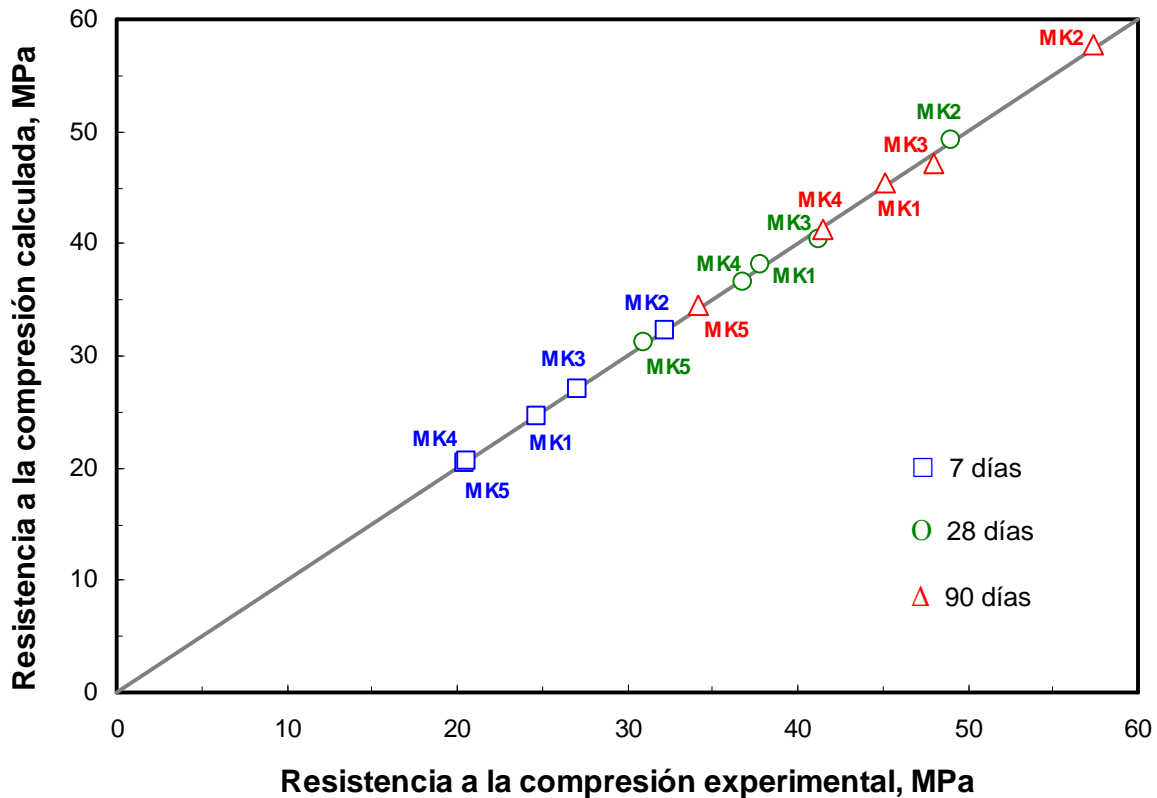


Figura 4.7. Valores de resistencia a la compresión determinados utilizando el modelo correspondiente a la ecuación 4.1 y los coeficientes de la Tabla 4.4

4.4. Análisis de la actividad puzolánica de bentonitas calcinadas

Mediante el ensayo de conductividad eléctrica se determinó que las bentonitas calcinadas estudiadas eran muy reactivas en las primeras horas, este comportamiento se atribuye a su gran superficie específica Blaine. Luego el análisis de consumo de cal, las posiciona también entre las muestras calcinadas más reactivas, no sucede lo mismo con el ensayo de Frattini, que si bien permite clasificarlas como buenas puzolanas, los resultados obtenidos no las sitúan entre las mejores. Esta diferencia se debe posiblemente a la cantidad de $Ca(OH)_2$ disponible para reaccionar en estos ensayos, siendo superior la disponibilidad en el ensayo de Frattini e inferior en el de conductividad y consumo de cal. Cuando se analiza la

resistencia a la compresión desarrollada por los morteros realizados con las bentonitas calcinadas, si bien los valores de IAP son aceptables a larga edad (aproximadamente 1,00 a los 90 días), no son tan buenos como se esperaba considerando los resultados obtenidos en los otros análisis. Otro factor a considerar fue que BLPcalc en los ensayos fisicoquímicos de actividad puzolánica resultaba ser la muestra más reactiva, mientras que en el ensayo de resistencia a la compresión el resultado fue inverso, obteniendo un mejor comportamiento para BNcalc. Por estas razones se les realizó a los morteros un análisis de distribución de tamaño de poros, mediante porosimetría por intrusión de mercurio (MIP), utilizando un porosímetro Carlos Erba 2000. A criterio de varios autores (Metha K.P. y Monteiro P.J.M., 1993; Neville A.M., 1988), los poros capilares mayores a 25 nm de radio provocan detrimento de la resistencia y la impermeabilidad.

La Figura 4.8 muestra la distribución de tamaños de poros obtenida al analizar los morteros realizados con 30% de reemplazo de CP por las muestras calcinadas a los 28 días. Los morteros realizados con MK2 fueron los que mostraron mayor resistencia a la compresión y son los que poseen menor volumen de poros capilares (radio mayor a 25 nm); mientras que los morteros realizados con BLPcalc, presentan el mayor volumen de poros más grandes (radio mayor 100 nm) dentro del rango analizado. Esto podría justificar el hecho de que los morteros realizados con BLPcalc, no tengan la resistencia a la compresión esperada, debido a que el producto de reacción formado entre Ca(OH)_2 y BLPcalc modifican la distribución de poros sin favorecer la resistencia a la compresión. Debe considerarse además, que el resto del material presente en la muestra calcinada y que no reacciona con el Ca(OH)_2 , posee valores bajos de resistencia mecánica, debilitando así a la matriz. Se concluye en que si bien existe una correlación entre la distribución de tamaño de poros y resistencia mecánica, esta es sólo una tendencia que serviría para definir situaciones extremas.

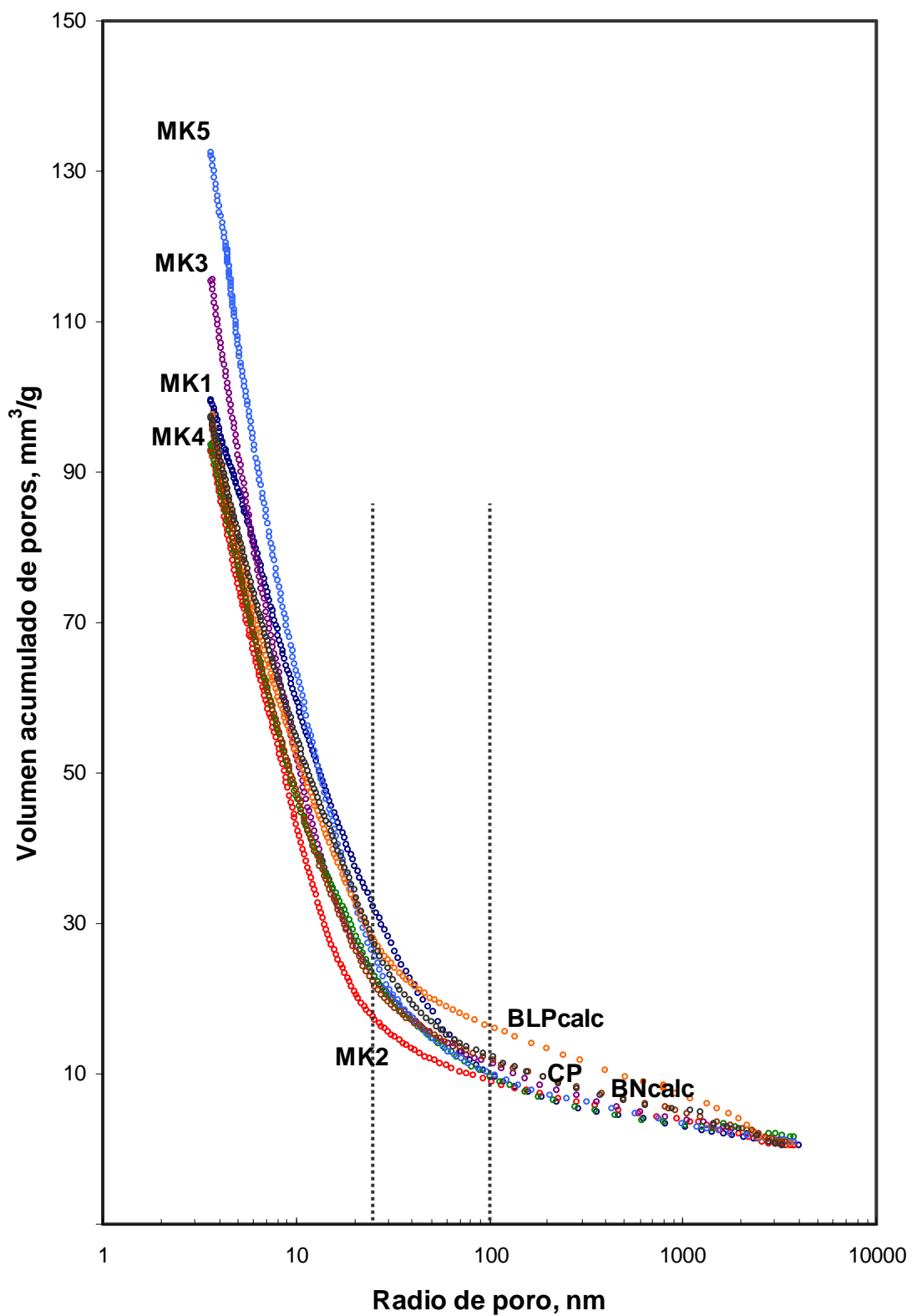


Figura 4.8. Distribución de tamaño de poros en morteros a los 28 días de hidratación.

4.5. Conclusiones parciales

A partir de los análisis de actividad puzolánica realizados, se puede concluir que los mejores resultados son obtenidos cuando se utilizan arcillas caoliníticas con elevado contenido de Caolinita y estructura desordenada, no siendo necesario un contenido del 100%, sino el suficiente para reaccionar con el Ca(OH)_2 producido durante la hidratación del cemento, alcanzando un 50% de Caolinita para el CP utilizado en este trabajo. Si se utilizan bentonitas calcinadas los resultados no son tan favorables como en el caso de las arcillas caoliníticas calcinadas con contenido de Caolinita superior al 40%, sin embargo a los 90 días de edad alcanzan resistencias a la compresión del orden de la de los morteros realizados únicamente con CP.

Cuando se utilizan arcillas caoliníticas calcinadas, el contenido de Caolinita y el grado de desorden estructural que presentan antes de la calcinación, junto a la superficie específica Blaine obtenida luego de la calcinación y molienda, influyen en la resistencia a la compresión desarrollada en los morteros realizados con 30% de reemplazo en peso de CP por las muestras calcinadas. La superficie específica Blaine influye en mayor grado en los primeros 7 días, luego el grado de desorden estructural a los 28 días y finalmente el porcentaje de Caolinita a los 90 días.

Resulta interesante analizar las diferencias en la actividad puzolánica de las dos arcillas con elevado contenido de Caolinita y distinta estructura: una con estructura ordenada (K1) y la otra desordenada (K2). Considerando los resultados obtenidos en los análisis de actividad puzolánica, en los cuales MK2 fue más reactiva que MK1; se estudiará entonces cómo influyen los cambios en el tratamiento térmico, en la actividad puzolánica de ambas, determinando las condiciones óptimas en cada caso.

5 - REACCIÓN PUZOLÁNICA DE LAS ARCILLAS CAOLINÍTIICAS CALCINADAS

En el capítulo 4 se determinó que los mejores resultados en la actividad puzolánica, son obtenidos cuando se utilizan arcillas calcinadas con elevado contenido de Caolinita y estructura desordenada. También se concluyó que no es necesario un contenido del 100% de Caolinita, sino el suficiente para reaccionar con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del cemento. Dicho valor fue del 50% de Caolinita para el CP utilizado en este trabajo y un reemplazo del 30% en peso de CP por este material. En este capítulo se analizará la evolución de la reacción puzolánica entre la metacaolinita y el CP, a partir de la identificación de los productos obtenidos en las distintas edades de reacción, cuando se utilizan arcillas caoliníticas calcinadas como reemplazo del 30% de CP en morteros. El objetivo es comprender a partir de los diferentes productos de hidratación formados, las diferencias en la actividad puzolánica de las distintas arcillas caoliníticas calcinadas.

5.1. Bases teóricas para el uso de arcillas caoliníticas calcinadas como puzolanas

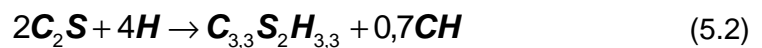
5.1.1. Hidratación del cemento

El cemento Pórtland (CP) está constituido por clinker molido, al cual se le agrega un pequeño porcentaje de yeso. El clinker está constituido por cuatro fases principales: silicato tricálcico (C_3S), β -silicato dicálcico ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), aluminato tricálcico (C_3A) y solución sólida de ferrito-aluminato de calcio (con composición comprendida aproximadamente entre C_2F y $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, y que con frecuencia se acerca al C_4AF)². El C_3S y el C_2S no se encuentran en forma pura en los CP, la variedad C_3S que contiene A y M como impurezas se denomina alita. El yeso (sulfato de calcio dihidratado) que se añade tiene por objetivo modificar las reacciones iniciales de los aluminatos con agua, ya que estas suelen ser muy rápidas (Taylor H.F.W., 1967).

Cuando se mezcla el clinker con agua, ésta se satura rápidamente en hidróxido de calcio (CH) producido por la hidrólisis del C_3S (ec. 5.1), y en aluminato cálcico. También se disuelven con rapidez los hidróxidos alcalinos (Na^+ y K^+) presentes en el clinker. El C_2S reacciona con el agua (ec. 5.2) mucho más lentamente que el C_3S . Esto se debe a que los iones están empaquetados más densamente en el C_2S , mientras que la estructura del C_3S posee poros (Bernal J. et al., 1952). El silicato de calcio hidratado (CSH) obtenido como producto en las ecuaciones 5.1 y 5.2, es una tobermorita: las composiciones químicas del

² Se utiliza nomenclatura abreviada de la química del cemento: C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , F = Fe_2O_3 , M = MgO, H = H_2O , S = SO_3 , C = CO_2 .

gel de tobermorita en ambas ecuaciones son muy diferentes, la relación molar C/S es 1,5 en la ec. 5.1 y 1,65 en la ec. 5.2. Sin embargo, las estructuras de estos compuestos son muy similares, presentan igual patrón de difracción de rayos X, su morfología estudiada por SEM es la misma y poseen una elevada superficie específica (Taylor H.F.W., 1967). La composición del C-S-H cambia en el curso de la hidratación, y también con la temperatura. Kantro D.L. et al. (1962) observaron relaciones C/S variables desde 1,5 a 1,7 para C-S-H en el intervalo de temperaturas de 5 a 50 °C. Las propiedades cementantes del C-S-H son proporcionadas por las fuerzas existentes en la superficie de este material. La magnitud de estas fuerzas superficiales depende de la naturaleza y extensión de la superficie, por lo que estas son dos propiedades importantes del C-S-H (Taylor H.F.W., 1967).



Cuando el C₃A se hidrata en agua, el producto de hidratación es una mezcla de crecimiento cristalino de C₂AH₈ y C₄AH₁₃ (Steinour H.H., 1951), o más probablemente de C₂AH₈ y C₄AH₁₉ (Roberts M.H., 1957). Cuando la relación C/A vale 3, la solución se halla aproximadamente semisaturada en CH y contiene alrededor de 0,1 g de A en un litro de solución, y si la relación C/A es 4, la solución está saturada en CH y la solubilidad del A es de solamente unos pocos miligramos por litro (Steinour H.H., 1958). Cuando la solubilidad de la alúmina es baja, se podría esperar que las partículas de C₃A se recubriesen rápidamente de una película de C₄AH₁₉, que retrasaría la posterior hidratación, por lo que cualquier agente que aumente la solubilidad de la alúmina revertirá este proceso (Taylor H.F.W., 1967).

El yeso, reacciona con los aluminatos cálcicos para formar algunos de los siguientes productos: trisulfoaluminatocálcico hidratado (ettringita) y monosulfoaluminatocálcico hidratado (MS) (Taylor H.F.W., 1967). Estos pertenecen a dos grupos de minerales: fases AFt y AFm. La ettringita se encuentra dentro del grupo AFt, debido a que contiene tres (tri-t) moléculas de CaSO₄, esto se comprende si la fórmula se escribe como: C₃A.3CaSO₄.32H₂O. El MS pertenece al grupo AFm, ya que contiene una (m-mono) molécula de CaSO₄, su fórmula química puede escribirse como C₃A.CaSO₄.12H₂O. La estructura básica de los compuestos AFm consiste en capas de iones octaédricos M(OH)₆, como brucita (Mg(OH)₂) o portlandita (Ca(OH)₂) pero con un tercio de los iones M²⁺ sustituido por un ión trivalente, principalmente Al³⁺ y en menor porcentaje Fe³⁺. Debido a esto, las capas poseen cargas positivas y el espaciado de la capa intermedia es mayor al determinado en la brucita o en la portlandita, dada la necesidad de intercalar aniones para

balancear las cargas, quedando también espacio disponible para moléculas de agua adicionales. El anión contenido entre capas es sensible a las composiciones del cemento: en CP los aniones son el hidróxido, sulfato y carbonato, mientras que en cemento de escoria, el anión es un aluminosilicato (Matschei T. et al., 2007). Cuando se trabaja con CP (clinker y yeso) se forma ettringita en la primera etapa de hidratación, siendo luego reemplazada por MS cuando la razón C_3A/S es mayor que uno y menor que tres. Esto se debe a que con el avance de la hidratación, aumenta la cantidad de alúmina disponible, por lo que disminuye la relación sulfato/alúmina, la cantidad de ettringita es menor y la cantidad de MS es mayor, ya que en este último la relación sulfato/alúmina es menor: el porcentaje en masa del sulfato en la ettringita es del 19,1% y en el MS del 12,9% (Matschei T. et al., 2007). El sulfato está disponible ya que en contacto con el agua, el yeso es fácilmente soluble, mientras que la mayor parte de C_3A está contenida dentro de los granos de cemento sin acceso inicial al agua, por lo que la alúmina se va liberando en forma gradual, y si la alúmina disponible no es suficiente, todo el sulfato estará presente como MS.

5.1.2. El rol de los materiales finos (filler)

Cuando se incorpora al CP materiales cristalinos finamente divididos (filler), estas generalmente aceleran el proceso de hidratación (Gutteridge W.A. y Daiziel J.A., 1990); dentro de este grupo de adiciones se puede incluir la piedra caliza molida y el cuarzo. El efecto que producen en el cemento es principalmente físico, actúan como un relleno entre los granos del clinker y aceleran la hidratación del C_3S y de la fase aluminato. Si el filler es incorporado en grandes porcentajes, el efecto físico de aceleración no es capaz de compensar el efecto dilución, que afecta en forma adversa las propiedades de la pasta (Bonavetti V., 1998).

Cuando se utiliza piedra caliza como filler, aumenta la velocidad de hidratación y por consiguiente aumenta la resistencia a edades tempranas. La piedra caliza como adición no se comporta como puzolana, aunque reacciona con la alúmina presente en el cemento para formar una fase AFm (monocarboaluminato cálcico hidratado: MC), la cual no aporta en forma significativa al desarrollo de la resistencia a la compresión (Bonavetti V. et al., 2003). De esta manera el MS en presencia de filler calcáreo se transforma en MC, debido a que este último es un compuesto más estable termodinámicamente (Matschei T., 2007).

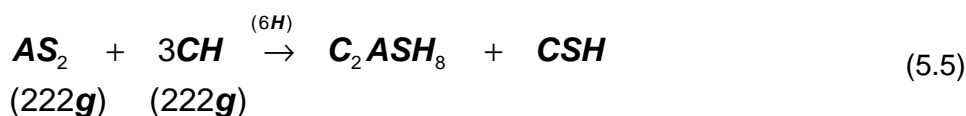
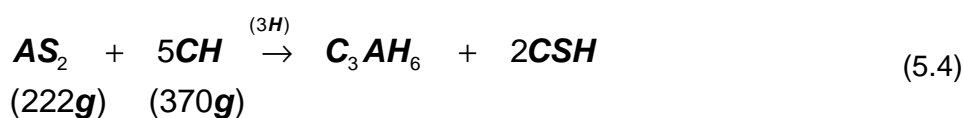
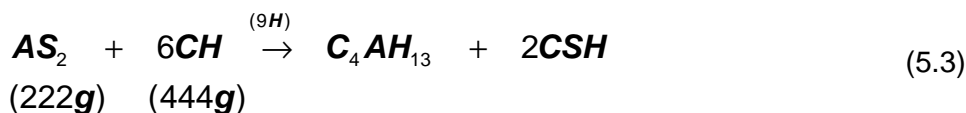
5.1.3. Reacción puzolánica con $Ca(OH)_2$

El mecanismo y los productos obtenidos en la reacción puzolánica entre la metacaolinita (MK) y el $Ca(OH)_2$ dependen del sistema utilizado: varía según el estudio se realice

mezclando arcilla caolinítica calcinada con Ca(OH)_2 y agua, o mezclando arcilla caolinítica calcinada con cemento y agua (Frías M. y Cabrera J., 2001).

Arcilla caolinítica calcinada / Ca(OH)_2

En el sistema arcilla calcinada (MK) + hidróxido de calcio (CH) + agua, los productos cristalinos formados dependen principalmente de la relación MK/CH y de la temperatura de reacción (Murat M., 1983 a; Morsy M.S. y Shebl S.S., 2006). Murat M. (1983 a) propuso tres reacciones competitivas entre si (ec. 5.3 – 5.5):



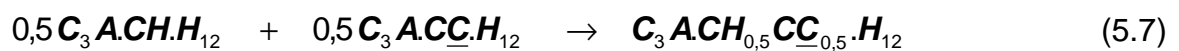
Cuando la relación MK/CH en peso es igual a 1, la reacción teórica está representada por la ec. 5.5. Estas condiciones no son las más favorables para obtener los mejores valores de resistencia a la compresión: Ambroise J. et al. (1985) determinaron como relación óptima MK/CH = 3, obteniendo en estas condiciones las fases CSH y C_2ASH_8 (strätlingita), con mayor cantidad de fase CSH. Frías M. y Cabrera J. (2001) establecieron la formación de la fase CSH a los dos días de hidratación, formándose luego las fases C_2ASH_8 y C_4AH_{13} a mayores edades. De las tres fases determinadas: C_3AH_6 (hidrogranate), C_4AH_{13} y C_2ASH_8 (gehlenita hidratada o strätlingita), dos son del tipo AFm: el C_4AH_{13} en la cual el anión contenido entre capas es OH^- ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y la strätlingita, donde el anión es $[\text{AlSi(OH)}_8]^-$ (Matschei T. et al., 2007). La formación de estas tres fases según el esquema de hidratación a 20 °C propuesto por Murat M. (1983 a), también fue corroborada por Cara S. et al. (2006) para mezclas de arcillas caoliníticas calcinadas de Sardinia (Italia) y CH. La formación de la fase cúbica hidratada C_3AH_6 a temperatura ambiente se determinó sólo en mezclas con bajo contenido de CH (Frías M. y Cabrera J., 2001), a pesar de ser más estable que C_4AH_{13} (Matschei T. et al., 2007).

Arcilla caolinítica calcinada / CP

El aumento en la resistencia a la compresión de las mezclas realizadas con CP y MK se atribuye a la reacción puzolánica entre el MK y el CH producido durante la hidratación del

CP, mediante la cual se forman las fases CAH y CASH (Morsy M.S. y Shebl S.S., 2007). El desarrollo de las fases hidratadas en el sistema MK/CP es diferente al del sistema MK/CH; la fase C_2ASH_8 se detecta entre los 3 y 7 días de edad y la cantidad obtenida de la misma depende de la cantidad de MK disponible en la mezcla, esta fase se forma a mayores edades en el sistema MK/CH; la fase C_4AH_{13} no se detecta si el porcentaje de MK es inferior al 20% y cuando se forma lo hace a edades entre 180 y 360 días (Frías M. y Cabrera J., 2001), siendo además de menor cristalinidad que C_2ASH_8 .

Cuando el CP contiene una mínima proporción de filler calcáreo (\underline{CC}) este reacciona con el A, que se solubiliza del MK, según la ec. 5.6, formando monocarboaluminatocálcico ($C_3A.CC.H_{12}$, MC) (Antoni M. et al., 2012). Luego el MC reacciona con la fase C_4AH_{13} ($C_3A.CH.H_{12}$) formando hemicarboaluminatocálcico ($C_3A.CH_{0,5}CC_{0,5}.H_{12}$, HC) según la ec. 5.7, fase más estable que el C_4AH_{13} (Matschei T. et al., 2007).



5.2. Hidratación de las mezclas de cemento y arcillas caoliníticas calcinadas

5.2.1. Factores que influyen en las fases formadas

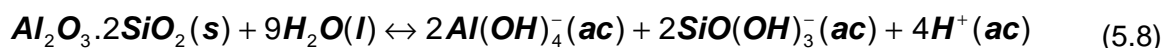
La composición del cemento, la cantidad de MK en la arcilla calcinada, la interacción con la solución, el tiempo de reacción y la temperatura, determinan cuáles son las fases hidratadas que se forman. Asumiendo que el mecanismo predominante de la hidratación es en solución, las fases hidratadas pueden precipitar sólo si las soluciones se encuentran sobresaturadas en dicho componente. Los valores de las constantes de producto de solubilidad (Kps), correspondientes al equilibrio de solubilidad de cada fase hidratada, son determinadas a partir de datos termodinámicos y permiten analizar las condiciones en que se forma cada fase y cuales fases prevalecen según el estado del sistema. Cuando se realiza el análisis considerando el valor de las constantes Kps, se asumen condiciones de equilibrio, sin embargo la velocidad con que se alcanzan estos equilibrios (cinética) está influenciada por la concentración de los iones en solución, por lo que este aspecto también debe considerarse (Lothenbach B., 2010). En la Tabla 5.1 se presentan las ecuaciones de equilibrio de solubilidad de las posibles fases hidratadas a formarse durante la hidratación de mezclas de CP con MK, y los valores de las Kps correspondientes. Cuanto menor es el valor de Kps, menos soluble es la fase analizada y por lo tanto más estable.

Tabla 5.1. Ecuaciones de equilibrio de solubilidad de fases hidratadas y valores de Kps*.

Fases hidratadas	Kps	Ecuación de equilibrio de solubilidad
Ettringita, Ett (AFt)	$10^{-44,90}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{OH}^-(\text{ac}) + 26\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Monosulfoaluminato cálcico, MS(AFm)	$10^{-29,26}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{OH}^-(\text{ac}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Monocarboaluminato cálcico, MC (AFm)	$10^{-31,47}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + 4\text{OH}^-(\text{ac}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Tobermorita, CSH	$10^{-8,00}$	$(\text{CaO})_{0,8333}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1,3333}(\text{s}) + 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow 0,8333\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{SiO}(\text{OH})_3^-(\text{ac}) + 0,6667\text{OH}^-(\text{ac})$
C_4AH_{13} (AFm)	$25,40$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + 6\text{OH}^-(\text{ac}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Hemicarboaluminato cálcico, HC (AFm)	$10^{-29,75}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{13} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + 0,5\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + 5\text{OH}^-(\text{ac}) + 5,5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Strätlingita, Str (AFm)	$10^{-19,70}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac}) + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

*Lothenbach B., 2010.

La metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) presente en las arcillas caoliníticas calcinadas aporta sílice y alúmina reactiva (ec. 5.8), las cuales están involucradas en la formación de las fases hidratadas, ya que forman parte de los productos correspondientes a las ecuaciones de equilibrio de solubilidad de las fases sólidas hidratadas.



La cantidad de MK presente en las muestras, así como también la cantidad de CH disponible, serán factores a considerar en el análisis de las fases formadas durante la hidratación de las mezclas de cemento con arcilla caolinítica calcinada.

5.2.2. Determinación de las fases formadas en la hidratación de morteros

Los compuestos producidos durante la hidratación de las mezclas de las diferentes arcillas caoliníticas calcinadas (MK1-MK5) con el CP, fueron determinados mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) a las edades de 7, 28 y 90 días. Para esto, luego de medir la resistencia a la compresión de los morteros realizados con 30% de reemplazo de arcillas

caoliníticas calcinadas (4.1.5.), se removió la arena presente en los mismos y se les realizó DRX. Se determinó además el contenido de agua combinada químicamente: agua no evaporable. El agua evaporable es la que se pierde cuando la muestra hidratada se seca a una temperatura de 105 °C, y el agua combinada químicamente (no evaporable) es la que se pierde cuando se calcina a 1000 °C. El agua evaporable también contiene parte de agua estructural (agua combinada), correspondiente al sulfoaluminato y al aluminato hexagonal hidratado, se considera entonces que en el agua no evaporable se encuentra casi toda el agua químicamente combinada (Bonavetti V., 1998).

La utilización de DRX para el seguimiento de las fases hidratadas tiene limitaciones debido a que algunos compuestos son de baja cristalinidad (CSH, C_4AH_{13}) y para muchas fases los picos asignados se superponen (C_4AH_x) (Taylor H.F.W., 1967; Frías M. y Cabrera J., 2001). Los resultados obtenidos en los análisis DRX se presentan mediante tablas en las cuáles se analiza para cada fase determinada, la intensidad de los picos asignados, mediante una escala representativa en la cual +++ corresponde a los picos de mayor intensidad, ++ mediana, + baja, ? dudosa y – cuando la fase no fue identificada.

Morteros realizados con CP

En la Tabla 5.2 se presentan las fases cristalinas identificadas mediante DRX en los morteros CP. Se puede apreciar la formación de ettringita en la primera etapa de hidratación, y la permanencia de esta fase hasta los 90 días, aunque se forma algo de MS, lo que indica que la cantidad de sulfato disponible es suficiente. Luego la alúmina disponible forma C_4AH_{13} , en lugar de más MS, a pesar de ser menos estable (Tabla 5.1), debido a que el sulfato participa en la formación de ettringita, cuyo sólido es mucho más estable (menor Kps, Tabla 5.1), y la fase AFm C_4AH_{13} al estar presente el carbonato (filler calcáreo) forma HC, fase estable (Tabla 5.1). Al no formarse cantidades considerables de MS, este no se transforma en monocarboaluminato, aunque hay disponible carbonato por la presencia de filler calcáreo y el MC es un compuesto más estable termodinámicamente (menor Kps). La intensidad de los picos asignados al C_2S sin reaccionar va disminuyendo con la edad de hidratación, esta fase correspondiente al cemento sin hidratar fue identificada junto a C_4AF , siendo C_2S la que posee una menor velocidad de reacción (Taylor H.F.W., 1967). En todas las edades se identificó abundante CH, producto de la hidratación del CP, mientras que el CSH no es identificado debido a su baja cristalinidad.

Tabla 5.2. Fases identificadas en los morteros realizados con CP: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita (C ₆ AS ₃ H ₃₂)	MS (C ₄ ASH ₁₂)	MC (C ₄ ACH ₁₁)	C ₂ S	Hidróxido de calcio (CH)	C ₄ AH ₁₃ ó HC	Strätlingita (C ₂ ASH ₈)
7 días	+	-	-	+++	+++	+	-
28 días	+++	+	-	++	+++	+	-
90 días	+++	+	-	+	+++	-	-

Morteros realizados con 30% MK1

Las fases cristalinas formadas durante la hidratación de morteros realizados con un 30% de reemplazo de CP por MK1 se informan en la Tabla 5.3. Al igual que en los morteros CP, la ettringita permanece hasta los 90 días de edad, pero en este caso se forma mayor cantidad de MS y a los 90 días MC, debido al carbonato incorporado como filler calcáreo, a la mayor disponibilidad de alúmina reactiva (la generada por la hidratación del CP y la disponible por el elevado porcentaje de MK presente en MK1, ec. 5.8) y a la mayor estabilidad del MC respecto al MS (Tabla 5.1). El CH producido por la hidratación del CP es consumido en la reacción puzolánica generando C₄AH₁₃ en la primeras edades que se combina con el carbonato del filler calcáreo formando HC (ec. 5.3, 5.6 y 5.7) y strätlingita a mayores edades cuando la cantidad de CH disponible es menor (ec. 5.5). La fase C₄AH₁₃/HC está presente, aunque la intensidad de los picos asignados es menor a mayores edades, a pesar de la menor cantidad de CH, ya que es más estable que la strätlingita (Tabla 5.1); por esto también a mayores edades se forma MC, ya que el carbonato que se combinaba con la fase C₄AH₁₃ está disponible.

Tabla 5.3. Fases identificadas en los morteros realizados con 30% MK1: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita (C ₆ AS ₃ H ₃₂)	MS (C ₄ ASH ₁₂)	MC (C ₄ ACH ₁₁)	C ₂ S	Hidróxido de calcio (CH)	C ₄ AH ₁₃ ó HC	Strätlingita (C ₂ ASH ₈)
7 días	+	?	-	++	+++	+++	-
28 días	++	+	-	+	+	++	?
90 días	+++	++	+	+	?	+	+++

Morteros realizados con 30% MK2

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos en el análisis DRX realizado a los morteros con 30% MK2. Los picos asignados al CH son menos intensos respecto a los obtenidos en los morteros realizados con MK1, esto se debe a la mayor velocidad de la reacción puzolánica entre el CH y el MK presente en MK2 (cap. 4). A los 7 días, la cantidad de C_4AH_{13}/HC formada es superior debido a la mayor disponibilidad de CH y luego aumenta la cantidad de strätlingita. La ettringita permanece hasta los 90 días como en los morteros analizados anteriormente, pero no se detecta la formación del MC debido a que la cantidad obtenida de MS fue menor, posiblemente porque la alúmina reactiva disponible fue consumida en las reacciones puzolánicas.

Tabla 5.4. Fases identificadas en los morteros realizados con 30% MK2: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita ($C_6AS_3H_{32}$)	MS (C_4ASH_{12})	MC (C_4ACH_{11})	C_2S	Hidróxido de calcio (CH)	C_4AH_{13} HC	Strätlingita (C_2ASH_8)
7 días	++	?	-	++	++	+++	-
28 días	+++	++	-	+	+	++	++
90 días	++	-	-	+	?	-	+

Morteros realizados con 30% MK3

La intensidad de los picos asignados al CH disminuye con la edad de reacción (Tabla 5.5), en menor proporción que en el caso de los morteros MK2 (Tabla 5.4), luego al no ser tan rápida la reacción puzolánica se identifican las fases MS y MC a los 90 días, aunque en menor medida que en los morteros realizados con MK1 (Tabla 5.3), siendo menor también la intensidad de los picos asignados a la ettringita. Las fases formadas en la reacción puzolánica son más cristalinas que las obtenidas en los morteros con MK2.

Tabla 5.5. Fases identificadas en los morteros realizados con 30% MK3: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita (C ₆ AS ₃ H ₃₂)	MS (C ₄ ASH ₁₂)	MC (C ₄ ACH ₁₁)	C ₂ S	Hidróxido de calcio (CH)	C ₄ AH ₁₃ ó HC	Strätlingita (C ₂ ASH ₈)
7 días	++	-	-	++	+++	+++	-
28 días	++	+	+	+	++	+++	+
90 días	++	+	+	+	?	++	+++

Morteros realizados con 30% MK4

Del análisis DRX del mortero MK4 (Tabla 5.6), se desprende una disminución en la intensidad de los picos asignados al CH a medida que avanza la hidratación, menor que la reportada para el mortero MK2 y similar a MK3. El contenido de ettringita, MS y MC también es comparable a MK3. La cantidad de strätlingita es inferior a MK3 y MK1; mientras es similar a MK2, sin embargo en MK2 hay un elevado consumo de CH por lo cual la reacción puzolánica fue mayor y al ser obtenida MK2 de K2, arcilla con Caolinita desordenada (Tabla 3.5), es posible que las fases obtenidas sean de baja cristalinidad y por esta razón no puedan determinarse por DRX.

Tabla 5.6. Fases identificadas en los morteros realizados con 30% MK4: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita (C ₆ AS ₃ H ₃₂)	MS (C ₄ ASH ₁₂)	MC (C ₄ ACH ₁₁)	C ₂ S	Hidróxido de calcio (CH)	C ₄ AH ₁₃ ó HC	Strätlingita (C ₂ ASH ₈)
7 días	+	-	-	+	+++	+++	-
28 días	++	+	+	+	++	++	++
90 días	++	++	+	+	?	+	+

Morteros realizados con 30% MK5

MK5 posee la menor cantidad de MK, por lo que aporta menor cantidad de sílice y alúmina reactiva, causando una menor disminución en la intensidad de los picos asignados al CH y su presencia a 90 días (Tabla 5.7). Por esto la fase formada en la reacción puzolánica es

C_4AH_{13}/HC (ec. 5.3, 5.6 y 5.7) y no stratlingita, ya que hay suficiente CH disponible para la cantidad de alúmina reactiva presente. Se forma menor cantidad de ettringita y se favorece la formación de monosulfoaluminato que se transforma monocarboaluminato más estable (menor Kps, Tabla 5.1).

Tabla 5.7. Fases identificadas en los morteros realizados con 30% MK5: escala relativa de intensidad.

Edad	Ettringita ($C_6AS_3H_{32}$)	Monosulfo aluminato (C_4ASH_{12})	Monocarbo aluminato (C_4ACH_{11})	C_2S	Hidróxido de calcio (CH)	C_4AH_{13} ó HC	Strätlingita (C_2ASH_8)
7 días	++	-	++	++	+++	++	-
28 días	++	-	-	+	+++	+++	-
90 días	++	-	+++		++	+	-

5.2.3. Agua no evaporable

En la Tabla 5.8 se presentan los resultados del agua no evaporable en forma porcentual, dicha cantidad depende de las fases hidratadas formadas y del número de moléculas de aguas presentes en las mismas. Cuando avanza la hidratación del cemento, es mayor la cantidad de fases hidratadas formadas por la hidratación del mismo, y en el caso de estar mezclado con arcillas caoliníticas calcinadas, aumenta también la cantidad de fases por la reacción puzolánica, pese a la dilución del CP. Los valores de agua no evaporable de los morteros realizados con CP fueron menores a los correspondientes a las mezclas de arcillas caoliníticas calcinadas a los 7 y 28 días, y a los 90 días el único mortero que presento un porcentaje de agua no evaporable menor al CP fue el mortero MK5.

El aumento del porcentaje de agua no evaporable en los morteros realizados con MK puede atribuirse en gran medida a la formación de compuestos de la forma $C_3A.CH.H_x$, con un valor de x entre 12 y 19, que aportan cantidades sustanciales de agua, pero son compuestos que no contribuyen significativamente a la resistencia. Los valores de agua no evaporable deben ser interpretados con cautela en morteros elaborados con MK, no siendo un indicador directo del avance de la hidratación como en el caso de los morteros realizados con CP.

Tabla 5.8. Porcentaje de agua no evaporable en morteros a los 7, 28 y 90 días de edad.

Edad, días	CP	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5
7	11,0	13,1	12,0	13,5	11,4	12,3
28	13,9	14,7	14,2	14,2	14,3	14,0
90	16,7	17,4	18,0	17,9	17,0	15,8

5.3. Análisis de las fases formadas durante la hidratación de morteros

Del análisis de la hidratación del CP utilizado se desprende que la cantidad de sulfato y aluminio disponible es suficiente por lo que la fase ettringita permanece hasta la edad de 90 días. Según el grado de hidratación, se produce CH como consecuencia de la hidratación de las fases C_3S y C_2S , corroborando la reacción más lenta de la fase C_2S (Tabla 5.2). Como producto de la hidratación de las fases del cemento que contienen aluminio, se obtiene C_4AH_{13} , menos estable que el MS, pero como éste no es tan estable como la ettringita, el sulfato disponible forma esta última fase y el aluminio en lugar de formar MS (AFm), forma otra fase AFm: C_4AH_{13} (Tablas 5.1 y 5.2) que se estabiliza con el carbonato del filler calcáreo formando HC.

En los morteros realizados con un 30% de arcillas caolínicas calcinadas MK1-MK5, se determinaron las fases AFm C_4AH_{13} que se estabiliza formando HC y strätlingita, siendo más intensos los picos asignados a la fase C_4AH_{13}/HC en los primeros días y luego aumenta la de los picos asignados a la strätlingita y disminuye la de los correspondientes a C_4AH_{13}/HC , sin desaparecer por su mayor estabilidad (Tablas 5.1, 5.3 a 5.7). Se aprecia también una disminución en la intensidad de los picos asignados al CH, siendo éste un reactivo de las reacciones que generan dichas fases (Tablas 5.3 a 5.7).

Los morteros realizados con MK1, MK3 y MK4, desarrollaron valores similares de resistencia a la compresión a los 28 y 90 días (Tabla 4.2), del análisis de las fases hidratadas formadas se desprende que el consumo de CH con el transcurso de la hidratación es comparable; al igual que la formación y descenso de la intensidad de los picos asignados a la fase C_4AH_{13}/HC . La intensidad de los picos asignados a la strätlingita a los 90 días, es elevada en los morteros con MK1 y MK3, mientras que en los que contienen MK4 es baja, siendo de los tres el que tiene la menor resistencia a la compresión (Tablas 4.2, 5.3, 5.5, 5.6). La intensidad de los picos asignados a la fase ettringita es mayor en los morteros con MK1, con

mayor contenido de MK (Tabla 3.6), por lo que el aluminio solubilizado disponible (ec. 5.6) alcanza para participar en las reacciones puzolánicas y para formar ettringita (ec. 5.3 a 5.5, Tabla 5.1). En los morteros con MK3 y MK4, la intensidad de los picos asignados a la ettringita es menor, respecto a la determinada en los morteros con CP; los morteros elaborados con MK2 (elevado contenido de MK, aunque inferior a MK1, Tabla 3.6), poseen una intensidad intermedia.

La mayor resistencia a la compresión (Tabla 4.2) fue obtenida en los morteros realizados con MK2 (elevado contenido de MK muy reactiva, Tabla 3.6, cap. 4), notando en el análisis DRX de los mismos el mayor consumo de CH (Tabla 5.4), siendo esto consistente con los demás análisis de puzolanidad realizados a esta muestra (cap. 4). La intensidad de los picos asignados a la strätlingita es menor en los morteros realizados con MK2 (Tabla 5.4). Esto puede deberse a que, al ser una muestra más reactiva, consumió mayor cantidad de CH y formó más C_4AH_{13}/HC , fase más estable y con baja cristalinidad (Frías M. y Cabrera J., 2001), por lo que no se detecta por DRX su mayor cantidad, siendo esta fase la que aporta más a la resistencia (Ambroise J. et al., 1985).

Los morteros realizados con MK5 (bajo contenido de MK poco reactiva, Tabla 3.6, cap. 4), son los que menor resistencia a la compresión desarrollaron, debido a una menor reacción puzolánica, lo que se corrobora con un menor consumo de CH (Tablas 4.2 y 5.7).

En la Figura 5.1 se representa la composición de las distintas fases involucradas en el proceso de hidratación mediante un diagrama triangular, considerando para cada fase el porcentaje en peso de los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 y CaO. En primer lugar se ubica el punto correspondiente a la composición del CP utilizado, con un contenido de Al_2O_3 considerable. En el eje $SiO_2 - Al_2O_3$ se ubican las composiciones de las 5 arcillas caoliníticas calcinadas utilizadas: MK1-MK5, calculadas a partir del análisis químico (Tabla 3.1). En dichas composiciones, los óxidos mencionados pueden estar formando parte del MK o de las impurezas: Cuarzo, Illita. Por esta razón en el mismo eje se indica MK, para poder discriminar la cantidad de estos óxidos que forman parte de la fase reactiva. En el extremo 100% CaO se ubica el CH, luego se traza la línea de unión entre el CH y el MK, la cual representa los reactivos correspondientes a las reacciones puzolánicas (ec. 5.3 a 5.5). En la misma se ubican los puntos mezcla para cada mortero (CH + MK en MKx), en el cálculo de la composición de dichos puntos se considera el 30% de reemplazo de CP por MKx, la cantidad de MK en MKx (Tabla 3.6) y la cantidad de CH producida si el CP contenido en la muestra se hidrata en un 100%. Luego en la línea de unión se puede observar que mezclas son más ricas en Al_2O_3 y en SiO_2 reactivos, y cuáles contienen mayor cantidad de CH. Cabe

aclarar que la cantidad de Al_2O_3 y SiO_2 reactivos no es la única variable a considerar, ya que en el capítulo 4 se demostró que además de la cantidad de MK es importante la reactividad del mismo, o sea la velocidad de reacción.

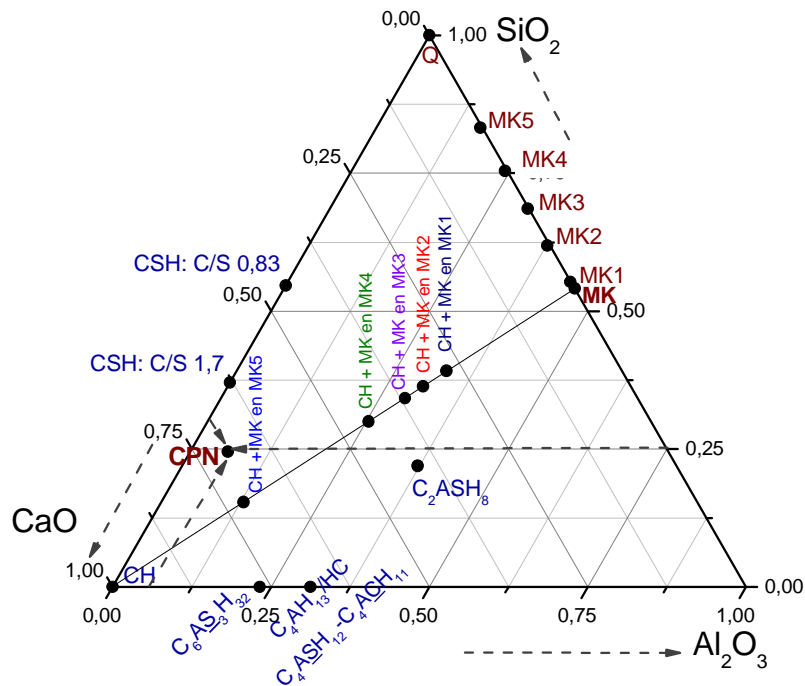


Figura 5.1. Diagrama triangular utilizado para el análisis de fases hidratadas.

La cantidad de sulfato es suficiente para formar ettringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), sin embargo cuando se añade alúmina reactiva se puede formar MS ($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$) o MC ($\text{C}_4\text{ACH}_{11}$), en los cuales la relación alúmina/sulfato o alúmina/carbonato es mayor. Estas fases poseen mayor cantidad de alúmina que la ettringita (Figura 5.1) y se presentan en casi todas las mezclas MKx/CP y no en el CP, por lo que se puede inferir la alúmina reactiva extra, es aportada por la arcilla calcinada. En la única muestra que no se presentan estas fases es en MK2/CP, muestra más reactiva, por lo que la cantidad de alúmina y sílice reactivas presentes forman en primer lugar las fases correspondientes a las reacciones puzolánicas ($\text{C}_4\text{AH}_{13}/\text{HC}$ y C_2ASH_8).

Para todas las mezclas MKx+CH, la fase con menor cantidad de alúmina y más estable ($\text{C}_4\text{AH}_{13}/\text{HC}$, Figura 5.1) se forma en las primeras edades de reacción cuando la cantidad de CH disponible es mayor (ec. 5.3, 5.6 y 5.7) y luego se forma la fase con mayor cantidad de alúmina (strätlingita: C_2ASH_8 , Figura 5.1), cuando la cantidad de CH es menor (ec. 5.5). Esta fase no se aprecia en la mezcla CH+MK5, ya que posee menor cantidad de alúmina; se encuentra en menor cantidad en la mezcla CH+MK4 con un porcentaje mayor de alúmina, pero no elevado; y se detecta en la misma cantidad en la mezcla CH+MK2, a pesar de tener elevado contenido de alúmina, pero como posee la MK más reactiva, reacciona a mayor velocidad formando las fases correspondientes a la mayor disponibilidad de CH.

5.4. Conclusiones parciales

Del análisis de las fases formadas durante la hidratación de morteros realizados con mezclas de cemento y arcillas caoliníticas calcinadas, se puede concluir que la cantidad y el tipo de fases obtenidas durante la hidratación dependen de la cantidad de metacaolinita presente en las arcillas calcinadas y la reactividad de la misma. Para todas las muestras se obtuvo como primera fase procedente de la reacción puzolánica C_4AH_{13}/HC , luego se determinó a mayores edades la fase AFm strätlingita, en mayor cantidad cuando la muestra contenía elevados porcentajes de metacaolinita de baja reactividad, o un porcentaje medio y de mayor reactividad; siendo menor la cantidad de strätlingita cuando el contenido de metacaolinita es elevado y ésta es muy reactiva, y no se encontró esta fase cuando el contenido de metacaolinita es bajo. Estos resultados se vinculan con la resistencia a la compresión desarrollada por morteros, obteniendo la mayor resistencia cuando el contenido de strätlingita es moderado, siguiendo en valores de resistencia a la compresión aquellos morteros con un elevado contenido de strätlingita y finalmente los menores valores fueron registrados en morteros en los cuales esta fase no fue identificada debido a una pobre reacción puzolánica. Los valores de agua no evaporable deben ser interpretados con cautela en el sistema PC+MK, ya que ellos incluyen las contribuciones de los diferentes productos derivados de las varias reacciones posibles.

Considerando las limitaciones del análisis por DRX, en adelante se analizarán las fases formadas utilizando como técnica complementaria DTA, resultando interesante analizar las fases formadas durante la hidratación de MK1 y MK2, ambas con elevado contenido de metacaolinita y diferencias en la reactividad de la misma, e incluir en dicho análisis la influencia del porcentaje de incorporación de cada una de ellas en pastas (formulación). Previamente se determinará en cada caso, el tratamiento térmico óptimo que asegure la máxima reactividad en cada muestra, como se estableció en el capítulo 4. Luego en forma complementaria, se realizará un estudio cinético para comprobar la diferencia en la reactividad de ambas muestras: MK1 y MK2.

6 - OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

6.1. Introducción

Considerando las 5 arcillas caoliníticas seleccionadas (K1-K5), con diferente origen geológico, contenido de Caolinita y grado de orden / desorden estructural de la misma, se determinó en los capítulos 4 y 5, el interés de analizar la influencia del tratamiento térmico en la actividad puzolánica de K1 y K2: ambas muestras con un contenido de Caolinita elevado, diferente grado de orden / desorden estructural (Tabla 6.1) y reactividad puzolánica.

Tabla 6.1. Características de arcillas caoliníticas K1 y K2.

	K1	K2
Origen geológico (cap. 3.1.2.)	Depósito primario	Depósito sedimentario
Contenido de Caolinita (Tabla 3.2)	93,6	75,0
Impurezas (Figura 3.2)	Cuarzo, Anatasa	Cuarzo, Illita, Anatasa
Estructura Caolinita (Tabla 3.5)	Ordenada	Desordenada

En la Figura 6.1 se muestran los resultados del análisis DTA para ambas arcillas, en el mismo se identifican la temperatura correspondiente a la deshidroxilación y a la formación de fase amorfa metacaolinita (proceso endotérmico, ec. 3.1); y la temperatura de recristalización en fase espinela premullita (proceso exotérmico, ec. 3.2). Se aprecia que para la muestra con Caolinita ordenada (K1) la formación de fase amorfa se produce a mayor temperatura y la recristalización a menor temperatura, respecto a la muestra K2 que posee Caolinita desordenada.

6.2. Tratamiento térmico

6.2.1. Variables

Los diferentes tratamientos térmicos se realizan con el fin de determinar la influencia de las variables temperatura de calcinación (T) y tiempo de residencia a esta temperatura (t_{res}), en la actividad puzolánica de las arcillas K1 y K2. Utilizando los resultados del análisis DTA se determinaron las condiciones de temperatura a estudiar (T), definiendo como temperatura mínima aquella que asegurara el final de la deshidroxilación (700 °C), y como temperatura máxima un valor menor a la temperatura de recristalización (800 °C) (Figura 6.1). Otra

variable involucrada en el tratamiento térmico es el tiempo de residencia a cada temperatura (t_{res}), se utilizó un valor mínimo de 10 minutos y un máximo de 30 minutos. Para analizar la influencia de ambas variables en la actividad puzolánica, se empleó un diseño factorial 2^2 , con un punto central de comprobación ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{res} = 20\text{ min}$, quintuplicado) (Figura 6.2). Las observaciones centrales sirven para estimar el error experimental y permiten probar la adecuación del modelo cuando se utiliza la técnica de superficie de respuesta. Luego del tratamiento térmico, las muestras fueron molidas en un molino tipo mortero (Fritsch Pulverisette 2), entregando para cada tipo de arcilla caolinítica igual cantidad de energía, de manera tal que el 80% tuviera un tamaño de partícula menor a $45\text{ }\mu\text{m}$ (Tamiz N° 325).

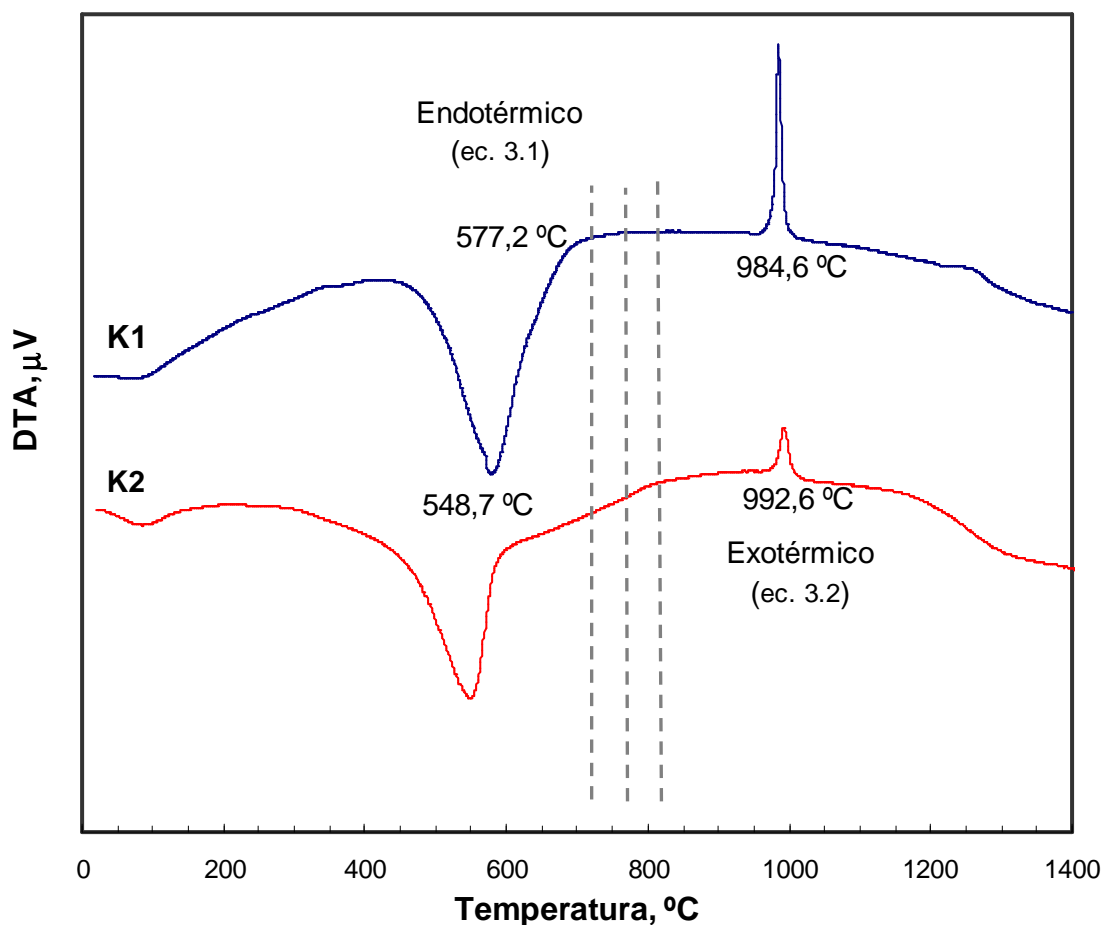


Figura 6.1. DTA arcillas caoliníticas K1 y K2.

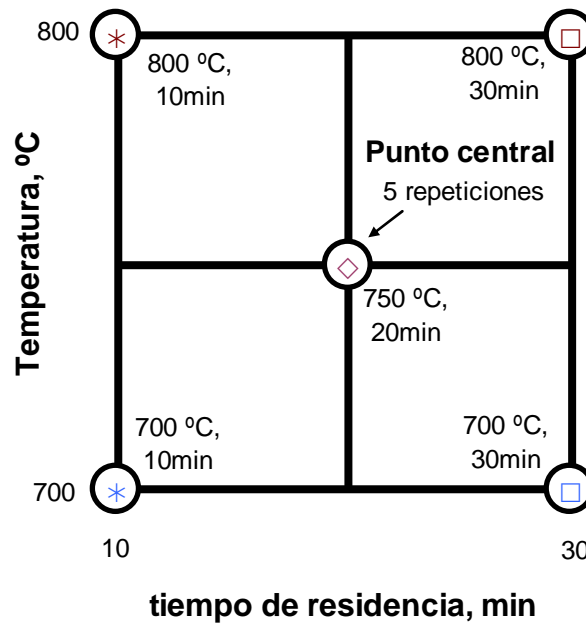


Figura 6.2. Tratamiento térmico: diseño de experimento.

6.2.2. Análisis estadístico

La metodología de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable de interés. En este caso, dicha variable es la actividad puzolánica (y), que será medida utilizando el ensayo de conductividad eléctrica (cap. 4.1.3.), por lo que se la denominará **CE**.

Al decir que el valor de respuesta de la variable **CE** depende de las variables T y t_{res} , indica que existe una función matemática que se puede representar con una ecuación polinomial. El éxito de una investigación, cuando se utiliza la metodología de superficie de respuesta, depende de que la respuesta se pueda ajustar a un polinomio de primer o segundo grado. En este caso, para la variable de respuesta y analizada (**CE**), la función de respuesta se pudo ajustar al polinomio correspondiente a la ec. 6.1.

$$y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 t_{res} + \beta_3 T^2 + \beta_4 T t_{res} + \varepsilon \quad (6.1)$$

El valor de los coeficientes β_i se obtuvo utilizando el soft StatAdvisor. Se realizó también el análisis ANOVA obteniendo F_0 y **p-valor** para cada efecto (T , t_{res} , T^2 , $T t_{res}$), permitiendo analizar la influencia de cada uno de ellos en la respuesta y su valor estadístico (cap. 4.3.).

Otro parámetro estadístico obtenido fue el coeficiente R^2 ajustado por grados de libertad (ec. 4.3).

Por lo antes expuesto, los resultados obtenidos para la variable de respuesta **CE**, se analizan con la metodología de superficie de respuesta: forma de la superficie obtenida, valores de los coeficientes β_i y los parámetros estadísticos correspondientes. Se trabajó con las variables en forma escalar, correspondiendo a $T = 700, 750$ y 800 °C, los valores -1, 0 y 1; y para $t_{res} = 10, 20$ y 30 min, los valores -1, 0 y 1. La utilización de las variables en forma escalar permite analizar los efectos de cada una mediante los coeficientes β_i , sin que influyan las diferencias en el orden de los valores de las mismas. Con el objetivo de visualizar mejor la forma de la superficie de respuesta, se grafican también en cada caso los contornos de dicha superficie: gráfica de contornos. En dicha gráfica se trazan líneas de isorespuesta en el plano T, t_{res} . Cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta, o sea un valor de y .

6.3. Caracterización de muestras calcinadas

6.3.1. Métodos de caracterización

Con el porcentaje en masa de agua eliminado en los diferentes tratamientos térmicos se calculó el porcentaje de deshidroxilación (**%DH**), según ec. 6.2.

$$\%DH = \frac{MA}{MA_{100\%DH}} \times 100 \quad (6.2)$$

Donde **MA** es la masa de agua eliminada debido al tratamiento térmico realizado (T, t_{res}) y **MA_{100%DH}** es la cantidad de agua que se hubiera eliminado si toda la Caolinita presente en la muestra se transforma en metacaolinita.

La caracterización física se realizó determinando la superficie específica Blaine según el método de la norma IRAM 1623 y los cambios estructurales debido al tratamiento térmico, fueron analizados mediante FTIR (cap. 3.1.3.).

6.3.2. Resultados de la caracterización de las muestras calcinadas

Los valores obtenidos para porcentaje de deshidroxilación y superficie específica Blaine (SE_B) de las muestras MK1 y MK2 con los diferentes tratamientos térmicos, se presentan en la Tabla 6.2. El **%DH** obtenido en todos los casos fue mayor al 94%, pudiendo considerar que para todos los tratamientos térmicos, el H₂O presente en la Caolinita, fue eliminada casi en su totalidad. Los valores de SE_B son del mismo orden para cada tipo de arcilla calcinada (MK1 ≈ 900 m²/kg y MK2 ≈ 1200 m²/kg), siendo mayores en el caso de MK2. La SE_B no se

considerará como variable, ya que cuando se analiza utilizando el modelo matemático obtenido en la ec. 4.1 y los parámetros de la Tabla 4.4, al variar la SE_B para MK1 de 776 m^2/kg (menor valor) a 997 m^2/kg (mayor valor), a los 28 días el IAP varía en 0,01 (0,96 a 0,97); y en el caso de MK2 cuando varía de 1025 a 1365 m^2/kg , el IAP varía en 0,02 (1,21 a 1,23) a los 28 días, encontrándose estos valores dentro del error experimental al determinar el IAP.

Tabla 6.2. Porcentaje de deshidroxilación (%DH), superficie específica Blaine (SE_B)

Muestras calcinadas	T, °C / tres, min	700/10	700/30	750/20	800/10	800/30
MK1	%DH	94	96	99	99	100
	SE_B , m^2/kg	969	997	776	927	784
MK2	%DH	96	100	100	100	100
	SE_B , m^2/kg	1303	1067	1365	1025	1335

Para corroborar que el **%DH** se corresponde con la transformación de Caolinita a metacaolinita, se les realizó FTIR a las muestras calcinadas (Figuras 6.3 y 6.4).

En los mismos se observa la desaparición de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos característicos de la Caolinita y la formación de dos bandas características de fase amorfa: una a 1082 cm^{-1} , correspondiente a la sílice amorfa; y otra a 810 cm^{-1} , formada a partir de las bandas asociadas a las vibraciones Si-O-Al presentes en la Caolinita sin calcinar a 789 y 754 cm^{-1} (Figura 3.4). Lo anteriormente expuesto coincide con lo reportado por Chakchouk A. et al. (2009). Se aprecia que el área total de las bandas asignadas a fase amorfa en ambas muestras, es menor en el caso de MK1 y mayor para MK2, además para una temperatura de calcinación de 800 °C y tiempo de residencia de 30 minutos, se obtuvieron las bandas correspondientes a fases amorfas con menor área en MK1.

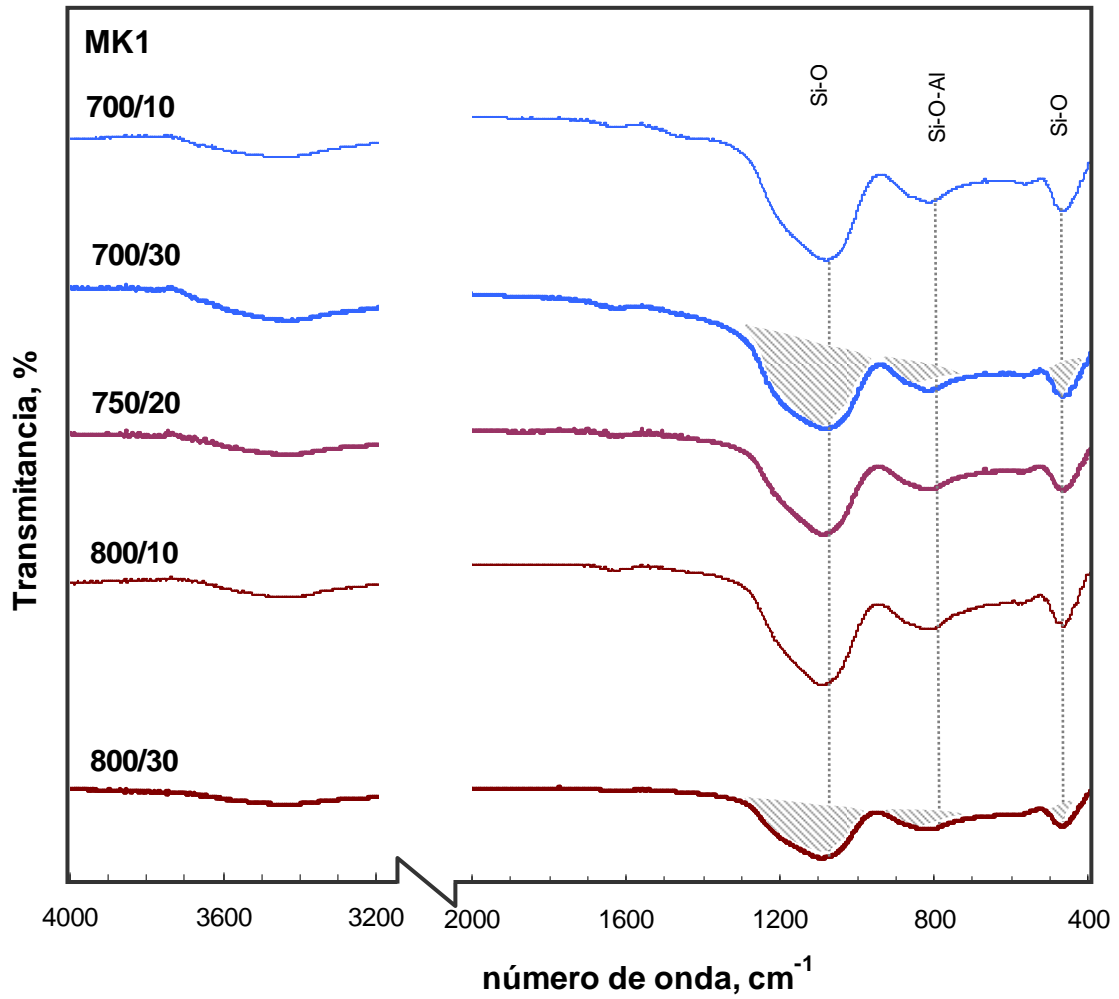


Figura 6.3. FTIR muestras calcinadas MK1.

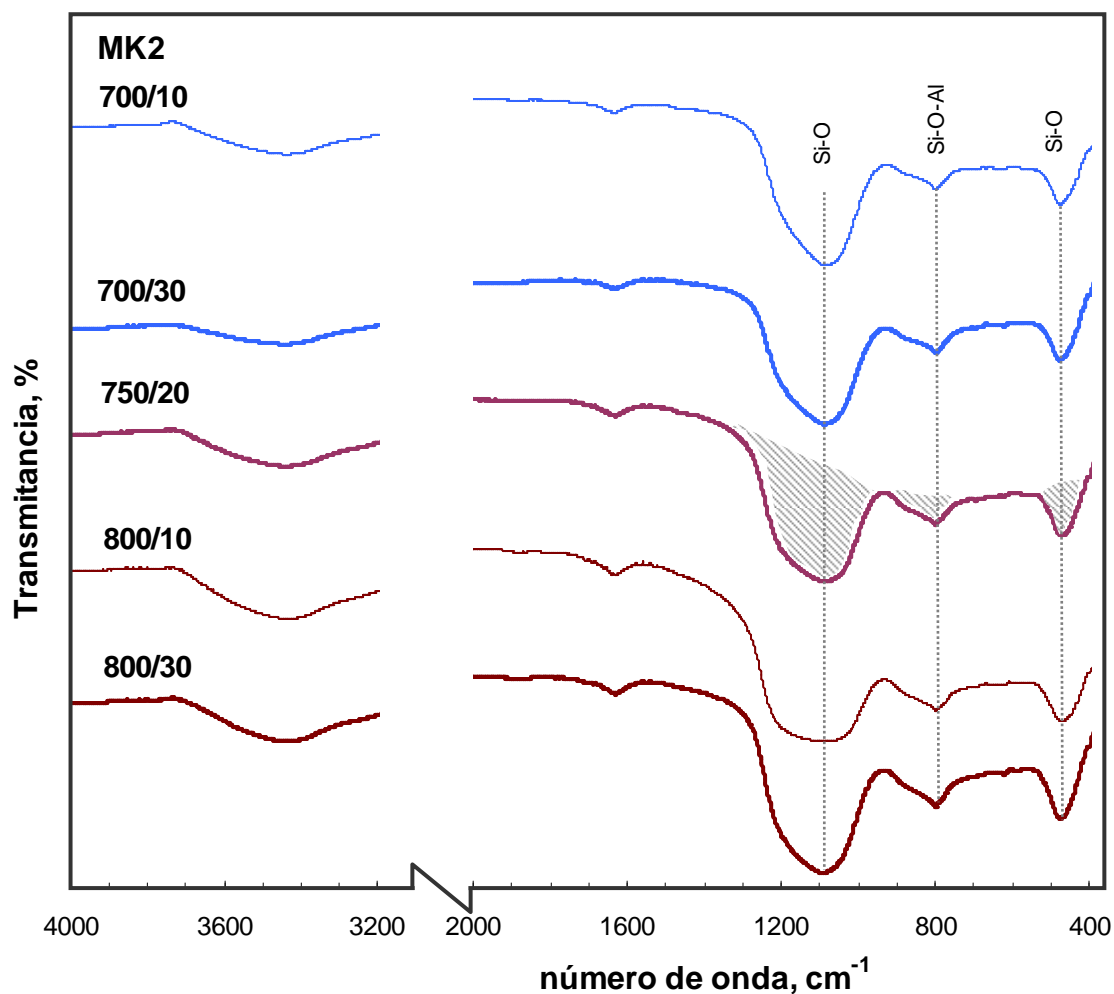


Figura 6.4. FTIR muestras calcinadas MK2.

6.4. Actividad puzolánica de las muestras calcinadas

6.4.1. Métodos

La actividad puzolánica de las muestras luego de los diferentes tratamientos térmicos, fue analizada por dos métodos: ensayo de conductividad eléctrica y ensayo de Frattini. El ensayo de conductividad eléctrica se realizó con el fin de estudiar la actividad en las primeras horas de reacción (4.1.3.), se trabajó a 40 °C y el Ca(OH)_2 disponible para la reacción fue el procedente de la solución de Ca(OH)_2 saturada. El ensayo de Frattini (4.1.4.) se realiza también a 40 °C, con mayor disponibilidad de Ca(OH)_2 obtenido de la hidratación del CP. Este ensayo fue realizado a los 2, 7 y 28 días.

6.4.2. Resultados del ensayo de conductividad eléctrica

En la Tabla 6.3 se reportan los valores de **CE** obtenidos a las 2 horas y a los 2 días de reacción, pudiéndose determinar que, independientemente del tratamiento térmico, MK2 es más reactiva que MK1. Esta diferencia entre ambas muestras es consistente con la mayor área de las bandas asignadas a fase amorfa en FTIR y a la mayor SE_B de la muestra MK2. Para todos los tratamientos térmicos realizados a MK2, se obtuvieron iguales valores de CE a los dos días: 0,26 mS. Considerando las características del ensayo, esto muestra que se ha consumido el $Ca(OH)_2$ disponible.

Tabla 6.3. Resultados ensayo de conductividad eléctrica.

Temperatura, °C	Tiempo, min	Temperatura escalar	Tiempo escalar	MK1	MK1	MK2	MK2
				2 horas CE, mS	2 días CE, mS	2 horas CE, mS	2 días CE, mS
700	10	-1	-1	2,78	1,46	0,48	0,26
700	30	-1	1	<u>2,48</u>	<u>1,11</u>	0,72	0,26
800	10	1	-1	2,76	1,33	0,80	0,26
800	30	1	1	3,14	1,86	0,62	0,26
750	20	0	0	2,88	1,47	0,47	0,26
750	20	0	0	2,87	1,46	0,45	0,26
750	20	0	0	2,87	1,45	0,45	0,26
750	20	0	0	2,87	1,47	0,42	0,26
750	20	0	0	2,85	1,45	0,43	0,26

En la Figura 6.5 se presentan las superficies de respuesta obtenidas para la **CE**, se puede observar que para MK1 tanto a las 2 horas como a los 2 días, el tratamiento térmico que produce una muestra más reactiva (menor **CE**), corresponde a una **T** de 700 °C y t_{res} de 30 min, mientras que para MK2, **T** de 750 °C y t_{res} no pareciera influir significativamente.

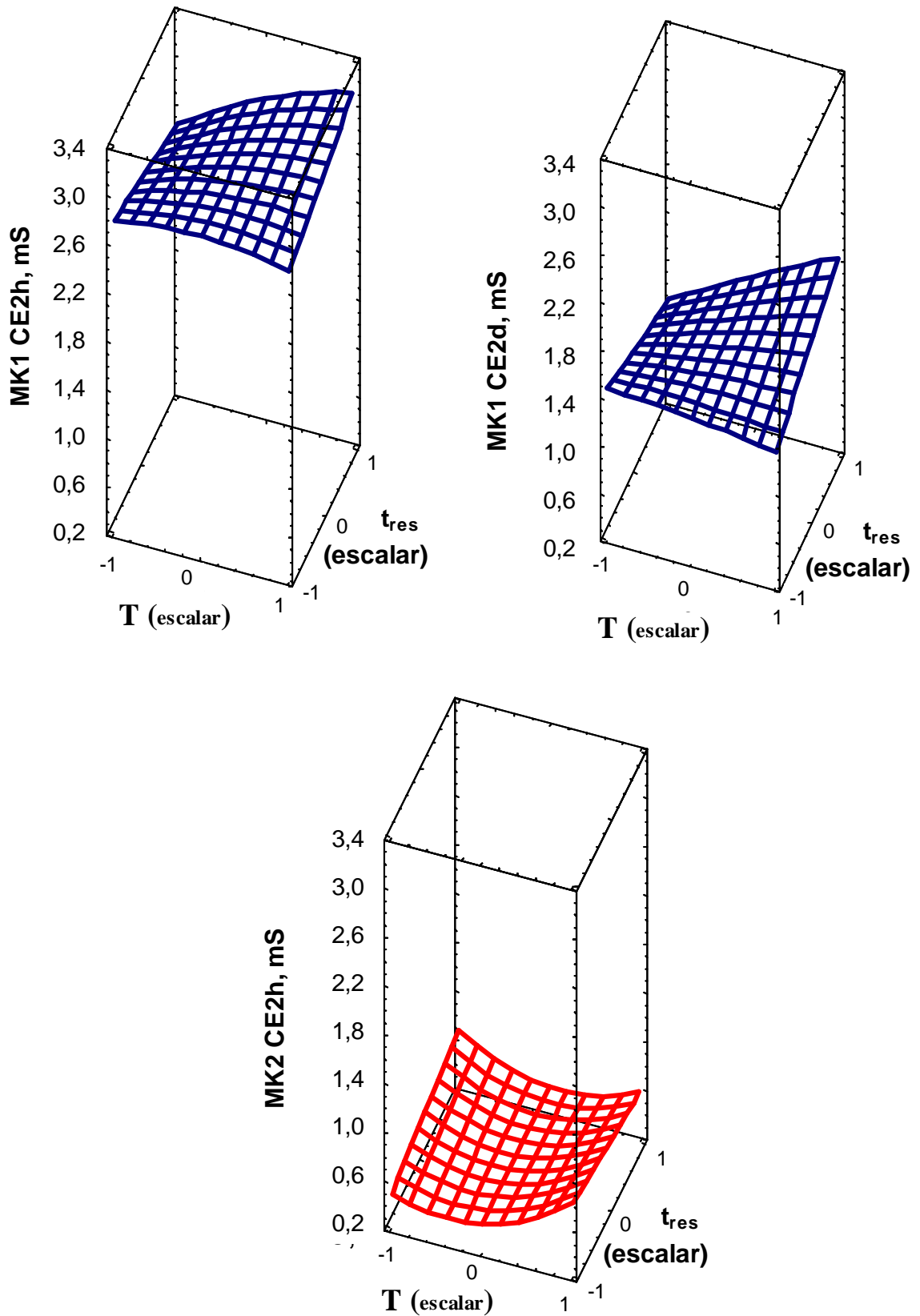


Figura 6.5. Superficies de respuesta del ensayo de conductividad eléctrica.

Para profundizar este análisis se considerarán los parámetros obtenidos de la ecuación de superficies de respuesta (Tabla 6.4). El coeficiente β_0 representa el valor del punto central del diseño (750 °C, 20 min), el valor del mismo es mayor en MK1, muestra menos reactiva. Los coeficientes β_2 y β_4 se relacionan con t_{res} , estos tienen menor valor en MK2, por lo que se puede decir que influye menos esta variable en la reactividad de MK2. Con respecto a la T , si bien β_1 que se asocia a T tiene menor valor en MK2, β_3 asociado a T^2 tiene mayor valor en MK2.

Los coeficientes analizados contribuyen en forma significativa al modelo si se rechaza la hipótesis H_0 (ec. 4.8), esto ocurre si $F_0 > F_{.10, 4, 4}$, o sea $F_0 > 4,11$ (Montgomery D.C., 1991). Para MK1, la hipótesis H_0 se rechaza en todos los casos, por lo que todos los coeficientes β_i contribuyen al modelo; mientras que para MK2, el coeficiente β_2 asociado al t_{res} no rechaza la hipótesis, por lo que no se puede considerar que esta variable contribuya en forma significativa al modelo. El otro parámetro estadístico utilizado es el **valor-P**, resultando este menor a 0,10 (e incluso menor a 0,05) en todos los casos, excepto en β_2 /MK2. El valor de R^2 , utilizado para analizar el modelo en general, fue mayor a 0,95 indicando una buena correlación entre el valor experimental y el obtenido por el modelo.

Tabla 6.4. Parámetros asociados a las superficies de respuesta correspondientes a la conductividad eléctrica.

Ensayo-tiempo-muestra	β_0	$\beta_1 (T)$	$\beta_2 (t_{res})$	$\beta_3 (T^2)$	$\beta_4 (T t_{res})$	R^2
CE – 2 horas – MK1	2,868	0,160	0,020	-0,078	0,170	
F₀		853,33	13,330	117,67	963,33	0,996
valor-P		0,0000	0,0328	0,0004	0,0000	
CE – 2 días – MK1	1,460	0,155	0,045	-0,020	0,220	
F₀		961,00	81,000	8,8900	1936,0	0,997
valor-P		0,0000	0,0008	0,0407	0,0000	
CE – 2 horas – MK2	0,444	0,055	0,015	0,211	-0,105	
F₀		31,840	2,3700	260,36	116,05	0,981
Valor-P		0,0049	0,1986	0,0001	0,0004	

Los diagramas de contorno correspondientes a la **CE** para ambas muestras (Figura 6.6), permiten visualizar con mayor claridad la influencia de las variables **T** y **t_{res}**, notando para MK1 una zona de mayor reactividad cercana a 700 °C y 30 minutos, mientras que para MK2 se observa una franja centrada en valores aproximados a 750 °C y casi paralela al eje **t_{res}**, mostrando la baja influencia de esta variable.

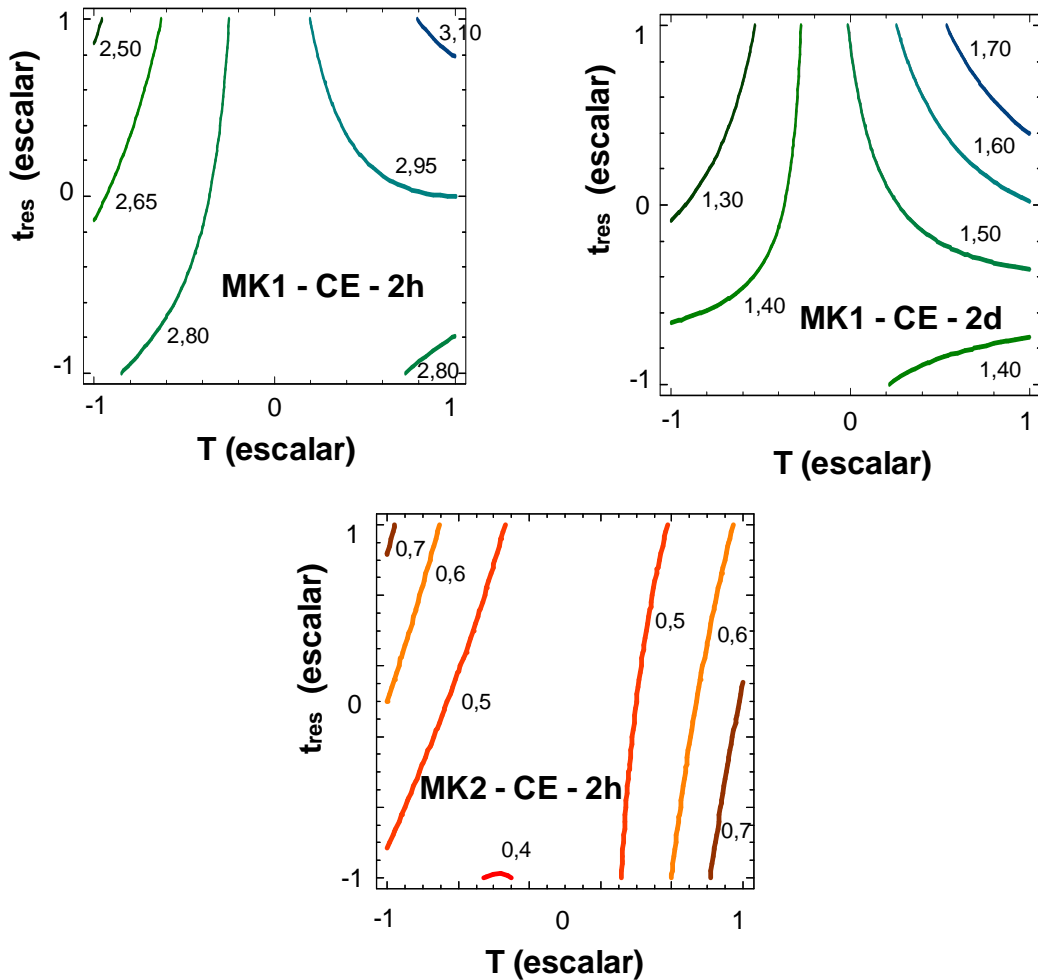


Figura 6.6. Gráficos de contorno correspondientes a las superficies de respuesta del ensayo de conductividad eléctrica.

Cinética

Con el fin de obtener una mejor interpretación del avance de la reacción puzolánica en las primeras horas y gracias a la cantidad de datos obtenidos mediante el ensayo de conductividad eléctrica, fue posible analizar la velocidad de reacción entre las muestras calcinadas (MK1 y MK2) y el Ca(OH)_2 en solución a 40 °C. Dadas las características del ensayo, la cinética fue estudiada mediante un análisis en tiempo real y 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 muestra y tratamiento térmico realizado, se halló el valor de la constante de velocidad (Atkins P.W., 1991). Se encontró como mejor ajuste una ley de velocidad de orden cinco, como se muestra en la ec. 6.3, válida en el período correspondiente a la mayor disminución de la **CE**. Donde **CE** es la conductividad eléctrica en mS, **k** la constante cinética y **t** el tiempo medido en minutos.

$$\frac{\partial(\mathbf{CE})}{\partial t} = -k(\mathbf{CE})^5 \quad (6.3)$$

Esta ecuación se resuelve para dar la ec. 6.4:

$$\frac{1}{(\mathbf{CE})^4} = 4kt + \frac{1}{(\mathbf{CE}_0)^4} \quad (6.4)$$

donde **CE₀**, es el valor de la conductividad eléctrica inicial.

En el capítulo 7, se presentan los resultados para el cálculo de la energía de activación.

Al representar en forma gráfica la inversa de la conductividad eléctrica elevada a la cuarta en función del tiempo de reacción, se pudo determinar el valor de la pendiente mediante el método de mínimos cuadrados; y con esta el valor de k (Tabla 6.5). Cuanto mayor es el valor de la constante cinética k, más reactiva es la muestra analizada. En las Figuras 6.7 y 6.8 se representa gráficamente el cálculo de k, para las muestras MK1 y MK2 respectivamente, con los diferentes tratamientos térmicos. En ambos gráficos se muestra la ecuación de la recta para la mayor y menor pendiente, lo que implica el mayor y menor valor de k, siendo para MK1 el tratamiento térmico con mayor valor de k (muestra más reactiva) 700 °C y 30 minutos y para MK2, 750 °C y 20 minutos.

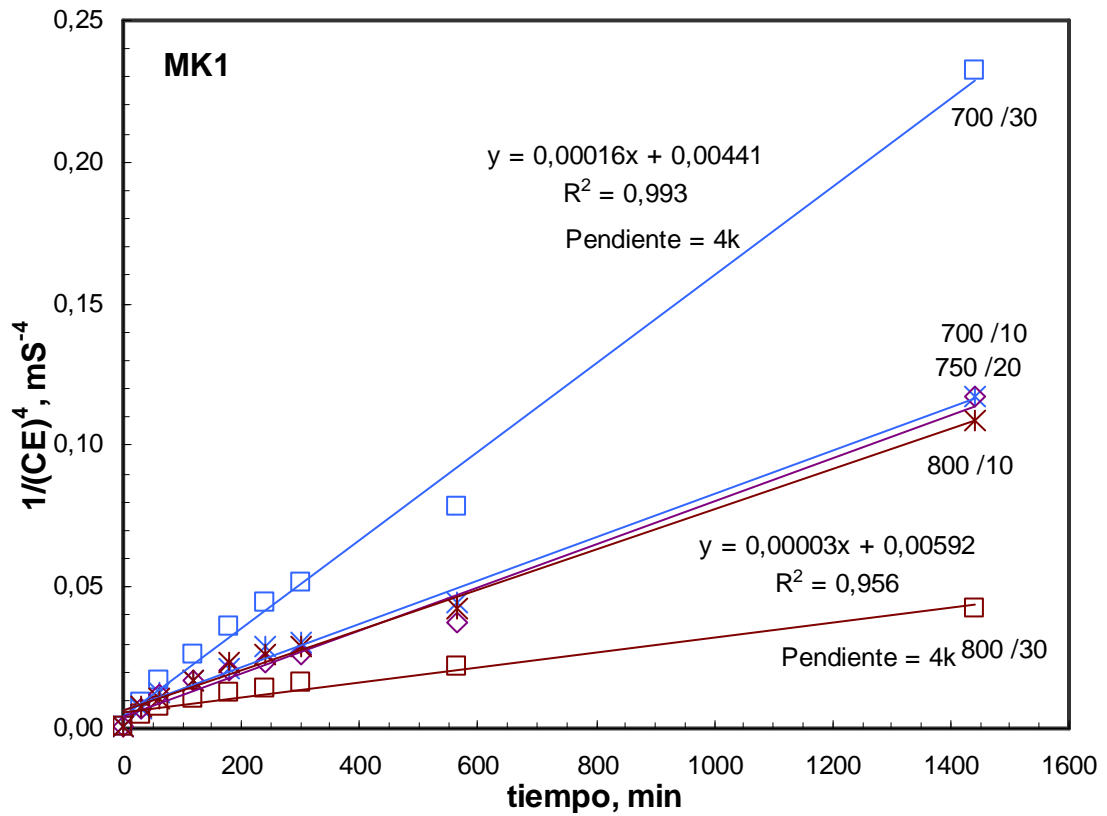


Figura 6.7. Cálculo de la constante cinética k para la muestra MK1 y diferentes tratamientos térmicos.

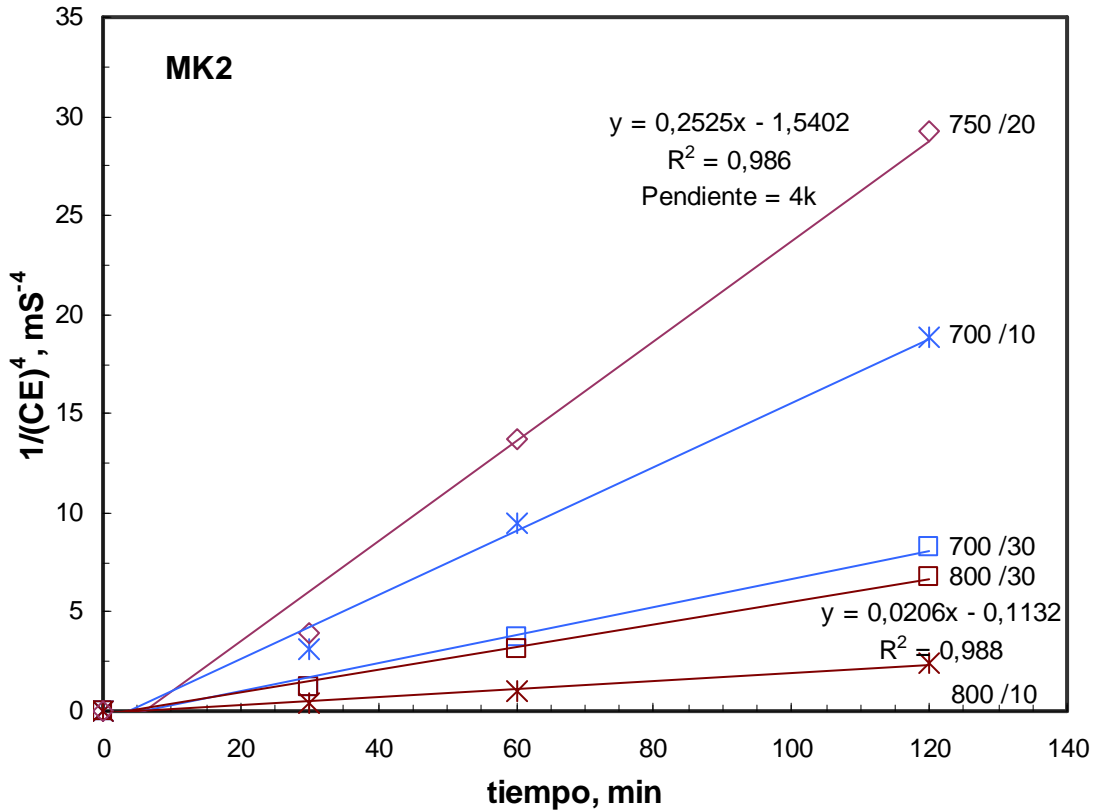


Figura 6.8. Cálculo de la constante cinética k para la muestra MK2 y diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 6.5. Constantes cinéticas k (ec. 6.3 y 6.4).

Temperatura, °C	Tiempo, min	Temperatura escalar	Tiempo escalar	MK1 k $\text{mS}^{-4}\text{min}^{-1}$	MK1 R^2	MK2 k $\text{mS}^{-4}\text{min}^{-1}$	MK2 R^2
700	10	-1	-1	0,000020	0,991	0,04038	0,992
700	30	-1	1	<u>0,000040</u>	0,993	0,01770	0,989
800	10	1	-1	0,000018	0,990	0,00515	0,988
800	30	1	1	<u>0,000008</u>	0,956	0,01438	0,995
750	20	0	0	0,000015	0,853	0,06273	0,986
750	20	0	0	0,000018	0,994	0,06290	0,972
750	20	0	0	0,000015	0,988	0,06313	0,986
750	20	0	0	0,000020	0,998	0,06218	0,995
750	20	0	0	0,000018	0,992	0,06313	0,986

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas (Tabla 6.5), muestran que independientemente del tratamiento térmico, la muestra MK2 es mucho más reactiva que la muestra MK1 durante las primeras horas. Al igual que cuando se analizaron los valores puntuales de **CE**, el mejor tratamiento térmico para MK1 corresponde a una T de 700 °C y t_{res} de 30 min, obteniendo el menor valor de k cuando se trabajó con T de 800 °C y t_{res} de 30 min (menor superficie de bandas asignadas a fase amorfa en FTIR). Para MK2, el tratamiento térmico que maximiza la reactividad es de T de 750 °C y t_{res} de 20 min.

En la Figura 6.9 se presentan las superficies de respuesta de la variable de interés k con respecto a las variables T y t_{res} . Se desprende que el tratamiento térmico que genera la muestra más reactiva en las primeras horas (mayor k) es de T de 700 °C y t_{res} de 30 min para MK1, mientras que para MK2 es de 750 °C sin una marcada incidencia de t_{res} , tal como lo analizado hasta ahora mediante **CE** en cada período de tiempo. En los gráficos de contorno (Figura 6.10), esta tendencia se observa claramente, notando el mayor valor de k en la zona de 700 °C y 30 min para MK1, y observando la franja de mayor valor de k para MK2, centrada a 750 °C y casi paralela a t_{res} , siendo más marcada dicha franja en este caso

donde se analiza todo el primer período de reacción, respecto al de **CE** cuando se analizaron los resultados puntuales a 2 horas de reacción.

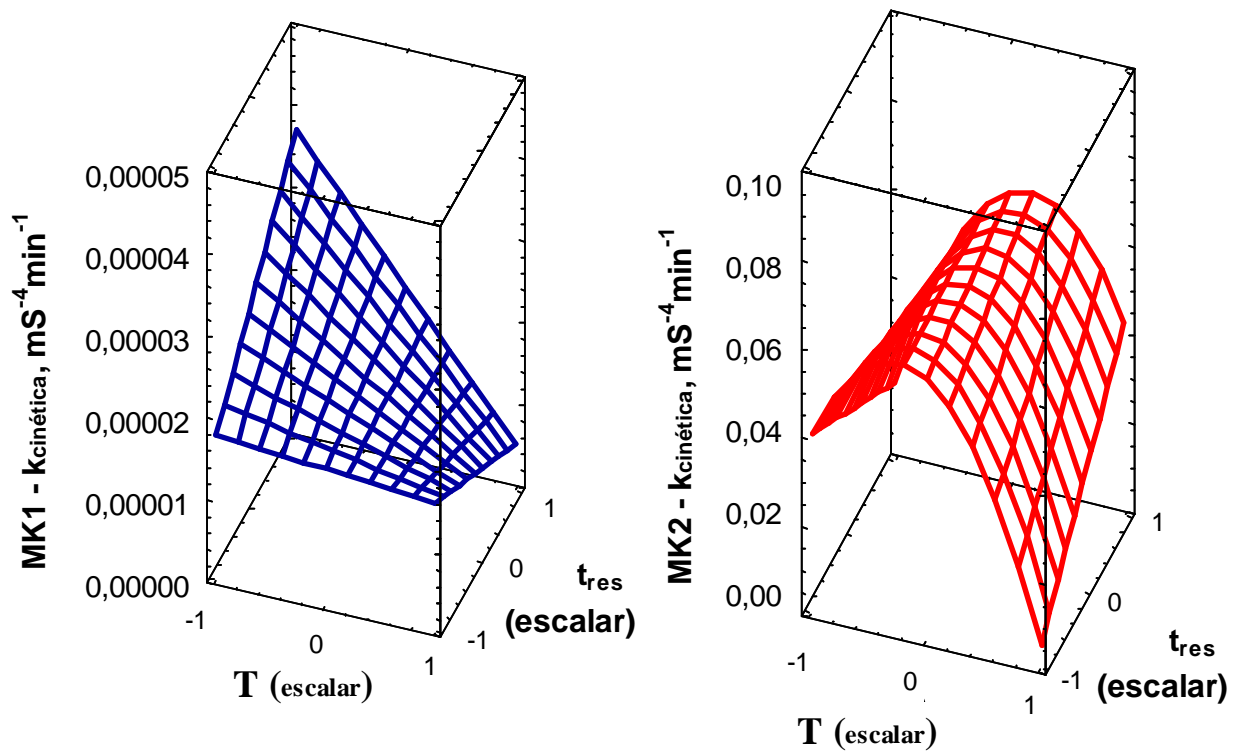


Figura 6.9. Superficies de respuesta correspondientes a las constantes cinéticas k.

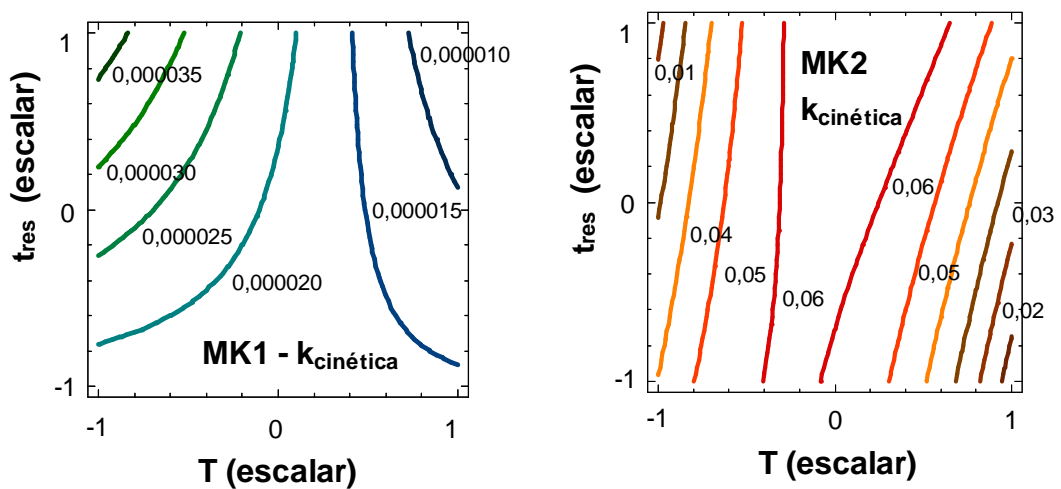


Figura 6.10. Gráficos de contorno correspondientes a las superficies de respuesta de la constante cinética k.

6.4.3. Resultados del ensayo de Frattini

Las Figuras 6.11 y 6.12 muestran los resultados obtenidos para MK1 y MK2, con los diferentes tratamientos térmicos.

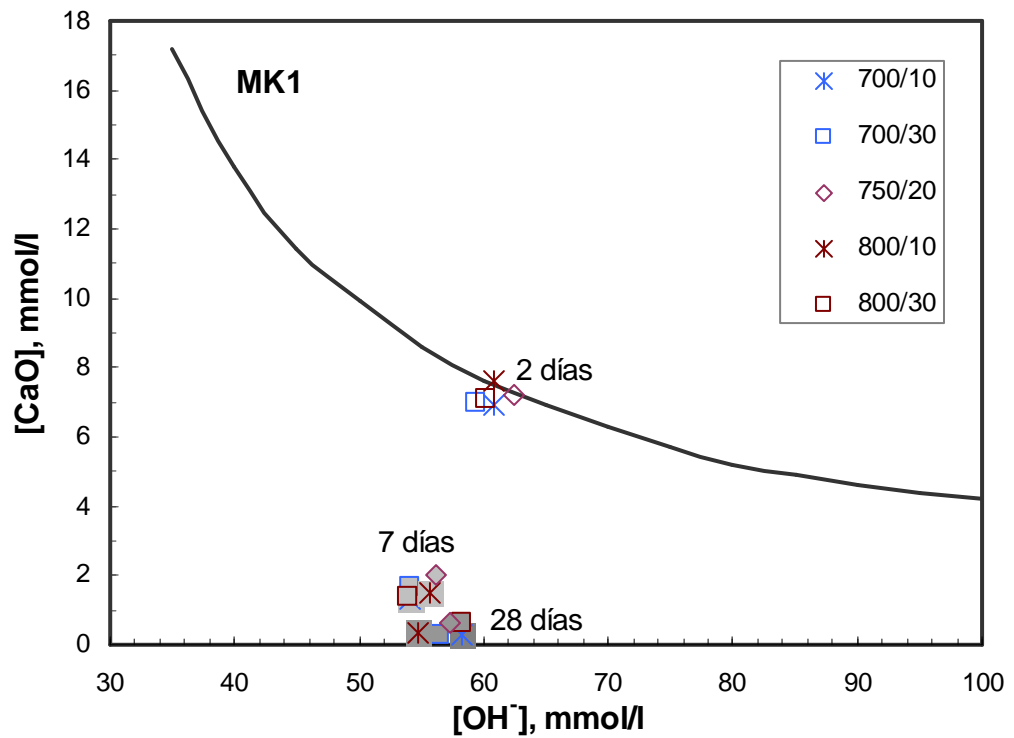


Figura 6.11. Ensayo de Frattini realizados a las muestras MK1 con diferentes tratamientos térmicos.

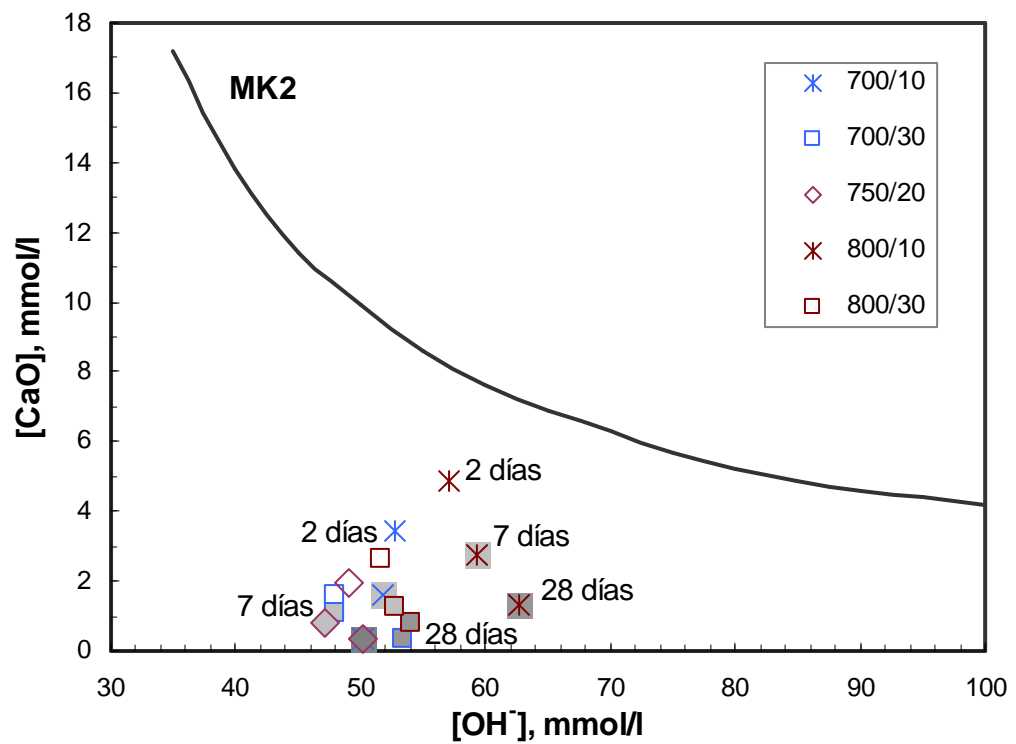


Figura 6.12. Ensayo de Frattini realizados a las muestras MK2 con diferentes tratamientos térmicos.

Los resultados del ensayo de Frattini para MK1 (Figura 6.11), muestran el menor avance de la reacción puzolánica a la edad de dos días comparada con MK2 (Figura 6.12), mientras que a los 7 y 28 días presentan valores comparables. Este método no permite para MK1 seleccionar el mejor tratamiento térmico, sin embargo es sensible en el caso de MK2, muestra clasificada como más reactiva por el ensayo de conductividad eléctrica. MK2 presenta para todos los tratamientos térmicos una buena actividad puzolánica a partir de los 2 días de edad, determinando como mejor tratamiento térmico $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_{res} = 20\text{ min}$, y como el tratamiento térmico menos eficiente $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_{res} = 10\text{ min}$.

6.5. Análisis de resultados

Las muestras K1 y K2 con elevado contenido de Caolinita y diferente grado de orden / desorden estructural, presentan diferencias ante los tratamientos térmicos realizados. Del análisis DTA se desprende que el rango de temperaturas comprendido entre la deshidroxilación y recristalización de las muestras, es mayor en K2: estructura desordenada. Independientemente del tratamiento térmico realizado, los valores de SE_B obtenidos son mayores en MK2 ($1200\text{ m}^2/\text{kg}$) respecto a MK1 ($900\text{ m}^2/\text{kg}$), cuanto mayor es la SE_B , más reactivas son las muestras (cap. 4). Otro factor que favorece a las muestras MK2 es el área de las bandas asignadas en FTIR a fase amorfa, siendo mayor en las muestras MK2 y menor en las MK1, registrándose para estas últimas un valor más bajo para una temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de residencia a esta temperatura de 30 minutos.

Del ensayo de conductividad eléctrica, se desprende que en las primeras horas de reacción las muestras MK2 son más reactivas que las MK1. Del análisis de los valores de **CE** a dos horas y dos días, surgen las superficies de respuesta y diagramas de contorno que indican que la condición óptima para MK1 es una temperatura de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 30 minutos de residencia; mientras que para MK2 la temperatura es $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin una clara influencia del tiempo de residencia.

Utilizando medidas indirectas de la disminución en la concentración de reactivos mediante **CE**, se pudo determinar una ley de velocidad de reacción puzolánica de orden cinco, para el primer período de reacción entre las muestras calcinadas y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esto permitió obtener valores de constantes cinéticas para cada muestra y tratamiento térmico, con valores máximos de las mismas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 30 minutos para MK1 y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 20 minutos para MK2, sin embargo el gráfico de superficie de respuesta muestra para MK2 el óptimo a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin influencia marcada del tiempo de residencia, esto se corrobora con el gráfico de contorno.

El ensayo de Frattini realizado a igual temperatura que el de **CE**, tiene la ventaja de una mayor disponibilidad de Ca(OH)_2 , por lo que se puede estudiar la reacción puzolánica a mayores edades. Los resultados obtenidos posicionan a las muestras MK2 mas reactivas que las MK1 a los 2 días, pero con resultados comparables a los 7 y 28 días. Este método no permite distinguir la influencia del tratamiento térmico en las muestras MK1 pero si en las MK2, encontrando como mejor tratamiento térmico una temperatura de 750 °C y un tiempo de residencia de 20 minutos, y como condiciones menos favorables 800 °C y 10 minutos.

6.6. Conclusiones parciales

Se analizó la influencia del tratamiento térmico en las muestras K1 y K2 con elevado contenido de Caolinita. La temperatura a la cuál se produce la deshidroxilación es mayor en K1 con Caolinita ordenada, siendo además menor la temperatura a la cuál se produce la recristalización formando fase espinela.

Las condiciones de calcinación óptimas determinadas para cada muestra fueron diferentes: 30 minutos de residencia a 700 °C para K1 y 20 minutos de residencia a 750 °C para K2, influyendo en esta última muestra de forma menos significativa el tiempo de residencia. La actividad puzolánica fue siempre mejor en las muestras calcinadas MK2 que en las correspondientes a MK1, independientemente del tratamiento térmico realizado. Esta diferencia se debe a las características de las muestras antes de ser calcinadas, encontrando mejores resultados para las MK2 procedentes de K2 con Caolinita desordenada, lo que se corresponde con una mayor área de las bandas asignadas a fase amorfa en FTIR y a mayores valores de SE_B de las muestras calcinadas.

Las diferentes temperaturas y tiempos de residencia obtenidos como valores óptimos para cada tratamiento térmico, pueden relacionarse con los resultados del diagrama DTA, pudiendo concluir que la disminución en la actividad puzolánica a mayores temperaturas que las encontradas para cada muestra se relaciona con la disminución de fase amorfa, debido a un reacomodamiento de las especies para la formación de la fase espinela. La temperatura óptima obtenida para K1 es menor debido a que en esta arcilla la fase cristalina se forma a menor temperatura. Esto se corrobora con los resultados FTIR, donde el área de las bandas asignadas a fase amorfa es menor cuando el tratamiento térmico es realizado a 800 °C durante 30 minutos.

También se puede inferir que en K2, donde el rango entre la deshidroxilación y la recristalización es mayor, el tiempo de residencia a la temperatura de calcinación seleccionada no es una variable significativa; mientras que en K1 con menor rango entre ambas transiciones, dicha variable es significativa.

Una vez establecidas las condiciones del tratamiento térmico que maximizan la actividad puzolánica de las muestras seleccionadas, se analizará la influencia del porcentaje de reemplazo de CP por cada una de ellas. De esta manera además de conocer cual es el tratamiento térmico que favorece la actividad puzolánica de las muestras seleccionadas, se podrá establecer que cantidad es conveniente utilizar.

7 - ESTUDIO CINÉTICO, CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

En los capítulos 4 y 5, se determinó el interés de estudiar las muestras K1 y K2: ambas con un elevado contenido de Caolinita, diferencias en la cristalinidad de la misma y una actividad puzolánica marcadamente distinta. En el capítulo 6 se estableció el tratamiento térmico que favorece la actividad puzolánica de ambas muestras: temperatura de calcinación de 700 °C y tiempo de residencia 30 min para obtener MK1; 750 °C y 20 min para obtener MK2. En este capítulo se determinará la diferencia en la reactividad de las muestras MK1 y MK2, mediante estudios cinéticos, calculando la energía de activación asociada a la reacción puzolánica.

7.1. Estudio cinético

El avance de la reacción entre las arcillas calcinadas (MK1 y MK2) y el Ca(OH)_2 en solución, durante las primeras horas, se determinó a partir de datos obtenidos en el ensayo de conductividad eléctrica que es una medida indirecta, como se describe en 6.4.2. La ley de velocidad correspondiente a esta reacción, fue determinada en forma empírica (ec. 6.3). El mejor ajuste obtenido corresponde a una ley de velocidad de orden cinco, válida en el período correspondiente a la mayor disminución de la conductividad eléctrica (**CE**) medida en mS, siendo la otra variable el tiempo medido en minutos. Utilizando esta ley, se obtuvo la constante cinética **k**, cuyas unidades son $\text{min}^{-1}\text{mS}^{-4}$; cuanto mayor es el valor de dicha constante, mayor es la velocidad de reacción puzolánica entre la muestra en estudio y el hidróxido de calcio en solución. El valor de la constante **k** depende de las características de la muestra (porcentaje de material reactivo, facilidad de acceso al mismo, superficie específica) y de la temperatura a la cual se produce la reacción.

El ensayo de conductividad eléctrica fue realizado a las muestras MK1 y MK2, según el procedimiento descrito en 4.2.2., a diferentes temperaturas: 30, 40, 50 y 60 °C. En la Figura 7.1 se muestra la disminución de la **CE** debida a la reacción puzolánica de MK1 y MK2 con Ca(OH)_2 , a la menor y mayor temperatura de trabajo (30 y 60 °C). Se puede apreciar una disminución mas pronunciada en la **CE** para la muestra MK2, siendo este un indicio de su mayor reactividad; también se observa que la reacción puzolánica de la muestra MK1 es más sensible a la variación en la temperatura, respecto a la reacción puzolánica de la muestra MK2.

Con los valores obtenidos de **CE** en función del tiempo, se determinó por duplicado el valor de la constante cinética **k** para cada muestra a las diferentes temperaturas de trabajo (ec. 6.4, Tabla 7.1).

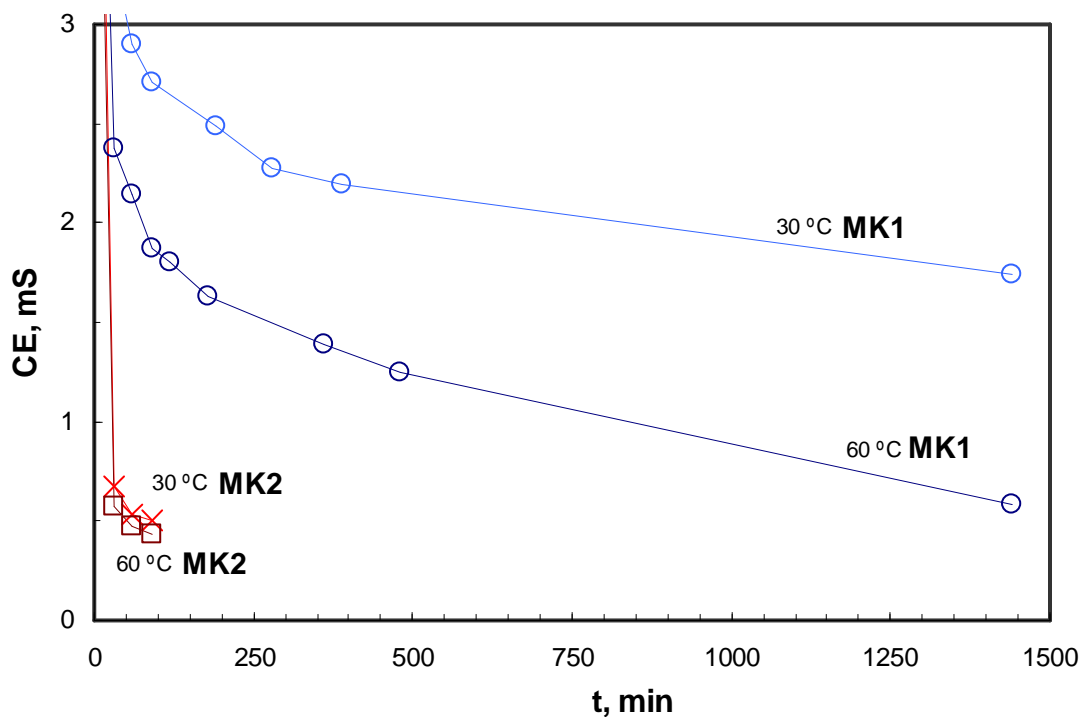


Figura 7.1. Disminución de la CE en función del tiempo, medida durante la reacción puzolánica de MK1 y MK2, a 30 y 60 °C.

Tabla 7.1. Valores de constantes de velocidad para la reacción puzolánica de MK1 y MK2 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a diferentes temperaturas.

Temperatura de reacción (°C)	MK1			MK2		
	Pendiente	R ²	k_{MK1} (1/min.mS ⁴)	Pendiente	R ²	k_{MK2} (1/min.mS ⁴)
30	0,00007	0,97	0,000018	0,186	0,98	0,046
30	0,00009	0,99	0,000023	0,185	0,98	0,046
40	0,00016	0,99	0,000040	0,249	0,99	0,062
40	0,00015	0,99	0,000038	0,253	0,99	0,063
50	0,00076	0,98	0,000190	0,288	0,96	0,072
50	0,00070	0,98	0,000175	0,300	1,00	0,075
60	0,00609	0,91	0,001523	0,329	1,00	0,082
60	0,00609	0,91	0,001523	0,329	1,00	0,082

Para ambas muestras se determinó que a mayor temperatura, el valor de k es mayor, indicando una mayor velocidad de reacción (Tabla 7.1). Cuando se comparan los valores de k obtenidos en las dos muestras, para todas las temperaturas analizadas, la muestra MK2 presenta siempre un mayor valor de k que la muestra MK1, siendo esta diferencia más marcada a 30 °C ($k_{MK2} \approx 2500 \cdot k_{MK1}$), y en menor medida a 60 °C ($k_{MK2} \approx 54 \cdot k_{MK1}$).

7.2. Cálculo de la energía de activación

La constante de velocidad medida a través de la conductividad eléctrica (k), puede correlacionarse con la temperatura de reacción, mediante una ecuación del tipo Arrhenius (ec. 7.1).

$$k = A e^{-E_a/R T} \quad (7.1)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/R * (1/T) \quad (7.2)$$

donde: A = factor preexponencial; E_a = energía de activación; R = constante de los gases, T = Temperatura en K.

De esta manera se determina el valor de la energía de activación E_a , a través del valor de pendiente obtenido ($-E_a/R$) cuando se grafica $\ln(k)$ en función de $1/T$ (ec. 7.2; Figuras 7.2 y 7.3). Dicho valor está asociado a la reactividad de las muestras: a menor energía de activación, mayor reactividad. Los valores de energía de activación obtenidos son de 121,39 kJ/mol (29,01 kcal/mol) para la muestra MK1 y 15,92 kJ/mol (3,80 kcal/mol) para MK2; indicando que la muestra MK2 es más reactiva, ya que al ser la reacción de hidratación de tipo exotérmica, el calor generado en la misma aporta energía para alcanzar la energía de activación, y como el valor de la E_a para la MK2 es mucho menor que para la MK1 (casi un orden de magnitud), el material MK2 se ve potenciado en su desarrollo puzolánico dado que alcanza con mayor facilidad el estado activado, además de haber observado que su valor de k (constante cinética) es mayor, que es lo que realmente marca la velocidad. Esto se condice con los resultados obtenidos en los ensayos de actividad puzolánica (cap. 4).

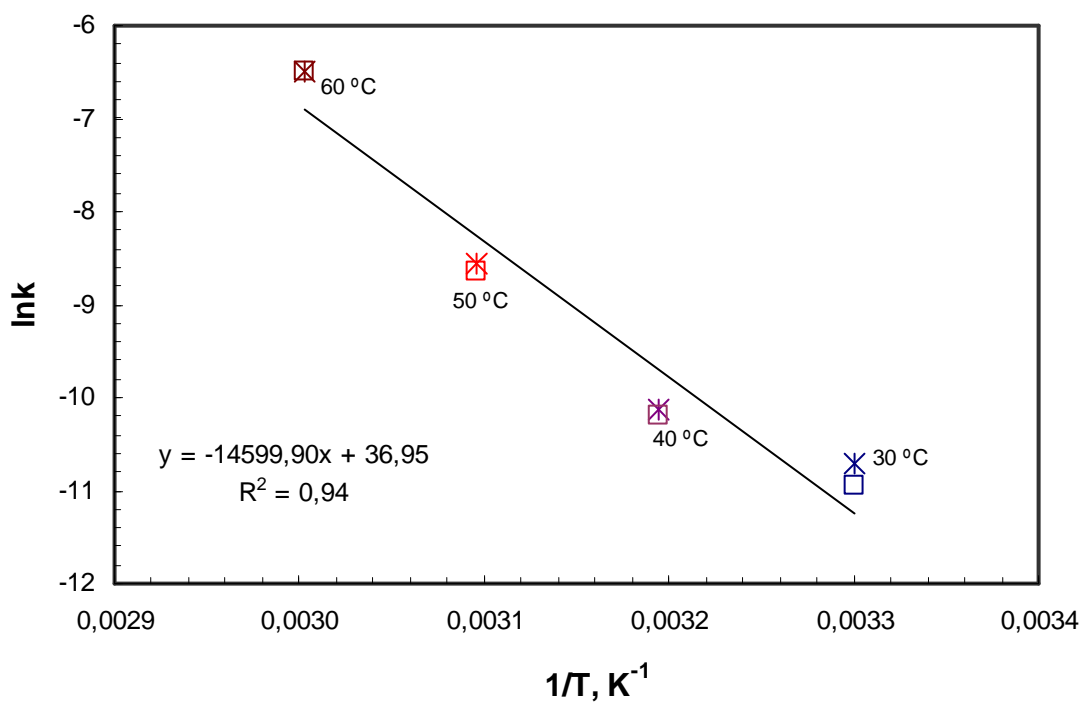


Figura 7.2. Determinación de la E_a correspondiente a la muestra MK1.

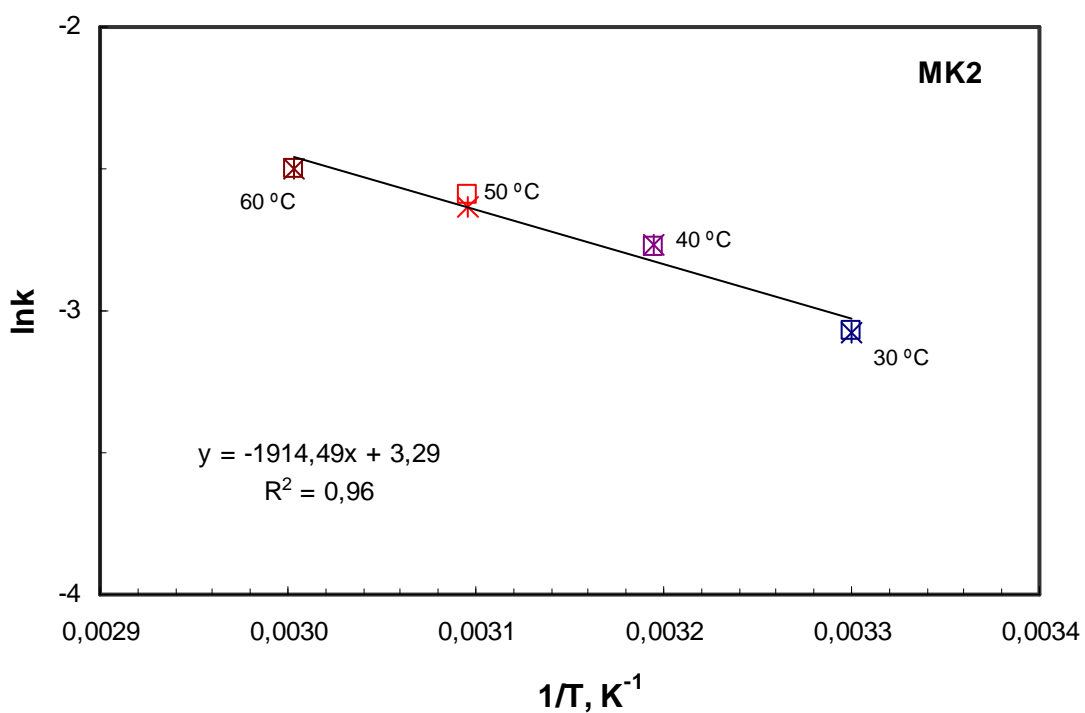


Figura 7.3. Determinación de la E_a correspondiente a la muestra MK2.

7.3. Conclusiones parciales

La diferencia en la actividad puzolánica de las muestras MK1 y MK2, puede correlacionarse con la energía de activación asociada a la reacción puzolánica para ambas muestras. MK1, obtenida a partir de una arcilla caolinítica con elevado contenido de Caolinita ordenada posee un mayor valor de energía de activación para la reacción puzolánica, comparada con MK2 obtenida a partir de una arcilla caolinítica con menor (aunque sigue siendo elevado) contenido de Caolinita desordenada. De esta manera, mediante cálculos cinéticos se puede justificar la diferencia en la actividad puzolánica de las muestras, a pesar de contener ambas un porcentaje de Caolinita elevado, la muestra MK2 reacciona en forma más rápida, debido a la menor energía de activación a superar.

8 - ANALISIS DEL PORCENTAJE DE REEMPLAZO A UTILIZAR EN LA FORMULACIÓN DE LOS CEMENTOS

En el capítulo 7 se analizó la reactividad de las muestras MK1 y MK2 calcinadas en condiciones que favorecen su actividad puzolánica, según lo determinado en el capítulo 6. En este capítulo, a partir de los resultados obtenidos en capítulos anteriores que posicionan a MK2 como la arcilla caolinítica calcinada más reactiva, se procederá a analizar para diferentes porcentajes de reemplazo, 15 y 30%, las variaciones producidas en la hidratación, comportamiento mecánico y velocidad de succión capilar, comparando los resultados con los cementos realizados con MK1, obtenida de una arcilla caolinítica de elevado contenido de Caolinita, aunque menos reactiva.

8.1. Caracterización de las muestras

En la Tabla 8.1 se enumeran las principales características de las arcillas caoliníticas calcinadas MK1 y MK2. Puede observarse que ambas poseen un elevado contenido de metacaolinita (MK), siendo mayor en MK1. La reactividad de la MK presente en cada muestra es diferente, la muestra MK1 con mayor energía de activación asociada a la reacción puzolánica, es la menos reactiva; mientras que la muestra MK2 es marcadamente más reactiva: la diferencia en el valor de las energías de activación es de un orden de magnitud. Esto se ve reflejado en la actividad puzolánica de ambas muestras, desarrollando la muestra MK2 una mayor actividad puzolánica. Finalmente, las características físicas también difieren, notando que la muestra MK1 obtenida de una arcilla caolinítica con estructura ordenada posee menor superficie específica Blaine y BET.

Tabla 8.1. Principales características de las arcillas caoliníticas calcinadas MK1 y MK2.

	MK1	MK2
Contenido de metacaolinita, % (Tabla 3.6)	93	73
Energía de activación correspondiente a la reacción puzolánica con Ca(OH)_2, kJ/mol (cap. 7)	121	16
Actividad puzolánica (cap. 4 y 6)	Buena	Muy Buena
Superficie específica Blaine, m^2/kg (Tabla 6.2)	997	1365
Superficie específica BET, m^2/kg	8117	38997

Para las muestras MK1 y MK2 molidas, al igual que en los capítulos 6 y 7, hasta 80% de partículas con tamaño menor a 45 μm y para el CP, se determinó la distribución de tamaño de partículas utilizando un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 2000E, con unidad de dispersión en seco Sirocco 2000M; cuyos resultados obtenidos se presentan en la Figura 8.1.

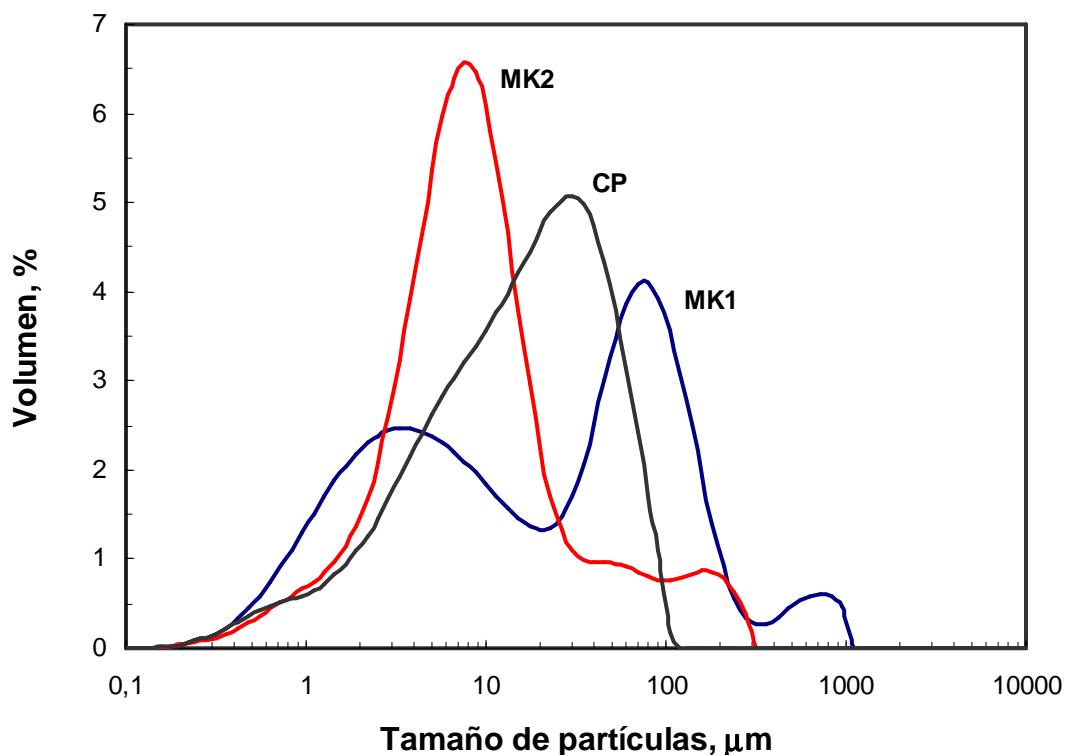


Figura 8.1. Distribución de tamaño de partículas de las muestras MK1 y MK2, calcinadas en condiciones óptimas y molidas hasta 80% pasante tamiz 45 μm (#325); y del CP utilizado.

Tabla 8.2. Distribución de tamaño de partículas de CP, MK1 y MK2: d_{10} , d_{50} y d_{90} .

	d_{10} , μm	d_{50} , μm	d_{90} , μm
CP	2,3	15,4	49,7
MK1	1,3	19,6	131,4
MK2	2,1	7,4	47,0

Del análisis de la distribución de tamaño de partículas (Figura 8.1 y Tabla 8.2), se desprende que la muestra MK2 con mayor superficie específica (Tabla 8.1), es la que posee mayor cantidad de partículas de menor tamaño: menor d_{50} . La muestra MK1, a pesar de tener mayor superficie específica que el CP (383 m^2/kg , 4.1.1), posee mayor d_{50} y d_{90} , esto se debe a que presenta una distribución de tamaño de partículas diferente, presentando tres máximos bien definidos, y siendo el valor d_{10} el menor de las tres muestras.

8.2. Estudio de hidratación en pastas

El estudio de las fases formadas durante la hidratación de los cementos formulados como mezcla de CP y arcillas caoliníticas calcinadas (MK1 y MK2), se realizó por diferentes técnicas. Se utilizaron estudios de calorimetría por conducción para obtener datos a corta edad (hasta 2 días) y analizar la evolución del calor de hidratación. Mediante difracción de rayos X se identificarán las fases formadas a los 2, 7 y 28 días de hidratación de las pastas, complementando esta técnica con análisis DTA/TG.

8.2.1. Pastas

Las pastas fueron elaboradas utilizando CP (4.1.1, Tabla 4.1), un 15 y 30% de reemplazo en peso de CP por MK1 y MK2 y una razón agua/material cementante de 0,5. Con las mismas proporciones se preparó una pasta con CP únicamente y todas fueron curadas en recipientes plásticos cerrados dentro de una cámara húmeda a 20°C.

8.2.2. Calorimetría

Los estudios calorimétricos fueron realizados en un calorímetro isotérmico de conducción, desarrollado en la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA, operado a 20 °C durante 48 horas. La hidratación del cemento es un proceso exotérmico, mediante el análisis de las variaciones del calor generado durante la hidratación, se puede estudiar la modificación producida en la reacción inicial debido al reemplazo del CP por arcillas caoliníticas calcinadas. La metacaolinita (MK) contenida en la arcilla calcinada, puede facilitar la disolución del cemento sin hidratar debido a la utilización del CH producido durante la hidratación del cemento (ec. 5.1), como reactivo en la reacción puzolánica (ec. 5.3 a 5.5) (Janotka I. et al., 2010). Según Rahhal V. y Talero R. (2009), para un cemento con composición mineralógica similar al utilizado, la curva de calor típica obtenida durante las primeras etapas de hidratación en pasta es la presentada en la Figura 8.2. La curva calorimétrica presenta tres máximos: el primero (1) corresponde a la hidrólisis inicial, el segundo (2) a la reacción de hidratación del C_3S (ec. 5.1) y el tercer máximo (3) a la transformación de fases AFt a AFm. Si el CP posee bajo o nulo contenido de C_3A el tercer máximo no aparece (Rahhal V.F. et al., 2005).

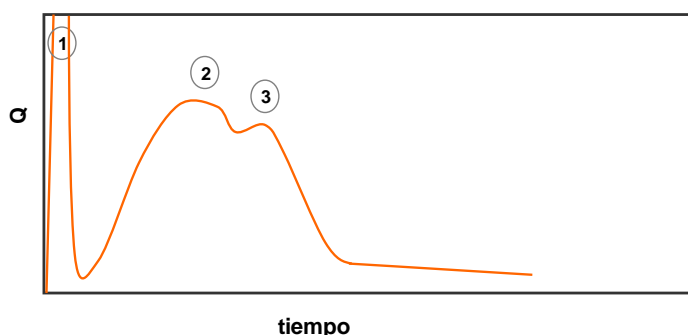


Figura 8.2. Curva calorimétrica característica: hidratación de pastas elaboradas con CP de elevado contenido de C_3A .

Cemento Pórtland

En la Figura 8.3 se presenta la curva de calor obtenida cuando se analizó la pasta de CP. El tercer pico de la transformación AFt a AFm se corresponde con el contenido de C_3A en relación con el \underline{S} en el CP utilizado (Rahhal V.F. et al., 2005).

Pastas con 15 % de reemplazo

En la Figura 8.3 se muestran los resultados obtenidos durante el análisis calorimétrico realizado en pastas con 15% de reemplazo de MK1 y MK2. Cuando se compara 15% MK2 con CP, se observa un adelanto y aumento en la velocidad de hidratación, liberando mayor cantidad de calor hasta las 18 horas: la forma de la curva es similar pero los picos característicos se producen antes y su intensidad es mayor. La cantidad de calor liberada para 15% MK1 es menor que la de CP, produciéndose el segundo pico más temprano: aumenta la velocidad de reacción pero se generan menos fases hidratadas.

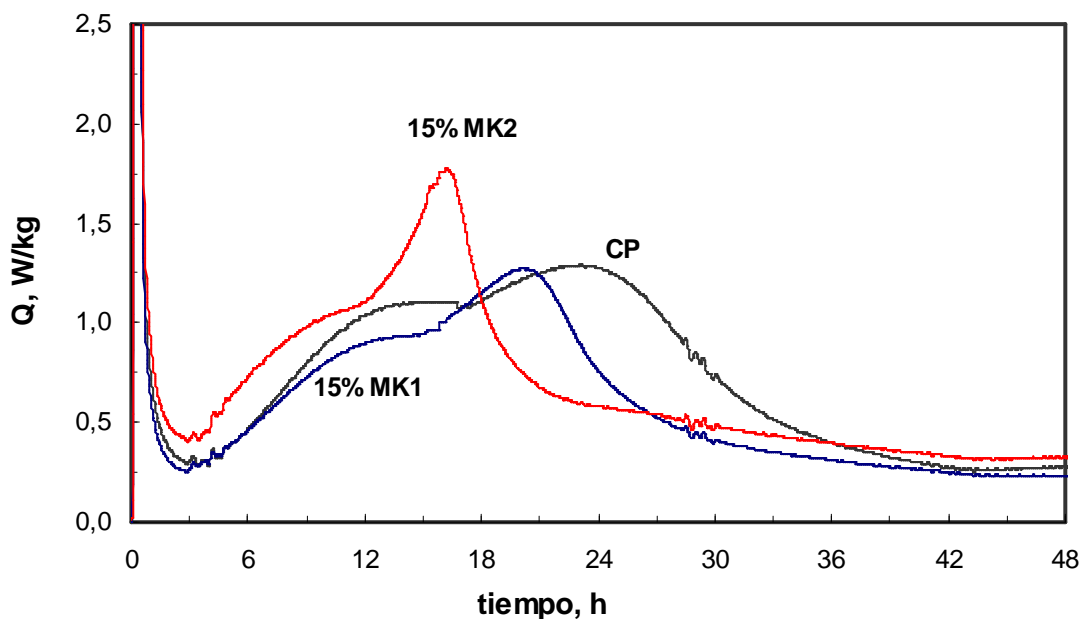


Figura 8.3. Análisis calorimétrico de pastas con 15 % de reemplazo.

MK2 es la muestra más reactiva, el segundo máximo asociado a la hidratación del C_3S se produce antes que en el CP debido a la reacción puzolánica que consume CH, y el tercer máximo se presenta antes y su magnitud es mayor, a causa de la formación de las fases AFm (Tabla 5.1), favorecidas por la mayor cantidad de aluminio en solución debido a la presencia de MK (ec. 5.8). MK1 es menos reactiva, no modifica el tiempo del período durmiente y el inicio de la hidratación del C_3S del CP (segundo máximo), pero si el calor

liberado es menor debido a la dilución; la formación de fases AFm se produce antes debido al gran contenido de MK en esta muestra.

Pastas con 30 % de reemplazo

En la Figura 8.4 se muestran los resultados obtenidos durante el análisis calorimétrico realizado en pastas con 30% de reemplazo de MK1 y MK2. La tendencia observada es similar a la de las pastas con 15% de reemplazo, aunque más notoria: la pasta con 30% MK2 presenta elevado contenido de aluminio en solución debido a su rápida disolución (muestra mas reactiva) por lo que produce más rápidamente la formación de fases AFm (aproximadamente 9 horas); mientras que en la hidratación de las pastas con 30% de muestra MK1 menos reactiva, el efecto dilución es más notorio, produciéndose menos fases hidratadas (segundo máximo).

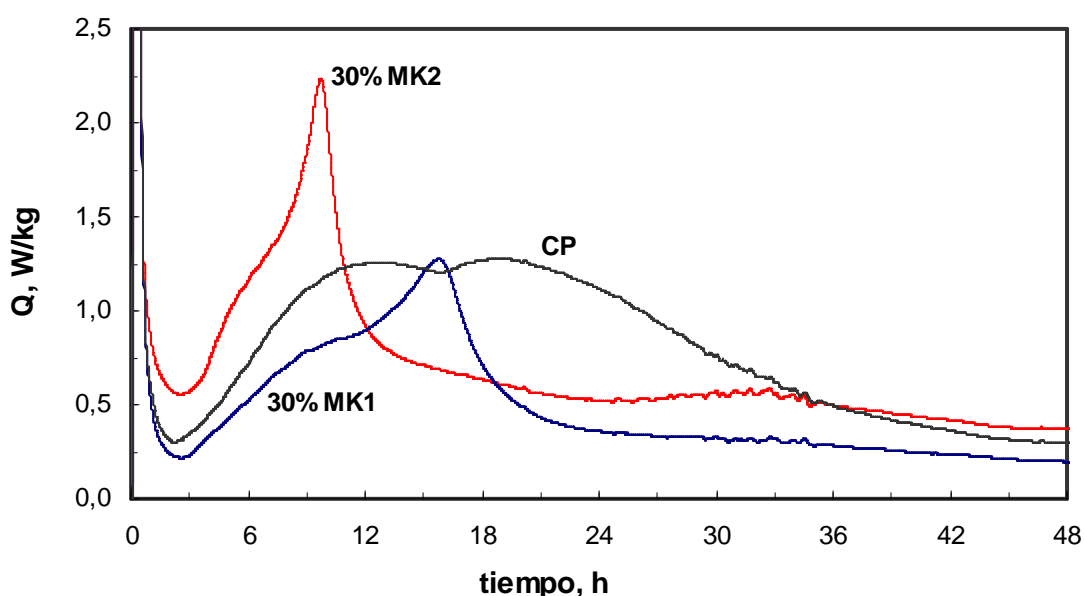


Figura 8.4. Análisis calorimétrico de pastas con 30 % de reemplazo.

Utilizando difracción de rayos X, se identificaron las fases cristalinas formadas en las primeras 24 horas de reacción para la pasta elaborada con 30% MK2. Las pastas fueron molidas con acetona para detener la hidratación a las 6, 12 y 24 horas de reacción, con el objetivo de asignar la causa del 3^{er} pico exotérmico para este sistema en particular.

Del análisis de los difractogramas presentados en la Figura 8.5, se puede determinar que la elevada intensidad del tercer pico exotérmico en la pasta realizada con 30% MK2 (Figura 8.4), se debe a la formación de la fase AFm $C_3A \cdot CH_{0,5} \cdot C\bar{C}_{0,5} \cdot H_{12}$ (HC), por la presencia de filler calcáreo que reacciona con la fase AFm $C_3A \cdot CH \cdot H_{12}$ (C_4AH_{13}) correspondiente a la

reacción puzolánica (ec. 5.3, 5.6 y 5.7), además del avance en la hidratación del cemento: los picos asignados a la fase AFm no se detectan a las 6 horas mientras si pueden ser identificados a las 12 y 24 horas, la intensidad de los picos asignados al CH aumenta luego de las 6 horas y disminuye la de los picos asignados a las fases C₃S y C₂S del cemento sin hidratar, por lo que se concluye un avance en la reacción de hidratación.

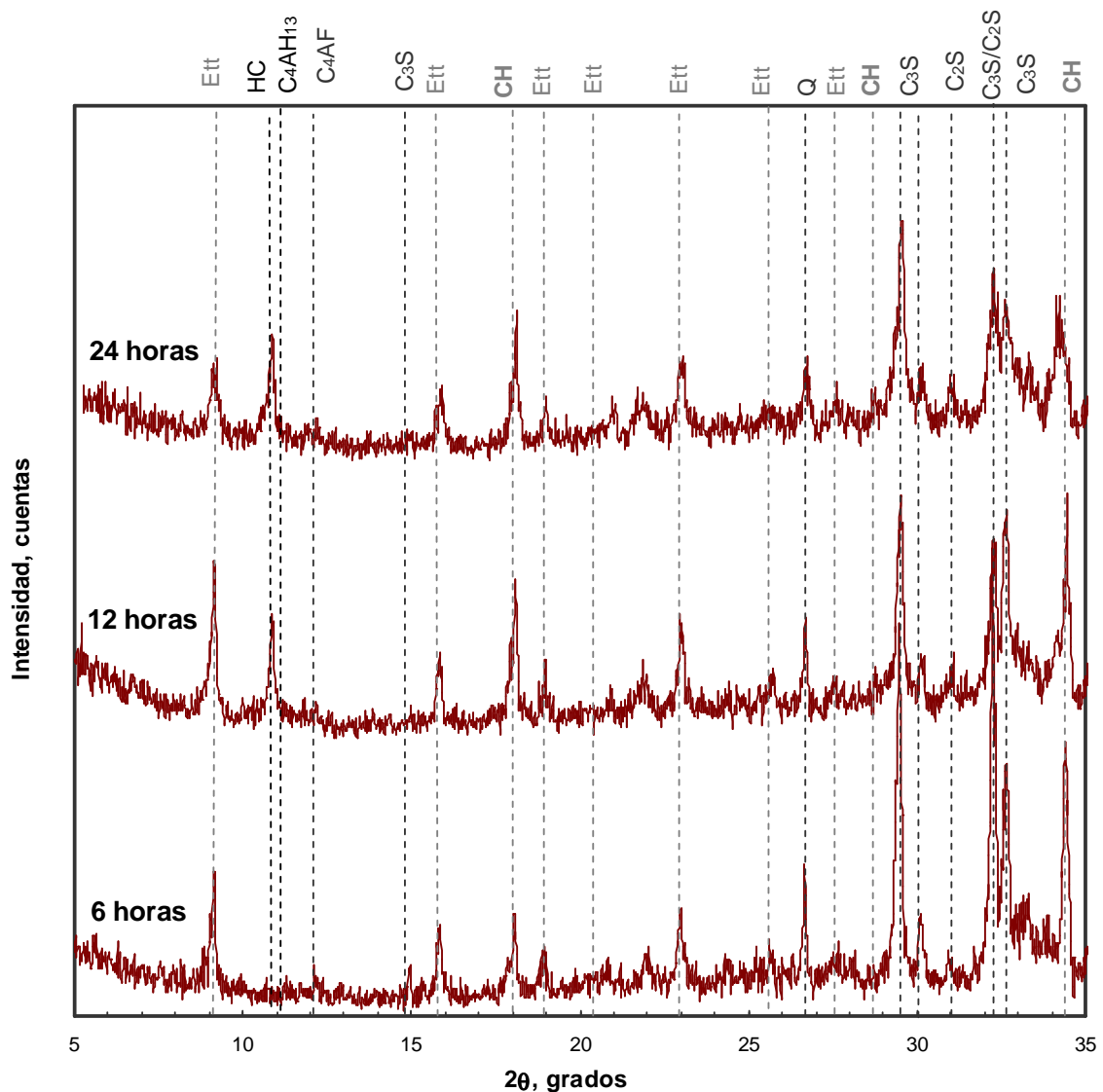


Figura 8.5. DRX de las pastas con 30% MK2 a las 6, 12 y 24 horas de hidratación.

8.2.4. DRX

En las Figuras 8.6, 8.7 y 8.8, se muestran los difractogramas con los picos asignados a las diferentes fases cristalinas identificadas en las pastas elaboradas con CP y distintos reemplazos de MK1 y MK2, a los 2, 7 y 28 días de hidratación respectivamente.

Para algunas fases se utilizó el nombre abreviado: Ett, Ettringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$); MS, Monosulfoaluminato de calcio ($C_4A\bar{S}H_{12}$); MC, Monocarboaluminato de calcio ($C_4A\bar{C}H_{11}$); CC, carbonato de calcio ($C\bar{C}$); Str, Strätlingita (C_2ASH_8); HC, hemicarboaluminato de calcio, $C_3A.CH_{0,5}C\bar{C}_{0,5}.H_{12}$.

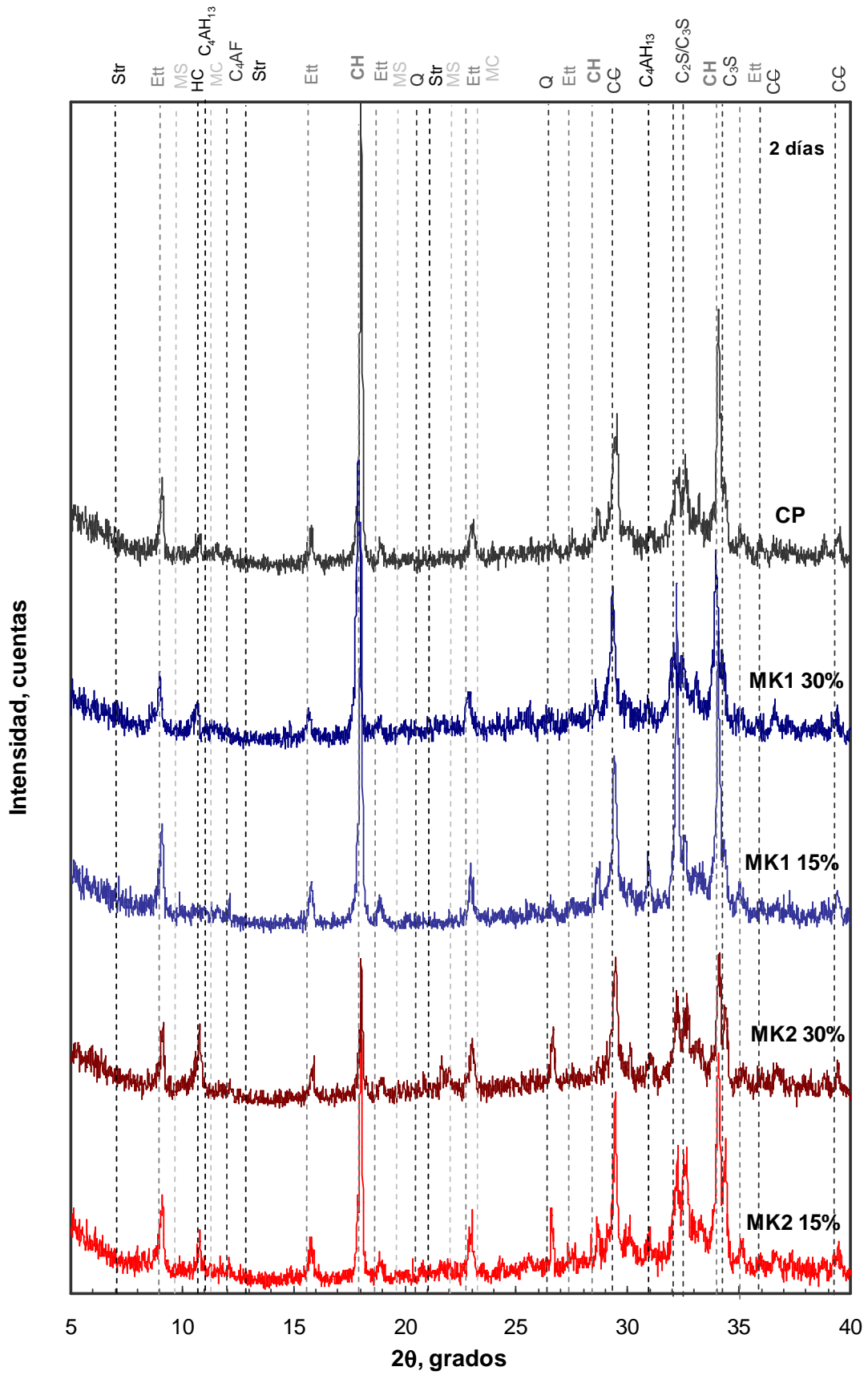


Figura 8.6. DRX de las pastas con CP, MK1 y MK2 a los 2 días de edad.

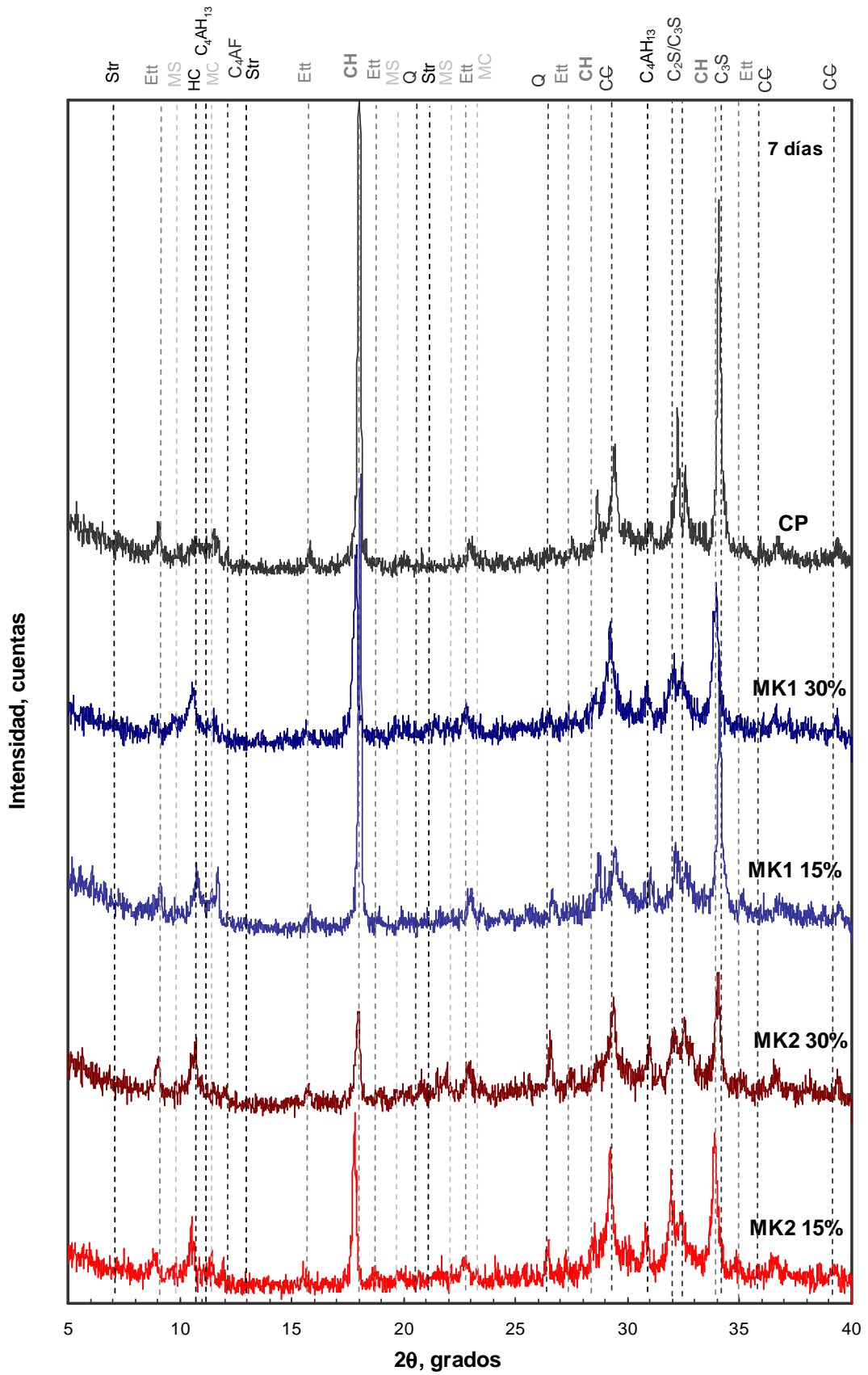


Figura 8.7. DRX de las pastas con CP, MK1 y MK2 a los 7 días de edad.

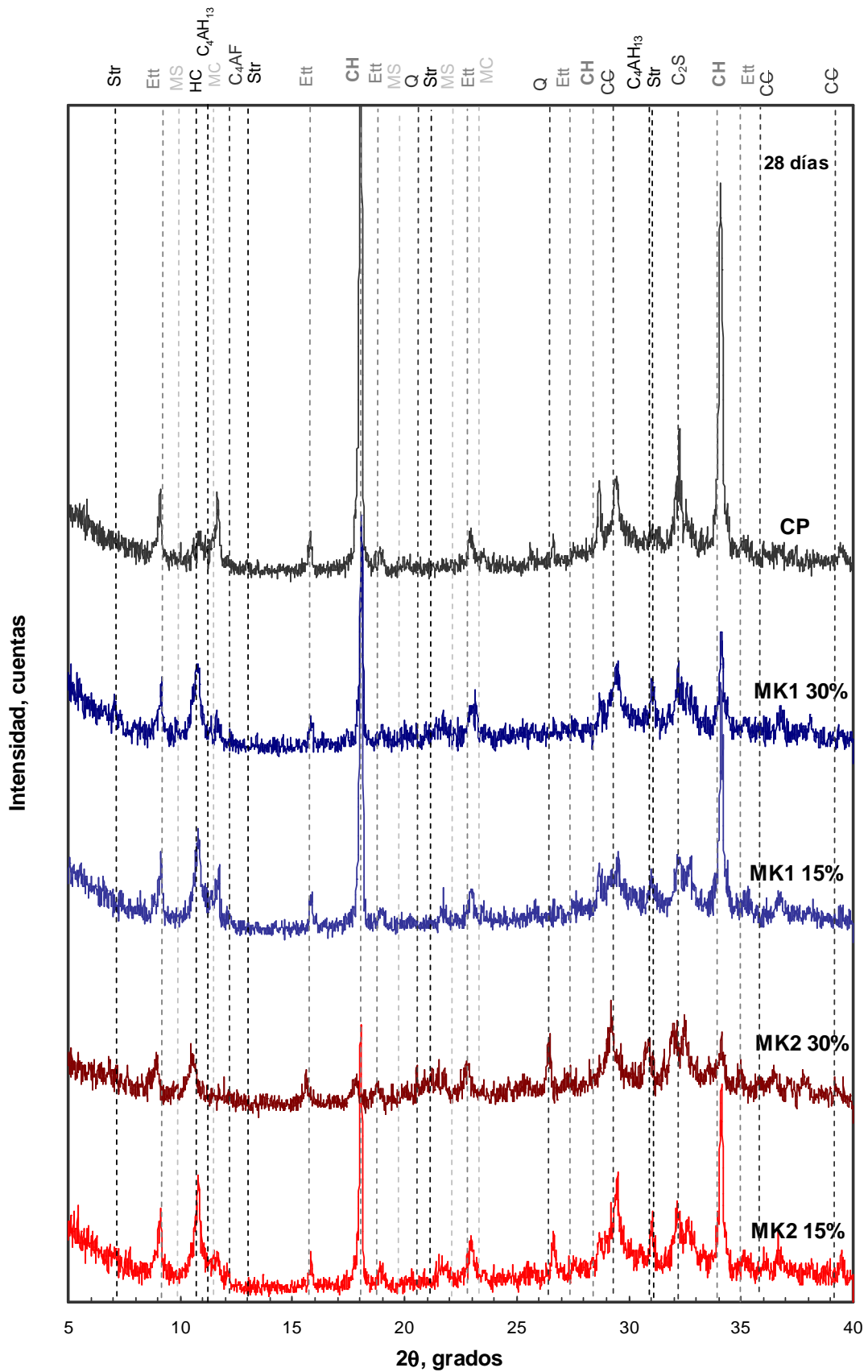


Figura 8.8. DRX de las pastas con CP, MK1 y MK2 a los 28 días de edad.

En la Tabla 8.1 se resumen las fases cristalinas identificadas en las pastas a las diferentes edades y se califica la intensidad de los picos asignados mediante una escala cualitativa.

Tabla 8.1. Fases identificadas en las pastas elaboradas con CP, MK1 y MK2: escala relativa de intensidad.

Pasta	Edad (días)	C ₂ S	C ₄ AF	CH	Ett	MS	MC	HC	C ₃ AH ₆	Str
CP	2	+++	+	+++++	+++	-	+	+	-	-
	7	+++	+	+++++	++	+	+	+	-	-
	28	++	-	+++++	+++	+	+++	+	-	-
MK1 15%	2	+++	+	++++	+++	+	-	-	-	-
	7	++	+	++++	+	+	+	++	-	-
	28	+	-	++++	++	-	++	+++	-	-
MK2 15%	2	+++	+	++++	+++	+	-	+	-	-
	7	++	+	+++	+	+	+	++	-	+
	28	+	-	+++	++	-	+	+++	-	-
MK1 30%	2	+++	+	++++	+++	-	-	+	-	-
	7	++	+	+++	+	+	+	++	-	+
	28	+	-	+++	++	+	+	+++	-	+
MK2 30%	2	++	+	+++	++	-	-	++	-	-
	7	+	+	++	+	+	+	++	-	+
	28	+	-	+	+	+	-	+	?	+

La disminución en la intensidad de los picos asignados a las fases del CP sin hidratar (C₂S y C₄AF), junto al aumento de la intensidad de los picos asignados al CH, confirman el avance de la hidratación del CP. En todas las pastas elaboradas con reemplazo de CP por MK, se observa una disminución de los picos asignados al CH, que permite concluir el avance de la reacción puzolánica; siendo mayor en la pasta con 30% MK2, similar en las pastas de 15% MK2 y 30% MK1, y menor en la pasta con 15% MK1. Con el avance de la reacción puzolánica se forman las fases CSH y otras fases aluminicas hidratadas (ec. 5.3 a 5.7).

Fase C₆AS₃H₃₂: la cantidad de sulfato y aluminio disponible, en presencia de carbonato de calcio, es suficiente para estabilizar la fase ettringita en las pastas elaboradas con CP (cap. 5), determinando la presencia de picos intensos, asignados a esta fase, en las tres edades analizadas: 2, 7 y 28 días. En las pastas elaboradas con reemplazo de arcillas caoliníticas calcinadas, la intensidad de los picos asignados a esta fase disminuye a partir de los 7 días de hidratación, debido al consumo del aluminio en solución en la reacción puzolánica.

Fase C₃A.CH_{0,5}CC_{0,5}.H₁₂, HC: esta fase es generada a partir del aluminio contenido en el CP y con el aportado por la MK contenida en las arcillas caoliníticas calcinadas, cuando interacciona con el carbonato aportado por el filler calcáreo (ec. 5.3, 5.6 y 5.7). La intensidad de los picos asignados en el análisis DRX es baja para las pastas elaboradas con CP; aumenta con el transcurso de la hidratación en las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK1

y en las elaboradas con 15% de MK2, debido a la reacción puzolánica (ec. 5.3) favorecida cuando la cantidad de CH disponible es elevada; mientras que en las pastas elaboradas con 30% de MK2, al haber mayor cantidad de MK y ser más reactiva comparada con la MK presente en MK1, el consumo de CH es más rápido (la disminución de la intensidad de los picos asignados es la mayor), por lo que esta fase tiene menor cantidad a mayores edades (28 días), mientras que a corta edad (2 días) la intensidad de los picos asignados a dicha fase es mayor.

Fase C_2ASH_8 : esta fase es un producto de la reacción puzolánica entre la MK y el CH, cuando la cantidad de CH disponible es menor (ec. 5.5), por lo que fue identificada en las pastas elaboradas con MK2 para 15 y 30% de reemplazo a la edad de 7 días, debido a la elevada reactividad de esta muestra, y en la pasta elaborada con 30% MK1 por el alto contenido de MK aunque menos reactivo, a los 7 y 28 días; no fue identificada en las pastas 15% MK1 a causa de la menor cantidad de MK disponible al disminuir el porcentaje de reemplazo y la baja reactividad del mismo, por lo que el consumo de CH es más lento en este último caso.

Del análisis conjunto las fases formadas durante la hidratación de las mezclas y su evolución entre los 2 y 28 días se desprende que en la mezcla de CP con 30% de MK2 la hidratación del CP y formación de fases hidratadas debido a las reacciones puzolánicas fue más rápida, formando mayor cantidad de fases amorfas no identificadas mediante DRX; siguen en orden de velocidad de hidratación decreciente las mezclas elaboradas con 15% MK2 y 30% MK1; y finalmente las mezclas elaboradas con 15% MK1.

8.2.3. DTATG

En las Figuras 8.9, 8.10 y 8.11 se muestran los termogramas obtenidos mediante análisis DTA realizados a las pastas con CP, 15 y 30% de MK1 y MK2, a la edad de 2, 7 y 28 días.

Los picos endotérmicos identificados entre 110 y 310 °C corresponden a la descomposición de las fases CSH y alumínicas hidratadas obtenidas durante la hidratación (Ambroise J. et al., 1985; Morsy M.S., 2005); el pico endotérmico producido entre 450 a 600 °C corresponde a la deshidratación del CH (Antoni M. et al., 2012).

En las pastas elaboradas con CP, la formación de las fases CSH y CH se debe a la hidratación de las fases C_3S y C_2S (ec. 5.1 y 5.2); mientras que las fases alumínicas hidratadas se generan por la hidratación de las fases C_3A y C_4AF . Cuando se analizan las pastas elaboradas con reemplazo de arcillas caolínicas calcinadas, la fase CSH se genera debido a la hidratación del cemento y a las reacciones puzolánicas (ec. 5.3 y 5.5); la fase CH generada durante la hidratación del cemento, es utilizada como reactivo en las reacciones puzolánicas

(ec. 5.3 y 5.5) por lo que cuando la arcilla caolinítica calcinada es muy reactiva, el pico del CH disminuye rápidamente; las fases aluminicas hidratadas se producen debido a la hidratación del cemento y a las reacciones puzolánicas (ec. 5.3, 5.5, 5.6 y 5.7): es por esto que tanto a los 2 como a los 7 días de hidratación, el pico endotérmico asociado a las fases aluminicas hidratadas es más marcado en las pastas realizadas con mezcla de arcillas caoliníticas calcinadas y CP, aumentando a los 7 días y siendo más pronunciado aún a los 28 días.

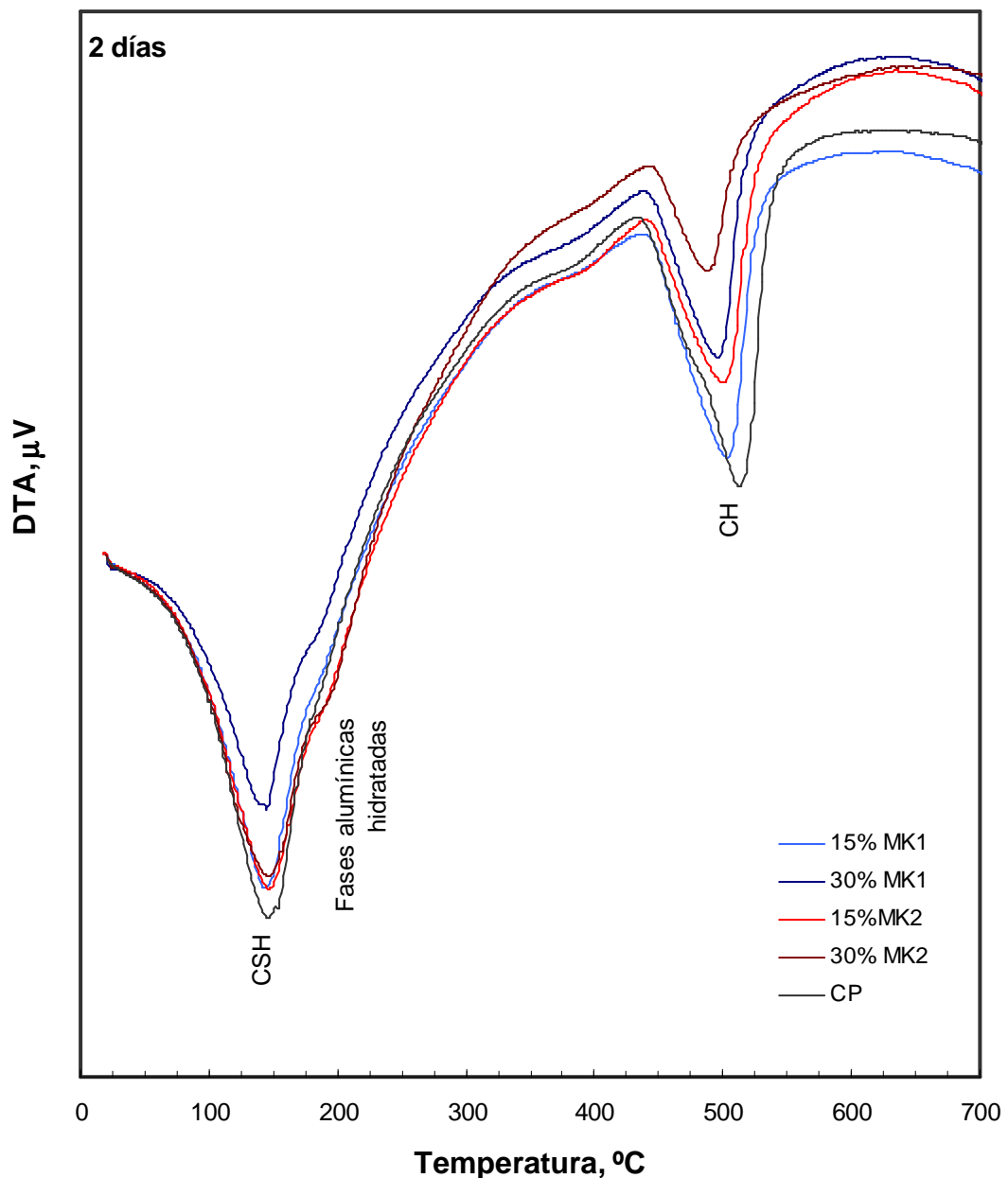


Figura 8.9. DTA pastas hidratadas a la edad de 2 días.

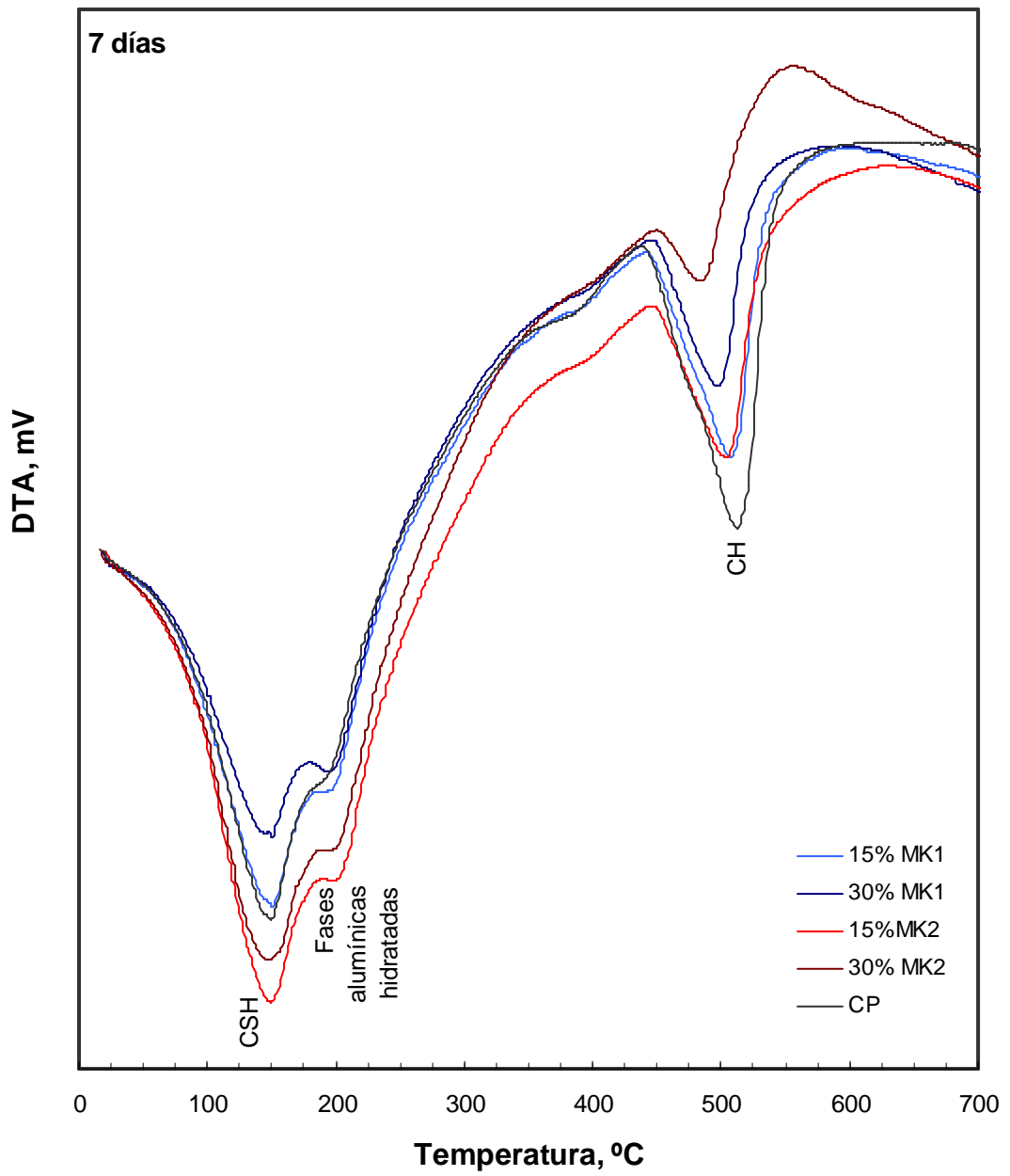


Figura 8.10. DTA pastas hidratadas a la edad de 7 días.

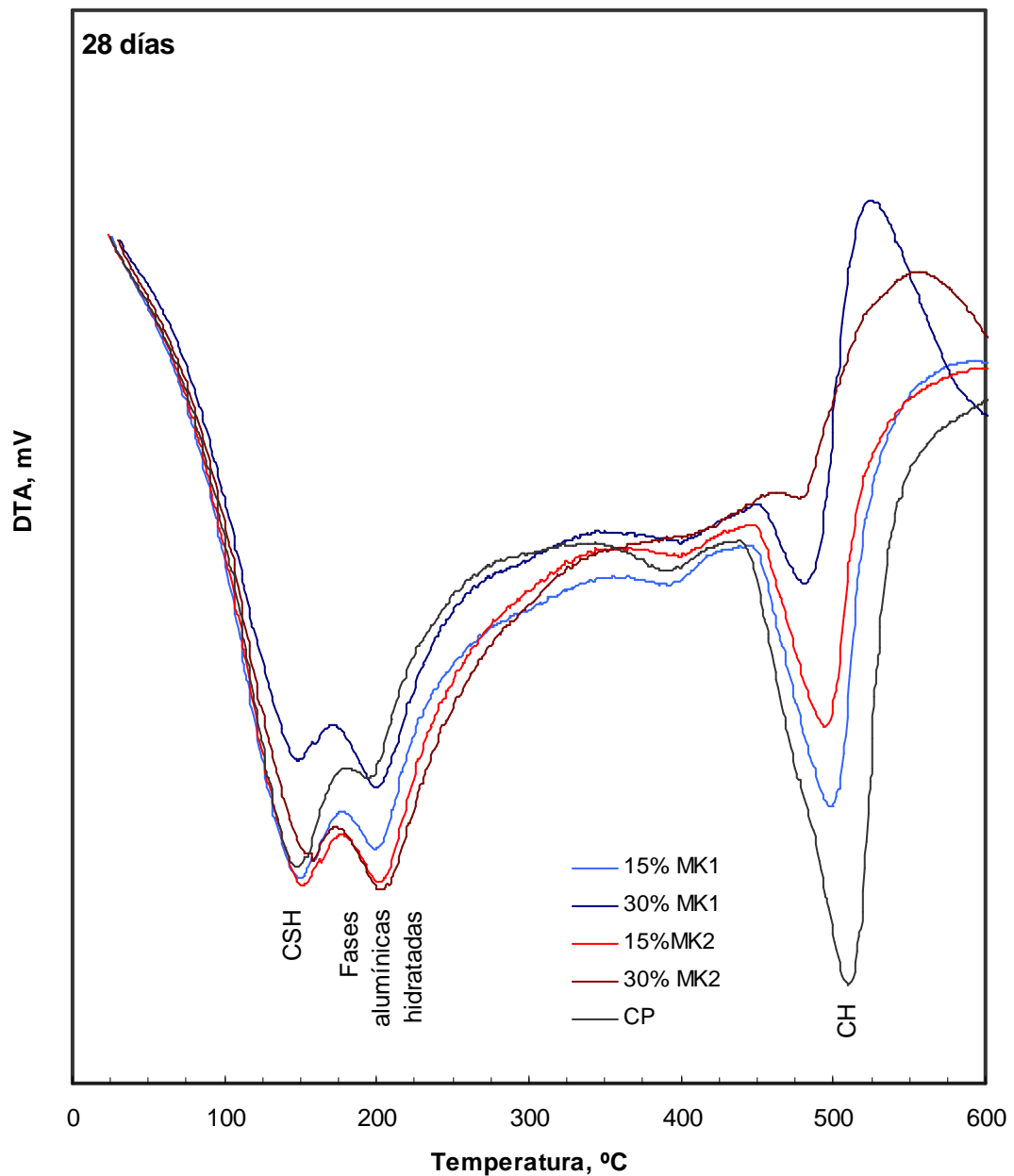


Figura 8.11. DTA pastas hidratadas a la edad de 28 días.

El análisis gravimétrico de las pastas se determinó simultáneamente con el DTA, con el objetivo de comparar la cantidad formada de cada fase. La pérdida de peso registrada hasta 400 °C, corresponde a la deshidratación de las fases CSH y aluminicas hidratadas, mientras que la pérdida de peso entre 400 y 600 °C es debida a la deshidratación del CH (Morsy M.S., 2005; Antoni M. et al., 2012).

En las Figuras 8.12, 8.13 y 8.14 se presentan los resultados obtenidos en los análisis TG realizados a las pastas a las edades de 2, 7 y 28 días.

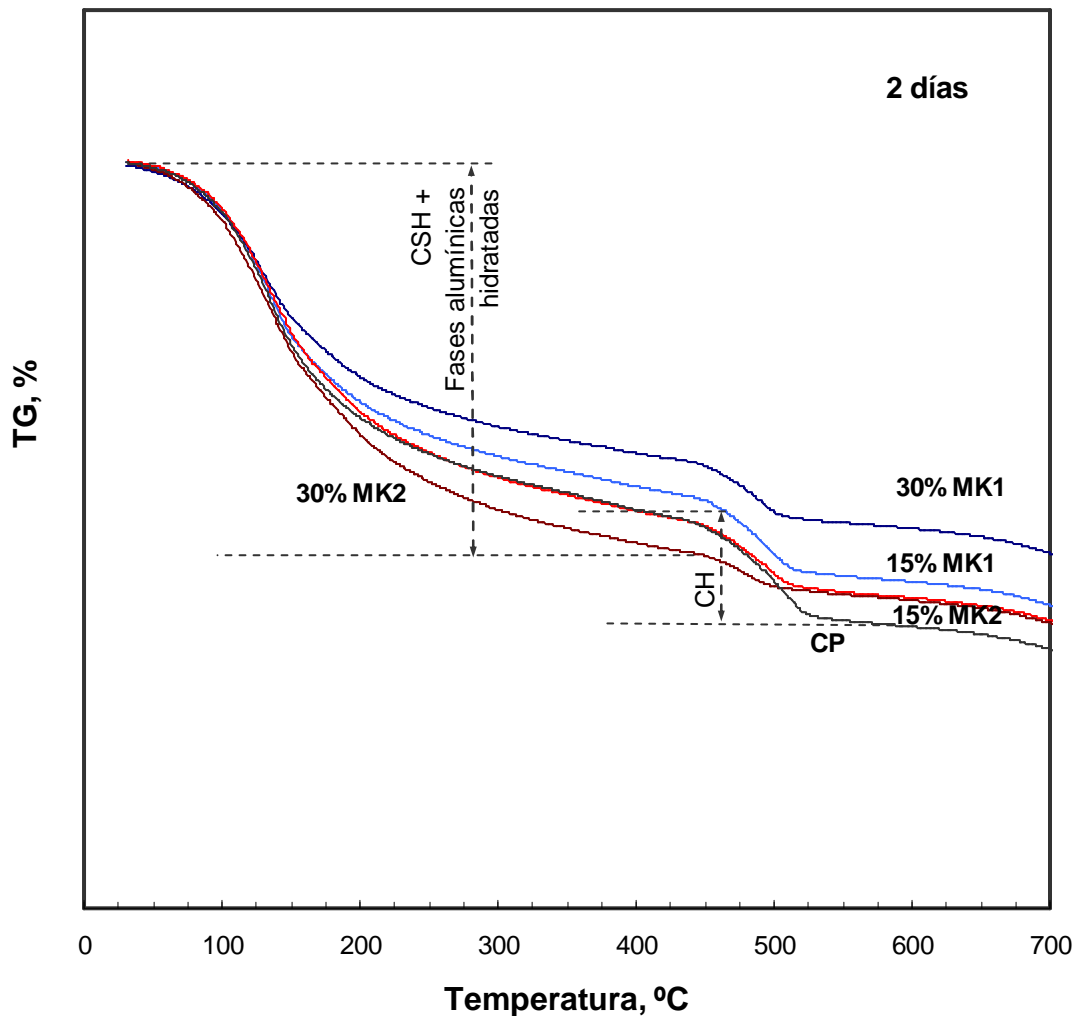


Figura 8.12. TG pastas hidratadas a la edad de 2 días.

Del análisis TG a los 2 días de edad, se desprende que las pastas elaboradas con CP poseen la mayor cantidad de fase CH (Figura 8.12), corroborando lo determinado en el análisis DRX (Figura 8.6 y Tabla 8.1). La pasta elaborada con 30% MK2 posee la menor cantidad de fase CH, debido al consumo de la misma en las reacciones puzolánicas, esto se puede corroborar con este mismo análisis ya que esta pasta es la que mayor cantidad de fases CSH y alúminicas hidratadas posee. La pasta elaborada con 15% MK2, posee menor cantidad de CH que la de CP y similar cantidad de fases CSH y alúminicas hidratadas, como consecuencia de la dilución y de las reacciones puzolánicas. Las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK1 poseen menor cantidad de CH y menor cantidad de fases CSH y alúminicas hidratadas que las de CP debido al efecto de dilución, siendo más marcado en la pasta con 30% de MK1, mostrando la lenta reacción puzolánica de la muestra MK1 (cap. 7).

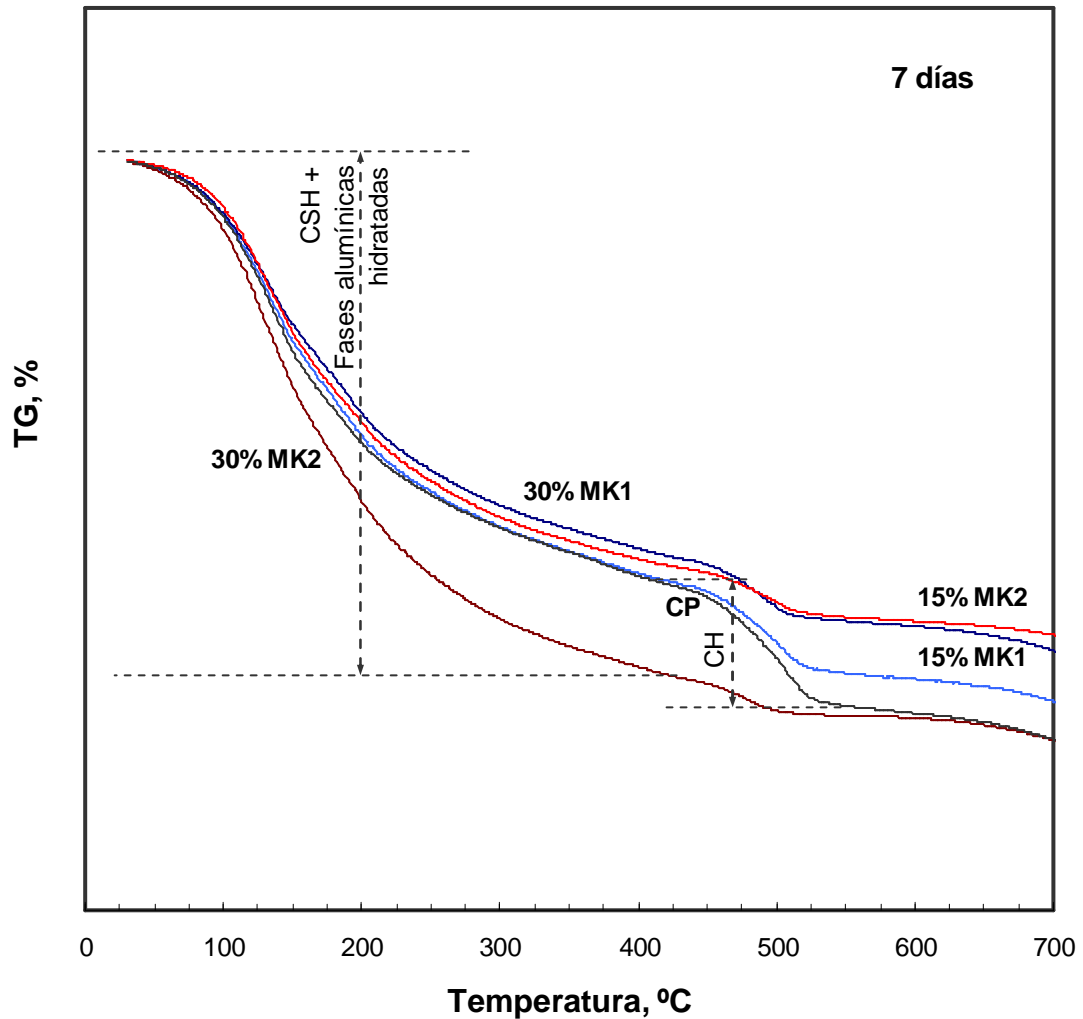


Figura 8.13. TG pastas hidratadas a la edad de 7 días.

En la Figura 8.13 se muestran los resultados del análisis TG a la edad de 7 días. En todas las pastas se aprecia un aumento en la hidratación debido a la mayor cantidad de fases CSH y alumináticas hidratadas formadas respecto a los dos días de edad (Figura 8.12). La pasta elaborada con 30% MK2 es la que presenta una menor cantidad de fase CH y mayor cantidad de fases CSH y alumináticas hidratadas. Las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK1 formaron mayor cantidad de fases hidratadas respecto a los 2 días, mostrando un aumento en la reacción puzolánica, obteniendo en el caso de la pasta con 15% MK1, similar cantidad de fases hidratadas a las obtenidas en las pastas con CP.

A la edad de 28 días mediante el análisis TG (Figura 8.14) se puede apreciar que la pasta con 30% de MK2 presenta la mayor cantidad de fases CSH y alumináticas hidratadas, siguiendo en orden decreciente las pastas 15% MK2, CP, 15% MK1 y 30% MK1. Al igual que a la edad de 7 días (Figura 8.13) la pasta CP posee la mayor cantidad de CH, aunque a los 28 días su diferencia con las demás pastas se acentúa.

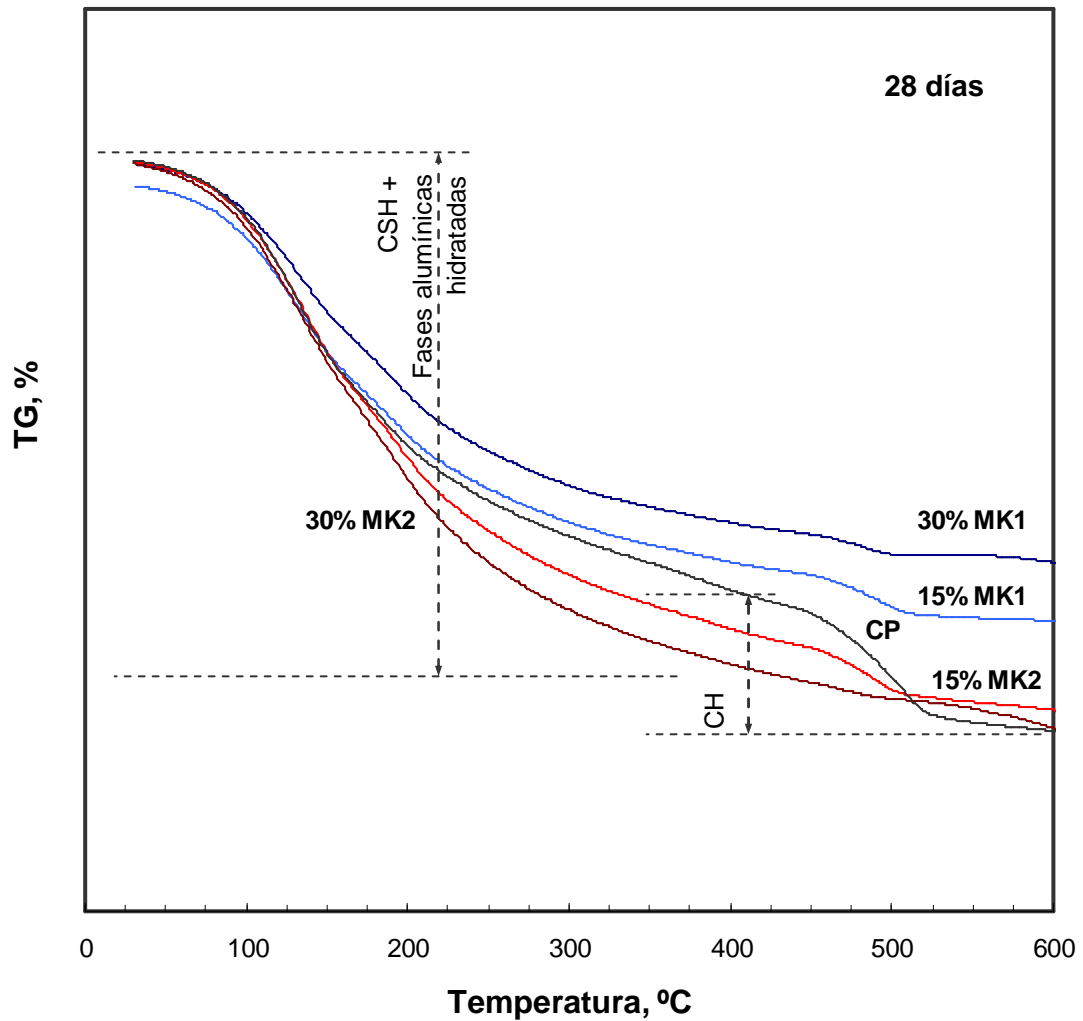


Figura 8.14. TG pastas hidratadas a la edad de 28 días.

8.3. Análisis de distribución de poros en pastas

El reemplazo parcial de CP por MK, produce un refinamiento en la estructura porosa de la pasta y el mortero, disminuyendo la permeabilidad y contribuyendo a un aumento de la durabilidad, debido al efecto filler y a la reacción puzolánica, cuando la MK agregada se encuentra finamente molida (Janotka et al., 2010).

El análisis de distribución de poros en las pastas elaboradas con CP y diferentes porcentajes de MK1 y MK2, se realizó utilizando un porosímetro de intrusión de mercurio Termo Fisher Scientific S.p.A. Mod. PA 440, entre 0 y 400 MPa (6440 a 3,67 nm de radio de poro), según ASTM D-4404: las Figuras 8.15, 8.16 y 8.17, muestran los resultados obtenidos a los 2, 7 y 28 días de edad.

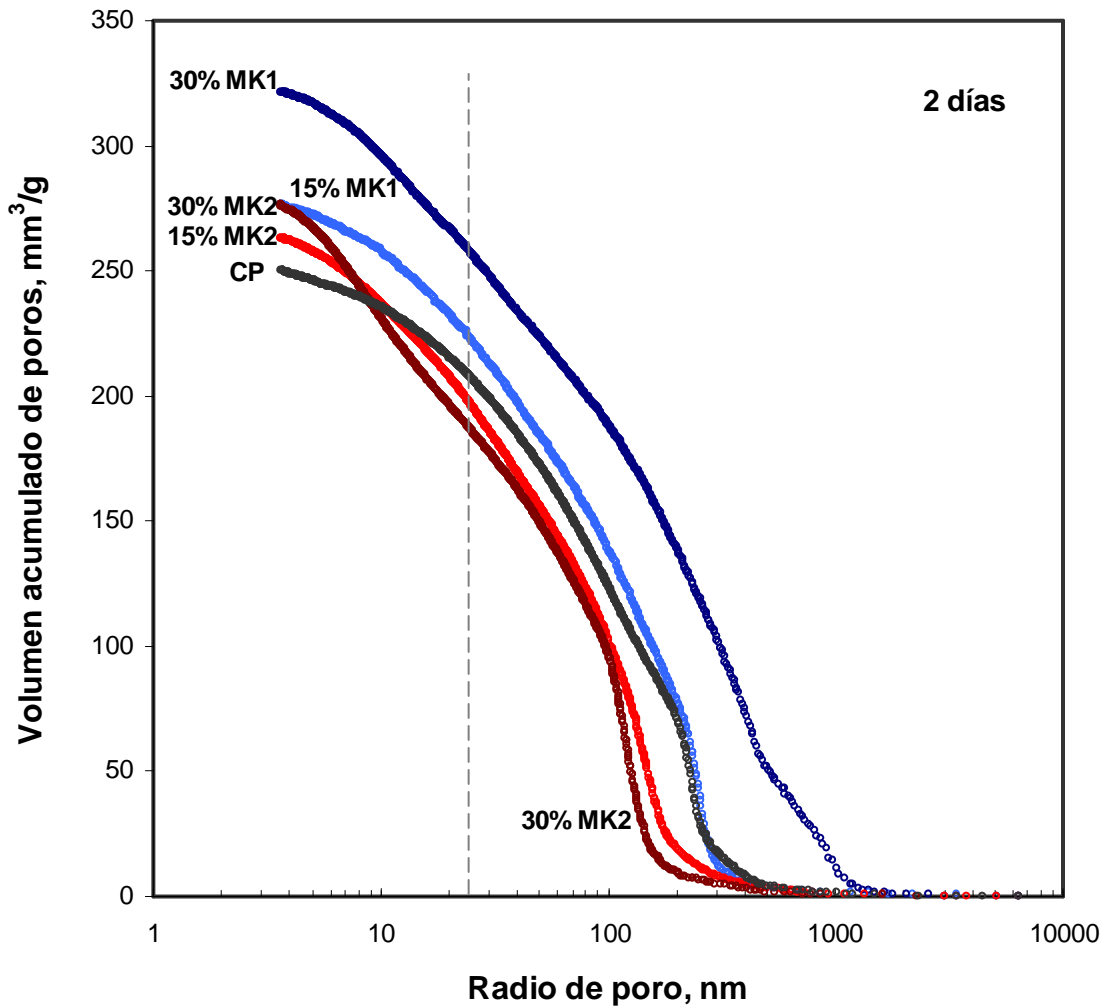


Figura 8.15. Distribución de tamaño de poros en pastas, 2 días de hidratación.

Las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK2, presentan una marcada disminución del tamaño de poros cuando se las compara con la pasta de CP, a los dos días de hidratación. Esto se debe a la elevada reactividad de MK2 (Tabla 8.1) y a la gran cantidad de partículas de menor tamaño respecto a las del CP incorporadas (Figura 8.1). En las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK1, no se aprecia una disminución del tamaño de poros: esta muestra es menos reactiva y posee un tamaño medio de partículas (d_{50}) más gruesa que el CP (Tabla 8.2). Esta tendencia es más marcada en las pastas elaboradas con 30% de MK1, con mayor porcentaje de reemplazo menos reactivo.

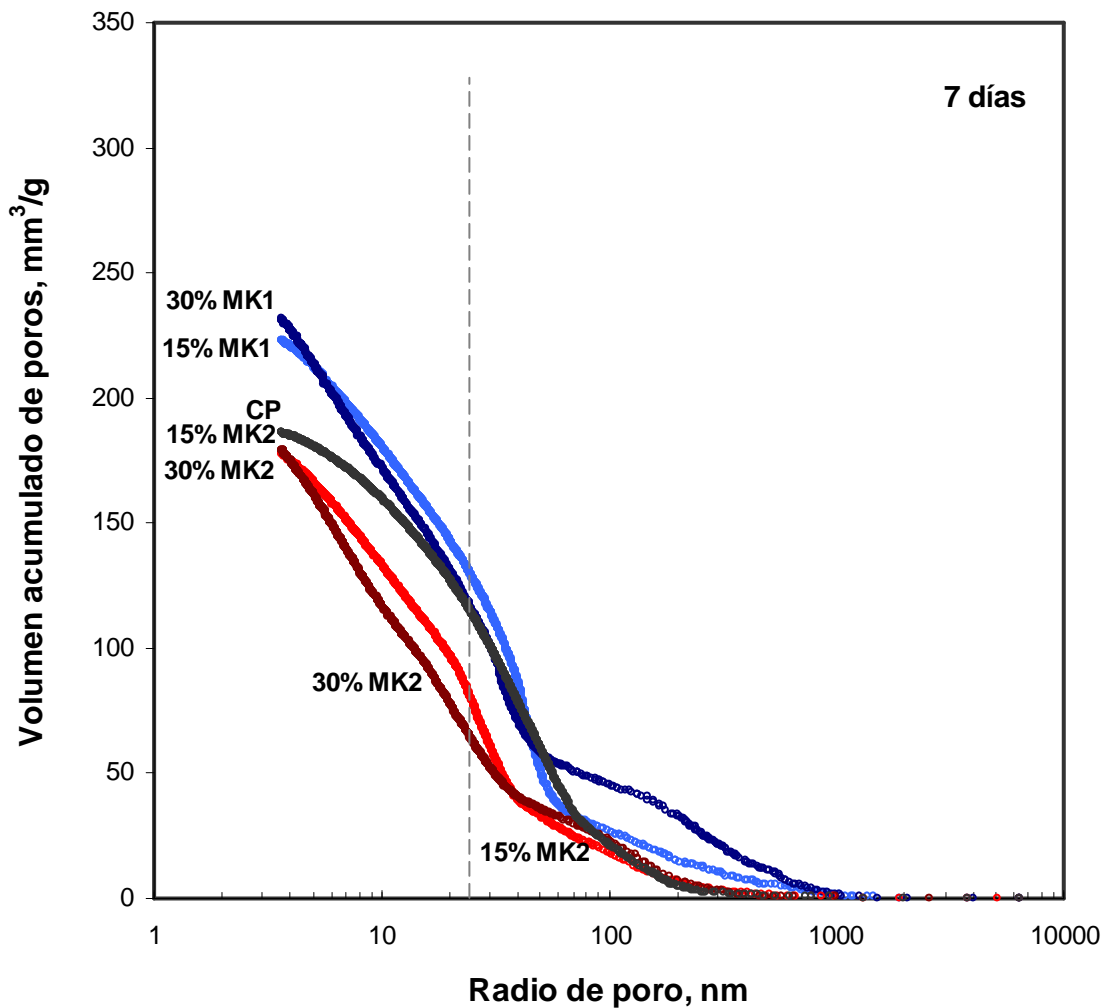


Figura 8.16. Distribución de tamaño de poros en pastas, 7 días de hidratación.

Para todas las pastas, se observa un refinamiento de poros con el transcurso de la hidratación entre los 2 y 7 días de edad (Figuras 8.15 y 8.16). Las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK2, son las que menor volumen total de poros acumulados poseen a los 7 días de hidratación; siguiendo las elaboradas con CP y finalmente las que poseen 15 y 30% de MK1. Estas últimas mejoraron su desempeño respecto al obtenido a 2 días de hidratación, evidenciando su lenta reactividad.

A la edad de 28 días, las pastas elaboradas con reemplazo de arcilla caolinítica calcinada presentan un refinamiento de poros más marcado cuando se las compara con las de 7 días de hidratación (Figuras 8.17 y 8.16), mientras que este refinamiento no es tan pronunciado en las pastas elaboradas con CP.

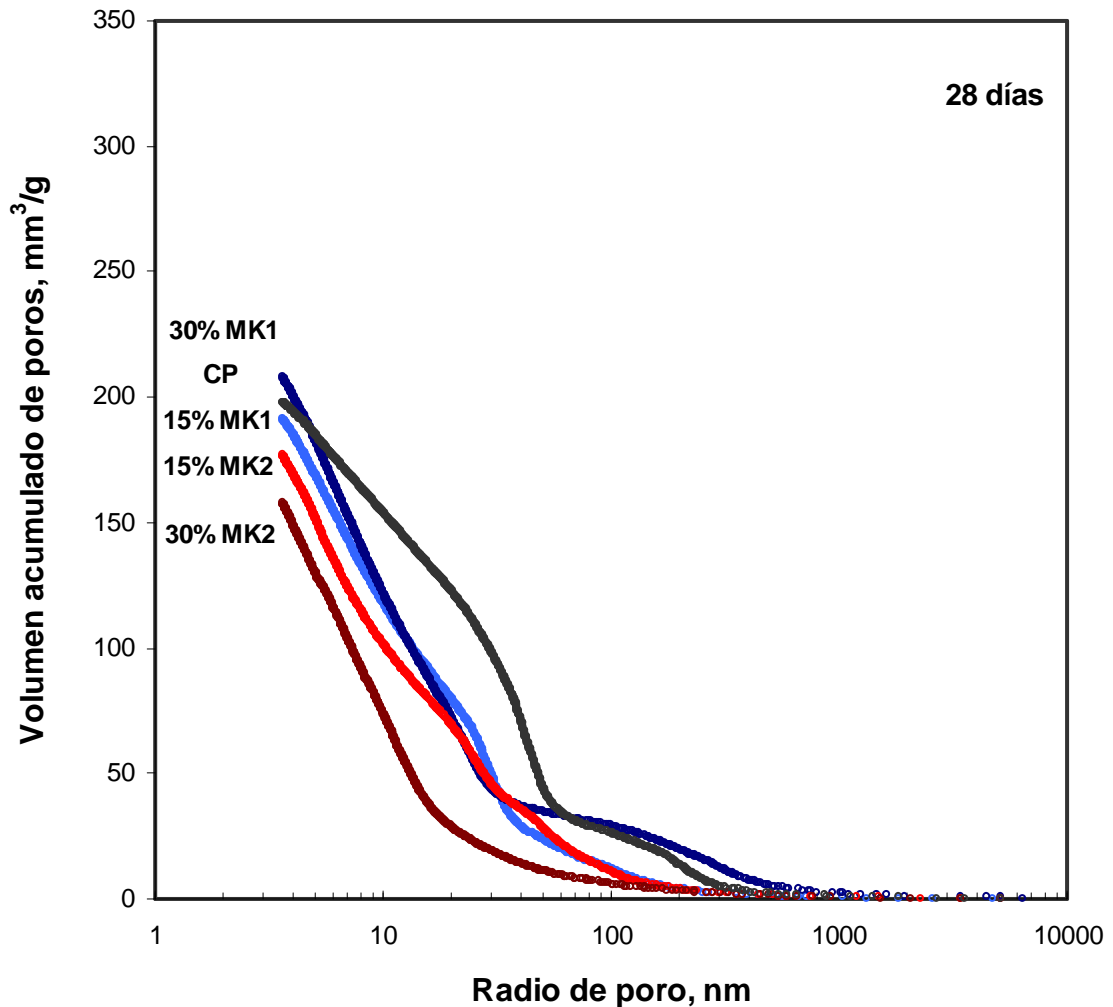


Figura 8.17. Distribución de tamaño de poros en pastas, 28 días de hidratación.

En la Tabla 8.2, se resume la distribución del tamaño de poros en las diferentes pastas. Las pastas elaboradas con 15 y 30% de MK1 son las que mayor volumen de poros acumulados poseen a los 2 y 7 días de hidratación, obteniendo el mayor volumen en los poros de radio entre 100 y 1000 nm a los 2 días, y entre 10 y 100 nm a los 7 días. Las pastas elaboradas con 15 y 30 % de MK2 no poseen el menor volumen acumulado de poros a la edad de 2 días, pero tienen el mayor volumen comprendido entre radios de 10 a 100 nm, mientras que en las pastas de cemento se encuentra en radio de poros entre 100 y 1000 nm. A la edad de 7 días, las pastas con 15 y 30% de MK2 poseen el menor volumen acumulado de poros. Todas las pastas tienen el mayor volumen de poros entre radios de 10 a 100 nm. Finalmente a los 28 días de edad, las pastas elaboradas con 30% de MK2 tienen el menor volumen acumulado de poros.

Tabla 8.2. Volumen de tamaño de poros en las pastas a los 2, 7 y 28 días de hidratación.

Volumen mm ³ /g - 2 días					
rango nm	CP	15%MK1	30%MK1	15%MK2	30%MK2
3,7-10	15	17	24	28	44
10-100	111	119	108	138	136
100-1000	123	139	175	97	96
Total (3,7-2000)	249	275	321	263	276
Volumen mm ³ /g - 7 días					
3,7-10	26	42	58	45	62
10-100	139	158	128	116	94
100-1000	21	23	45	18	23
Total (3,7-2000)	186	223	231	179	179
Volumen mm ³ /g - 28 días					
3,7-10	44	73	84	75	82
10-100	128	106	93	91	68
100-1000	26	12	29	11	6
Total (3,7-2000)	198	191	206	177	156

8.4. Morteros: comportamiento mecánico y velocidad de succión capilar.

Las propiedades mecánicas fueron analizadas mediante resistencia a la compresión y la velocidad de succión capilar utilizando la norma IRAM 1871. Para estos ensayos se utilizaron morteros plásticos (1:3) elaborados con arena normalizada IRAM 1633 y con una relación agua/material cementante de 0,50.

8.4.1. Resistencia a la compresión

El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado en morteros según lo descrito en 4.1.5, a las edades de 2, 7 y 28 días. En la Tabla 8.3 se presentan los valores de resistencia a la compresión (RC) e índice de actividad puzolánica (IAP) para los morteros elaborados con 15 y 30% de MK1 y MK2, y para los elaborados con CP.

Tabla 8.3. Resistencia a la compresión en morteros (RC en MPa) e índice de actividad puzolánica (IAP) a los 2, 7 y 28 días de edad.

Edad, días		CP	15%MK1	30%MK1	15%MK2	30%MK2
2	RC	25	20,2	14,9	23,7	21,2
	IAP		0,81	0,60	0,95	0,85
7	RC	30,6	27,3	26,1	36,3	34,9
	IAP		0,89	0,85	1,18	1,14
28	RC	38,4	38,8	33,9	43,7	48,8
	IAP		1,01	0,88	1,14	1,27

El volumen total acumulado de poros en las pastas, puede relacionarse en forma directa con la resistencia a la compresión desarrollada en los morteros a las edades de 2, 7 y 28 días (Figura 8.18), siendo el coeficiente de determinación R^2 superior a 0,85.

Se concluye que a menor volumen acumulado de poros en pastas, mayor es la resistencia a la compresión desarrollada en morteros.

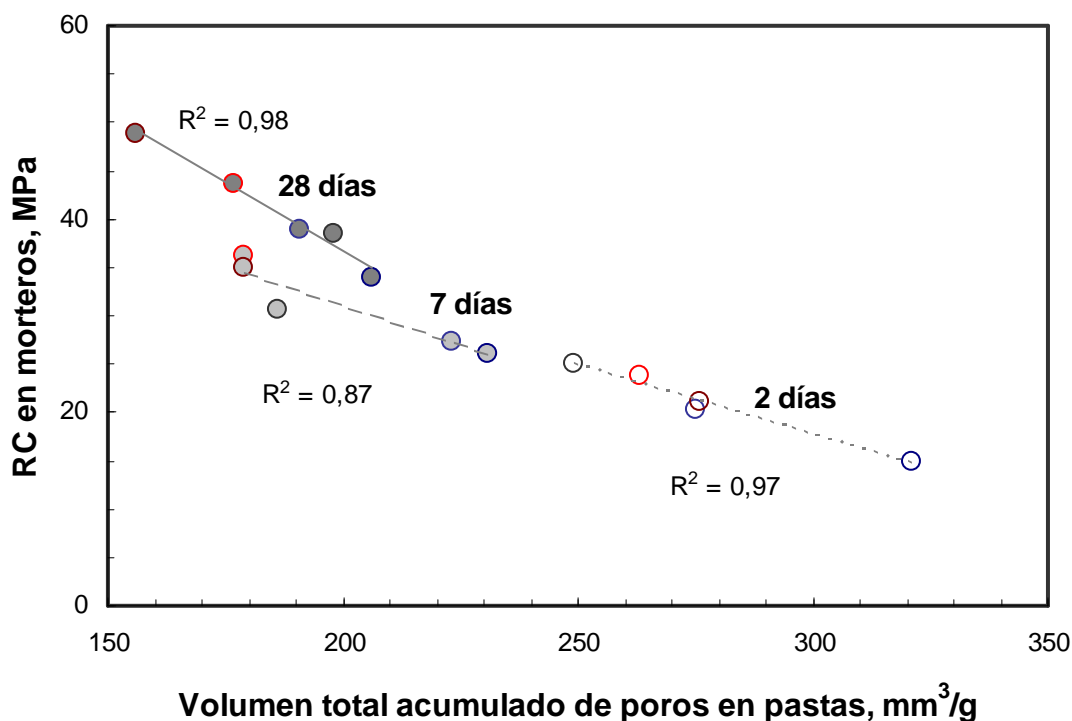


Figura 8.18. Resistencia a la compresión en morteros en función del volumen total de poros acumulado en pastas.

8.4.2. Velocidad de succión capilar

La velocidad de succión capilar es un parámetro asociado a la durabilidad del hormigón o mortero (IRAM 1871). En el ensayo de velocidad de succión capilar, los morteros son sumergidos en agua parcialmente. Se impermeabiliza la cara lateral (perímetro), de manera tal que el ingreso del flujo de agua en el mortero sea unidireccional (IRAM 1871; Taus V.L., 2010). Mediante este ensayo, se determinará la capacidad con la que el mortero absorbe agua en función del tiempo. Se realizó por duplicado en probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 200 mm de alto curadas en cámara húmeda durante 24 horas, luego se desmoldaron y se sumergieron completando hasta los 28 días en agua saturada con cal a 20 ± 1 °C. Los morteros se elaboraron con 15 y 30% de MK2, muestra y porcentajes de reemplazo para las cuales se obtuvieron los mejores valores de resistencia a la compresión (Tabla 8.3), y únicamente con CP. Se utilizó una relación agua/material cementante de 0,5. Luego del curado, las probetas se aserraron para obtener las muestras a analizar, se secaron en estufa a 50 °C hasta masa constante, impermeabilizaron y sumergieron parcialmente en agua, registrando la variación en el peso de las mismas a diferentes intervalos de tiempo (IRAM 1871). Para cada intervalo de tiempo se calcula el incremento de masa por unidad de área. Se grafica la capacidad de succión capilar (C_t) del mortero en gramos por metro cuadrado, en función de la raíz cuadrada del tiempo en segundos. La velocidad de succión capilar (S) en gramos por metro cuadrado por segundo a la un medio, se calcula como la pendiente de la recta obtenida mediante cuadrados mínimos (IRAM 1871).

En la Figura 8.19 se representa la capacidad de succión capilar en función del tiempo (C_t) para los morteros con 15 y 30% de MK2 y el de CP.

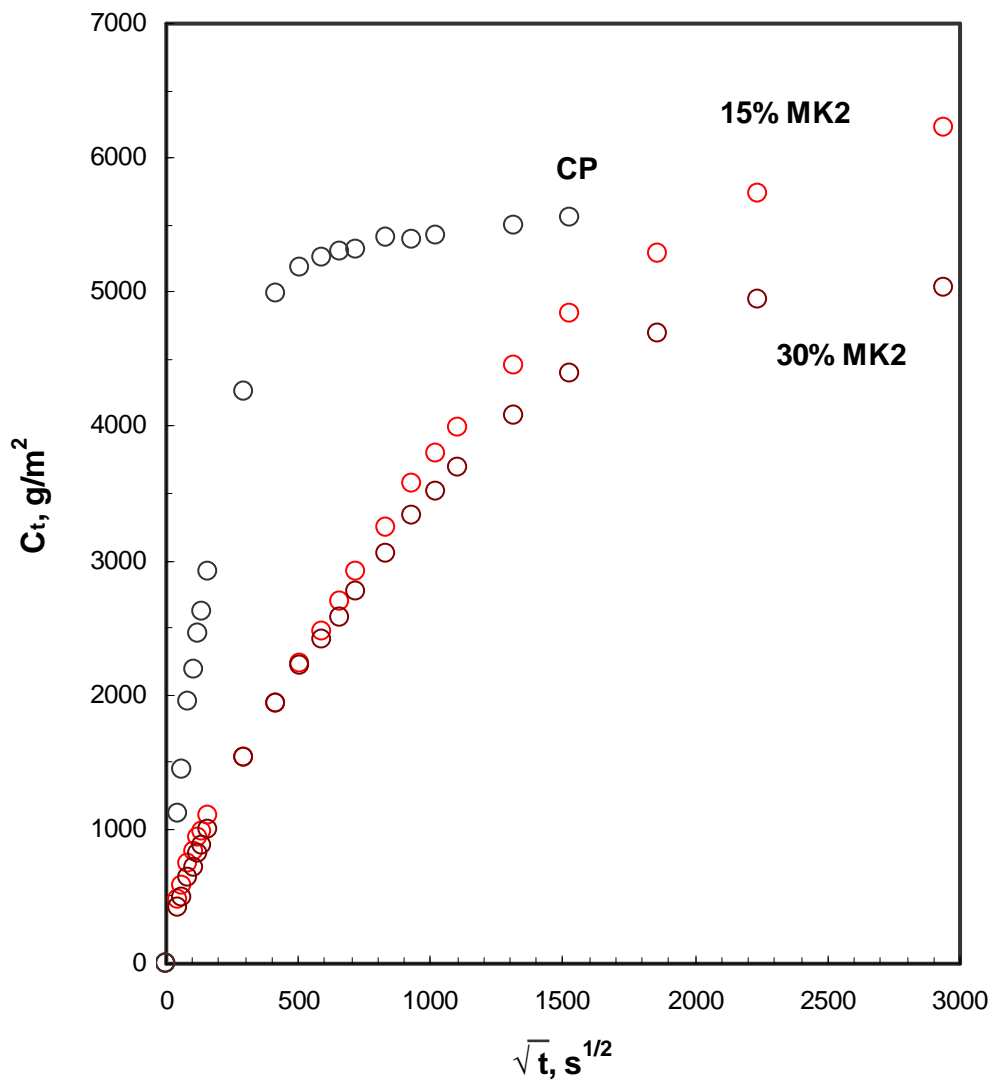


Figura 8.19. Capacidad de absorción capilar (C_t) en función de la raíz del tiempo.

En la Figura 8.20, se grafica únicamente la región de C_t utilizada para determinar la velocidad de succión capilar S según la Norma IRAM 1871. En el mismo gráfico se muestra el cálculo de la pendiente y la bondad del ajuste mediante R^2 .

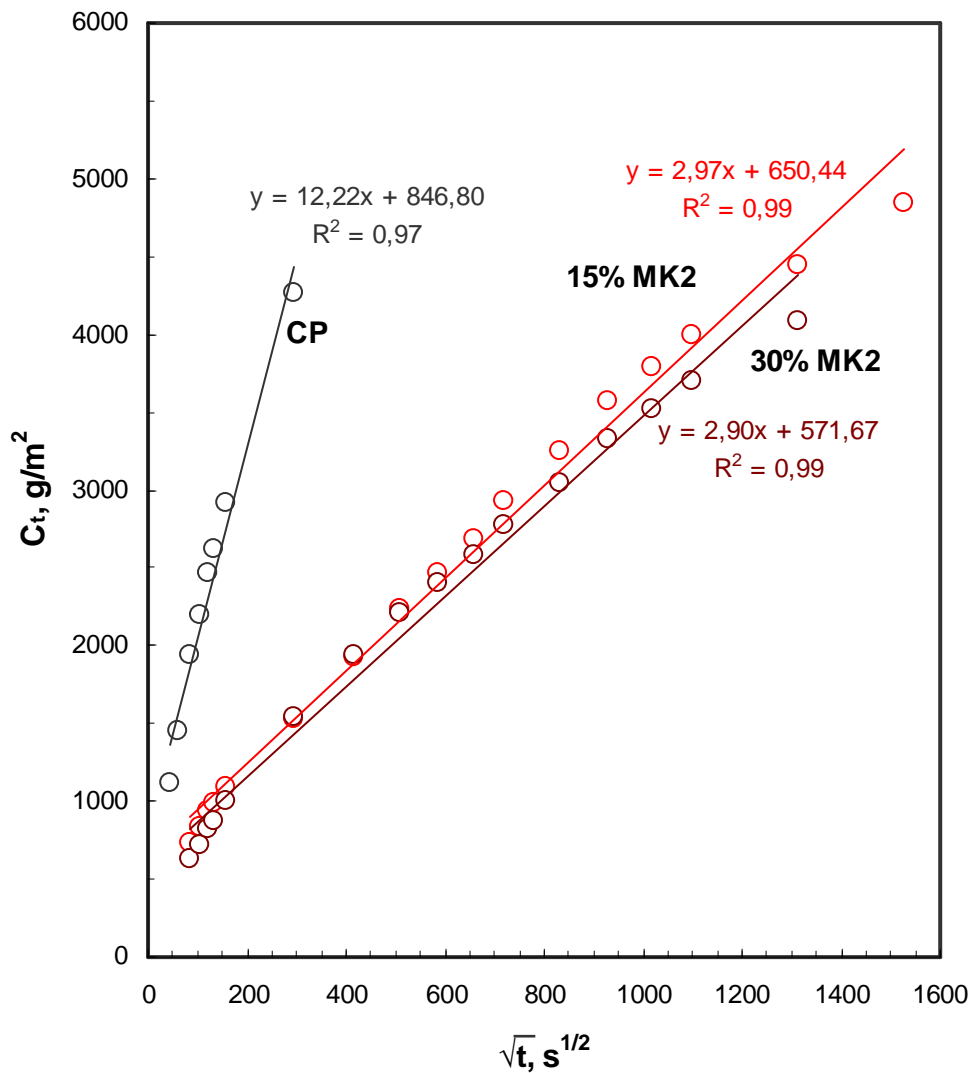


Figura 8.20. Cálculo de la velocidad de succión capilar S: pendiente.

Los valores de S obtenidos son de 12,22 $\text{g/m}^2\text{s}^{1/2}$ para el mortero CP, y de 2,97 y 2,90 $\text{g/m}^2\text{s}^{1/2}$ para los morteros de 15 y 30% MK2 respectivamente. Se aprecia una reducción significativa de la velocidad de succión capilar cuando se reemplaza parte del CP por MK2, siendo mayor la disminución al incrementar el reemplazo de 15 al 30%.

8.5. Conclusiones parciales

En las pastas elaboradas con distintos porcentajes de MK1 (puzolana menos reactiva) y MK2 (puzolana más reactiva) mediante calorimetría, se concluye que en las primeras horas de reacción, la formación de fases hidratadas fue mayor en las mezclas de CP con 30% de MK2, siguiendo las con 15% MK2, luego las realizadas sólo con CP, las de 15% MK1, y finalmente las de 30% MK1.

A los 2 días de hidratación, la mayor cantidad de fases hidratadas formadas y el mayor consumo de CH determinado a partir de DTA/TG y DRX corresponde a las mezclas realizadas con 30% MK2, y el menor a las realizadas con 30% MK1; mientras que cuando se analiza la estructura porosa desarrollada, las pastas de CP poseen el menor volumen de poros acumulado. Los valores de resistencia a la compresión medidos en morteros a esta edad, para las muestras con 30% MK2, son menores a los de los morteros de CP, pero aceptables (IAP 0,85), mientras que para los morteros con 30% MK1 se registraron los menores valores (IAP 0,60).

A los 7 días de hidratación, la mayor cantidad de fases hidratadas continúan determinándose en la pasta que contiene 30% MK2, pero mejoran las pastas con 15% MK2, encontrando similar cantidad de fases hidratadas a las determinadas en el CP. A esta edad, las pastas con 30 y 15% MK2 son las que menor volumen acumulado de poros desarrollan, registrando además mayores valores de resistencia a la compresión en los morteros elaborados con MK2 respecto al del CP: IAP = 1,18 para 15% MK2 y IAP = 1,14 para 30% MK2.

A la edad de 28 días, los morteros elaborados tanto con 30 y 15% MK2, como el elaborado con 15% MK1, desarrollan mayor valor de resistencia a la compresión que el mortero CP (IAP = 1,27 30% MK2; IAP = 1,14 15% MK2 y IAP = 1,01 15% MK1); obteniendo un valor aceptable para el mortero con 30% MK1 (IAP 0,88).

Del estudio realizado se desprende la importancia de conocer la reactividad de las arcillas caoliníticas calcinadas utilizadas, siendo altamente beneficioso desde el punto de vista del comportamiento mecánico y la velocidad de succión capilar, la utilización de un porcentaje de reemplazo elevado (30%) cuando la muestra es muy reactiva: MK2. Si se dispone de arcillas caoliníticas calcinadas de menor reactividad, se aconseja la utilización de menores porcentajes de reemplazo (15%), pudiendo lograr a partir de los 28 días comportamiento similar al CP y teniendo a menores edades (2 y 7 días) un buen desempeño (IAP>0,8).

A partir de todos los ensayos realizados: calorimetría, DRX, DTA/TG, porosimetría, resistencia a la compresión, velocidad de succión capilar; se pudo corroborar la elevada reactividad de la arcilla caolinítica calcinada MK2 y la posibilidad de utilizar la misma con un porcentaje del 30% en peso en la formulación del cemento, obteniendo resultados altamente satisfactorios.

9 - ESTIMACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE ENERGÍA Y EMISIONES DE CO₂

9.1. Introducción

La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha pasado de 135 ppm en 1958 a 343 ppm en 1984, y se puede afirmar con certeza que este aumento se ha debido a la producción y consumo de combustibles fósiles y al cambio de uso de la tierra. En 1992 se sobrepasó el nivel de 350 ppm. Son las emisiones provenientes de la combustión y la transformación del petróleo, el carbón y el gas natural, con grandes reservas aún por consumir, las que pueden provocar cambios climáticos notables. Estas emisiones suponen casi el 80% del total. Si continúa el nivel actual de aumento (entre 1 y 2% anual desde 1973), en el año 2100 la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera sería un 100% más elevada que en la época preindustrial (Anglada M.L., 1998).

El debate científico sobre el efecto invernadero y el calentamiento global de la Tierra es muy antiguo, mucho más que el referente a la disminución de la capa de ozono estratosférico. A pesar de ello, recién en 1992 cuando se realizó la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro se propuso y firmó el Convenio sobre el Cambio Climático. El objetivo del Convenio es “lograr la estabilización de las concentraciones de los gases que producen el efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias de origen humano peligrosas para el sistema climático”. El Convenio apunta a la estabilización de estas emisiones a los niveles de 1990 (Anglada M.L., 1998).

Dos de los inconvenientes que afectan a la industria de la producción del cemento son la energía que se consume y su contribución al cambio climático.

La producción de 1 tonelada de clinker produce aproximadamente 1 tonelada de CO₂ (Schneider M. et al., 2011), esto representa el 4% de la emisión global de CO₂, y el 11% de la emisión industrial. Más del 50% del cemento es utilizado en China y el 5% en EE.UU (Pounds T.M., 2009). En los próximos años, se estima que la demanda de materiales cementicios aumentará rápidamente para cubrir las necesidades de vivienda e infraestructura de la población. Para el año 2050, las previsiones en la producción de cemento mundial varían entre $3,69 \times 10^9$ t/año en un escenario de bajo crecimiento, a 5×10^9 t/año en un escenario de alto crecimiento (WBCSD 2009); lo que representa un aumento de 2,5 veces la producción mundial de cemento de 2010. El mayor crecimiento de la demanda se espera que ocurra principalmente en los países en vías de desarrollo, los cuales no están incluidos en el Anexo I del protocolo de Kyoto y por lo tanto no tienen la obligación de reducir las emisiones totales de CO₂. Entre ellos, los países de Latinoamérica han identificado como metas del milenio, la necesidad de reducir el déficit de viviendas

(mayor al 30%) y de acceso a obras de infraestructura vial, saneamiento y energéticas. En Argentina, la producción de cemento fue record en 2010 alcanzando $10,5 \times 10^6$ t/año, con un consumo de 254 kg/hab, dicho valor alcanza los 700 kg/hab en un país en desarrollo con inversión en infraestructura y es de aproximadamente 500 kg/hab en un país desarrollado.

En el horno de cemento, aproximadamente el 50% del CO_2 proviene de la combustión del combustible y el restante 50% de la descarbonatación de la caliza (Construcción y tecnología, 1992). La sustitución de clinker con escoria granulada de alto horno, cenizas volantes y otros componentes minerales, reduce las emisiones de CO_2 en la producción de clinker, incluyendo el proceso la quema de combustible y las emisiones indirectas (Pounds T.M., 2009). La necesidad de nuevos materiales cementantes suplementarios, surge de la escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria, ceniza volante) o de su localización (puzolanas naturales en regiones muy alejadas) que ocasiona un importante consumo de energía, impacto ambiental negativo y elevado costo, debido al transporte.

Entre los materiales utilizados como puzolanas, se encuentran las arcillas activadas térmicamente, el rango de temperaturas para su activación (550 °C a 900 °C) es inferior a la temperatura de clinkerización (1450 °C), lo que implica un menor consumo de energía con la consecuente disminución en la emisión de CO_2 . Además, uno de los productos de reacción en la activación de las arcillas es H_2O y no CO_2 como en el caso del clinker, factor favorable desde el punto de vista del medio ambiente (cap. 1).

En los capítulos anteriores de esta tesis se han analizado diferentes arcillas caoliníticas argentinas calcinadas, y evaluado los factores que influyen en la actividad puzolánica de las mismas; en este capítulo se incluirá el aspecto ambiental, determinando la disminución en el consumo de energía durante los procesos de calcinación, y de las emisiones de CO_2 debido al menor consumo de energía y menor utilización de clinker.

9.2. Cálculos energéticos

9.2.1. Energía de activación térmica de arcillas caoliníticas

La cantidad de energía asociada a la activación térmica de arcillas caoliníticas, se calculó considerando datos termodinámicos tabulados y obteniendo la energía total como sumatoria de entalpías correspondientes a caminos hipotéticos, según el esquema presentado en la Figura 9.1. Un método similar fue propuesto por Allaboun H. y Al-Otoom A.Y. (2008) para determinar la energía involucrada en la producción de clinker utilizando combustibles alternativos.

Cuando se realizan los cálculos energéticos, en primer lugar debe determinarse para cada arcilla caolinítica la cantidad de Caolinita e impurezas presentes, siendo mayor la cantidad

de Caolinita en la muestra K1 y menor en K5 (Tabla 3.2). Dadas estas diferencias, la cantidad de energía necesaria para la activación de las muestras K1-K5 será diferente.

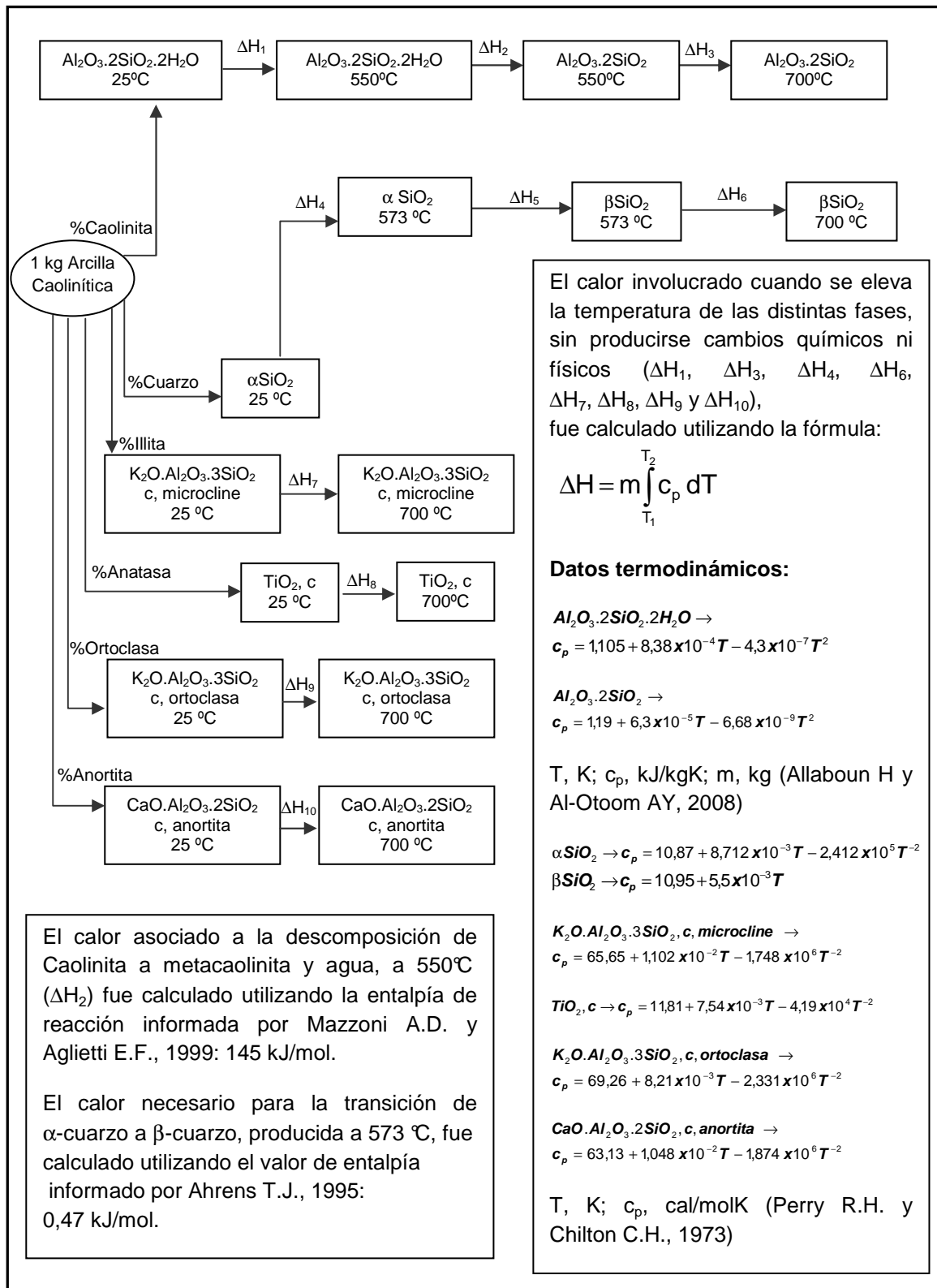


Figura 9.1. Esquema de caminos hipotéticos para el cálculo de la energía implicada en la obtención de arcillas caoliníticas calcinadas a 700°C a partir de arcillas caoliníticas a 25 °C.

9.2.2. Energía involucrada en la producción de cemento con arcillas caoliníticas calcinadas

El calor total para la activación térmica de las arcillas caoliníticas, se obtiene sumando los valores obtenidos en ΔH_1 a ΔH_{10} (Figura 9.1). En primer lugar se obtuvieron los valores de energía necesaria para activar 1 kg de arcilla caolinítica, luego se determinó que cantidad de arcilla caolinítica calcinada se obtenía por 1 kg de arcilla caolinítica y finalmente, considerando un 30% de reemplazo en peso de cemento Pórtland por arcilla caolinítica calcinada, se determinó la energía necesaria para producir 1 kg de cemento compuesto (material cementante). La energía necesaria para obtener 1 kg de clinker, cuando se utiliza tecnología eficiente, se encuentra en el rango de 2900 a 3300 kJ (Schneider M, 2011): se consideró para los cálculos un valor medio de 3100 kJ/kg. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Energías involucradas en la activación de arcillas caoliníticas (700 °C) y producción de cemento con 30% de reemplazo.

	% Caolinita	Energía de activación térmica, kJ / kg arcilla caolinítica	Energía, kJ / kg material cementante
K1	93,6	1403	2591
K2	75,0	1260	2548
K3	65,2	1200	2530
K4	47,8	1063	2489
K5	15,6	833	2420

9.2.3. Cantidad de energía y emisiones de CO₂

En la Figura 9.2, se presentan los valores de energía calculados cuando se reemplaza un 30% de CP por arcillas caoliníticas calcinadas (MK1-MK5). Se observa una gran disminución de la energía involucrada cuando se utilizan arcillas caoliníticas calcinadas como reemplazo, esto genera una disminución en las emisiones de CO₂, debido a la necesidad de utilizar menor cantidad de combustible, ya que la cantidad de calor necesario es menor. Se suma también, la disminución en las emisiones de CO₂ debido a la menor cantidad de clinker por kg de material cementante: al utilizarse menor cantidad de clinker, la cantidad de CO₂ emitido por la descomposición de la caliza es menor (descarbonatación), ya que se utiliza

menor cantidad de caliza; empleando en lugar del clinker arcilla calcinada, que emite H₂O y no CO₂.

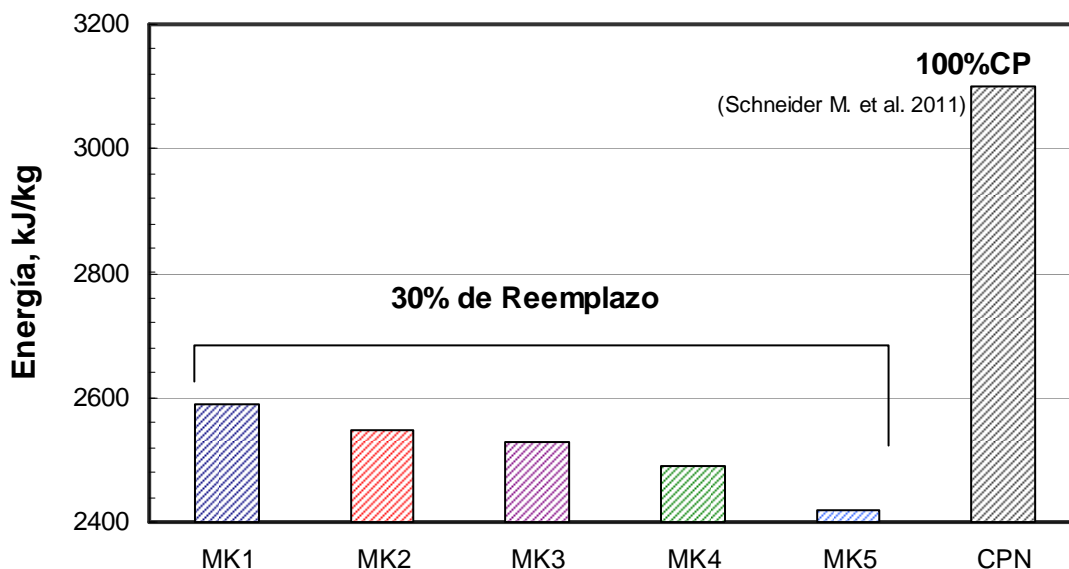


Figura 9.2. Cantidad de energía involucrada en la producción de cementos con reemplazo de arcillas caoliníticas.

9.3. Análisis de ahorro energético, disminución de las emisiones de CO₂ y comportamiento mecánico

Tres factores deberán considerarse para decidir el uso de arcillas caoliníticas calcinadas: el ahorro energético, la disminución en las emisiones de CO₂ y el comportamiento mecánico del material obtenido.

9.3.1. Cantidad de energía / comportamiento mecánico

En la Figura 9.3 se analiza la relación entre energía involucrada en el proceso de calcinación (Tabla 9.1) y comportamiento mecánico del material cementante realizado con 30% de reemplazo de arcillas caoliníticas calcinadas a 700 °C, a la edad de 28 días (Tabla 4.2). Cuando se utiliza un 30% de reemplazo de CP por MK5, la cantidad de energía empleada es menor, pero disminuye la resistencia a la compresión de los morteros elaborados con este material cementante, respecto a los de CP. Si se emplean como reemplazo MK1 y MK4, los valores de resistencia a la compresión son similares a los del CP, pero se utiliza menor cantidad de energía, por lo que resulta una decisión satisfactoria. Finalmente, al reemplazar parte de CP por MK2 y MK3, aumenta la resistencia a la compresión respecto a

CP, disminuyendo la cantidad de energía, resultando esta alternativa altamente satisfactoria. Se indica en la Figura 9.3, como varía la relación entre energía involucrada y resistencia, según se trate de arcillas caoliníticas con Caolinita desordenada (MK2, MK3 y MK4, cap. 3) o de elevada cristalinidad (MK5, MK1 cap. 3). Cuando se utilizan arcillas caoliníticas desordenadas, se logran grandes aumentos en la resistencia ante menores aumentos de energía (mayor pendiente), mientras que para arcillas con Caolinita ordenada, el aumento en la resistencia requiere mayores aumentos en la energía involucrada (menor pendiente).

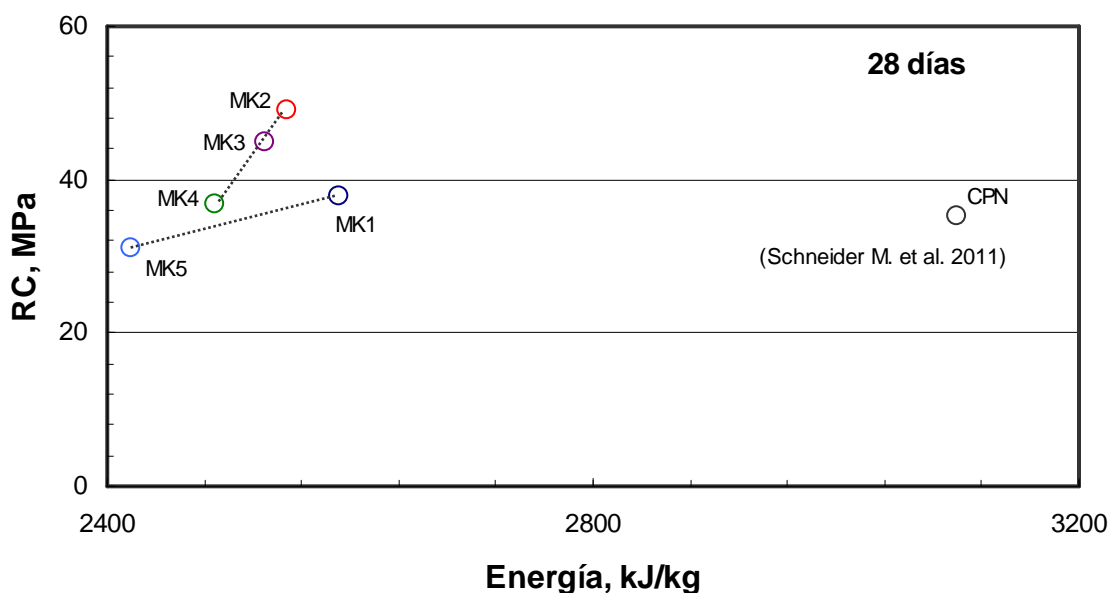


Figura 9.3. Resistencia a la compresión desarrollada por morteros a los 28 días, en función de la energía involucrada en la producción de material cementante.

En la Tabla 9.2 se presentan los valores de energía de calcinación calculados a partir del esquema propuesto en la Figura 9.1, pero considerando para cada arcilla caolinítica, la temperatura que optimiza su actividad puzolánica: 700 °C para K1 y 750 °C para K2; y realizando una molienda hasta obtener un 80% de partículas con tamaño menor a 45 μm (cap. 6). La energía involucrada fue determinada para un 15 y 30 % de reemplazo de CP por arcillas calcinadas. En las Figuras 9.4, 9.5 y 9.6, se representan en forma conjunta la energía de calcinación y el índice de actividad puzolánica medido a los 2, 7 y 28 días en morteros realizados con los dos porcentajes utilizados para la formulación del cemento: 15 y 30% (cap. 8).

Tabla 9.2. Energía de calcinación necesaria para la producción de material cementante con 15 y 30% de reemplazo de CP por arcillas caoliníticas K1 y K2, obtenidas a partir de un tratamiento térmico óptimo (Cap. 6).

	Energía, kJ / kg material cementante
CP	3100
15% MK1	2845
30% MK1	2591
15% MK2	2830
30% MK2	2560

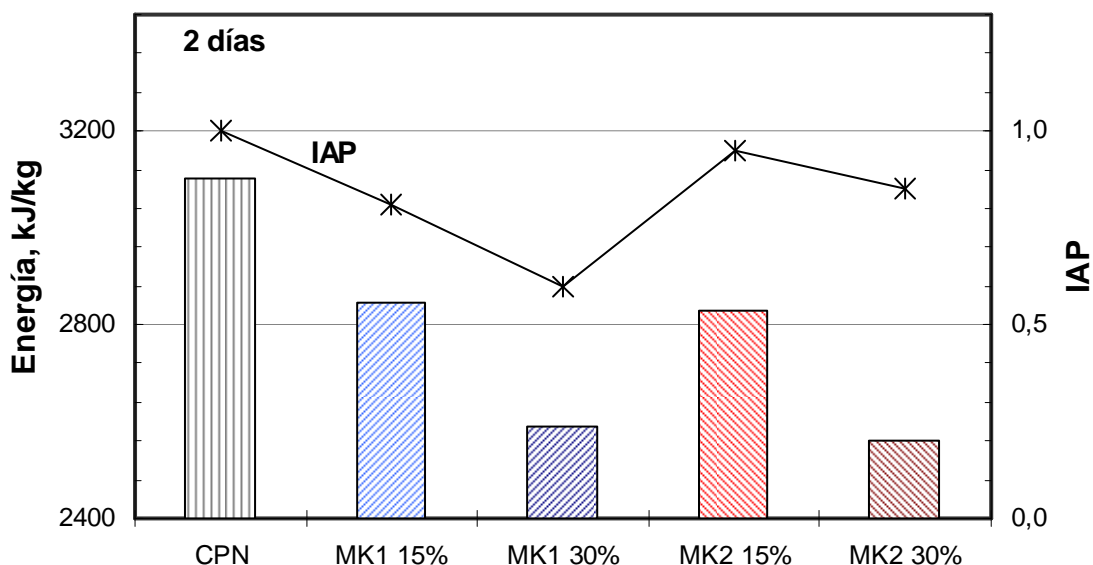


Figura 9.4. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 2 días, energía involucrada en la producción de material cementante y análisis de porcentaje en la formulación del cemento.

Del análisis conjunto de los tres parámetros: energía, IAP y porcentaje en la formulación del cemento (Figura 9.4) se concluye que a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo, disminuye la energía necesaria para el proceso de calcinación (factor favorable) y disminuye el IAP a los dos días de edad (factor no favorable), siendo más marcada la disminución del IAP en la muestra MK1 menos reactiva, y no tan influyente en MK2, muestra muy reactiva (cap. 7).

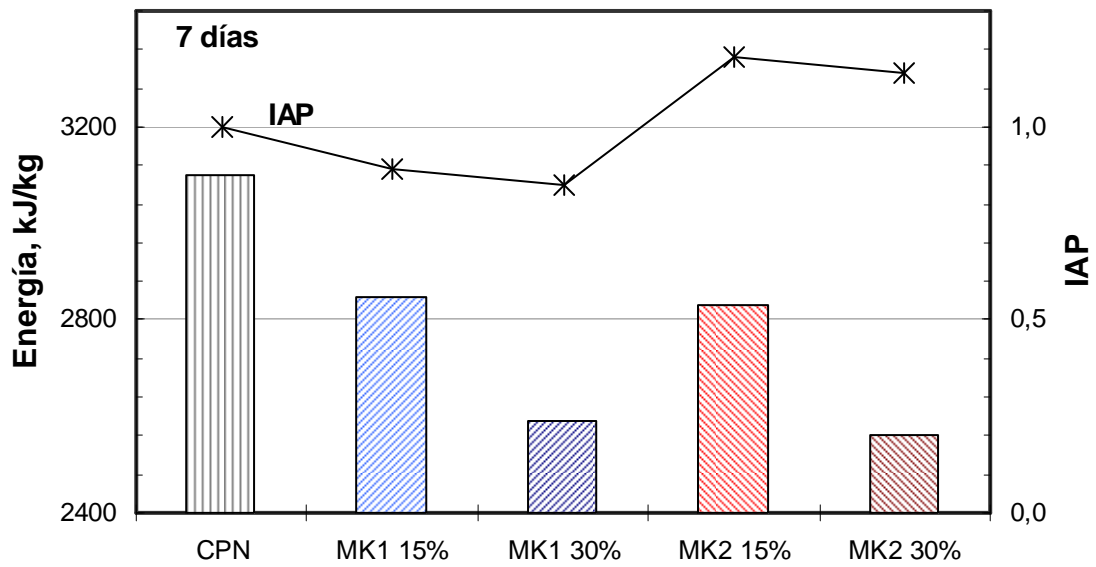


Figura 9.5. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 7 días, energía involucrada en la producción de material cementante y análisis de porcentaje en la formulación del cemento.

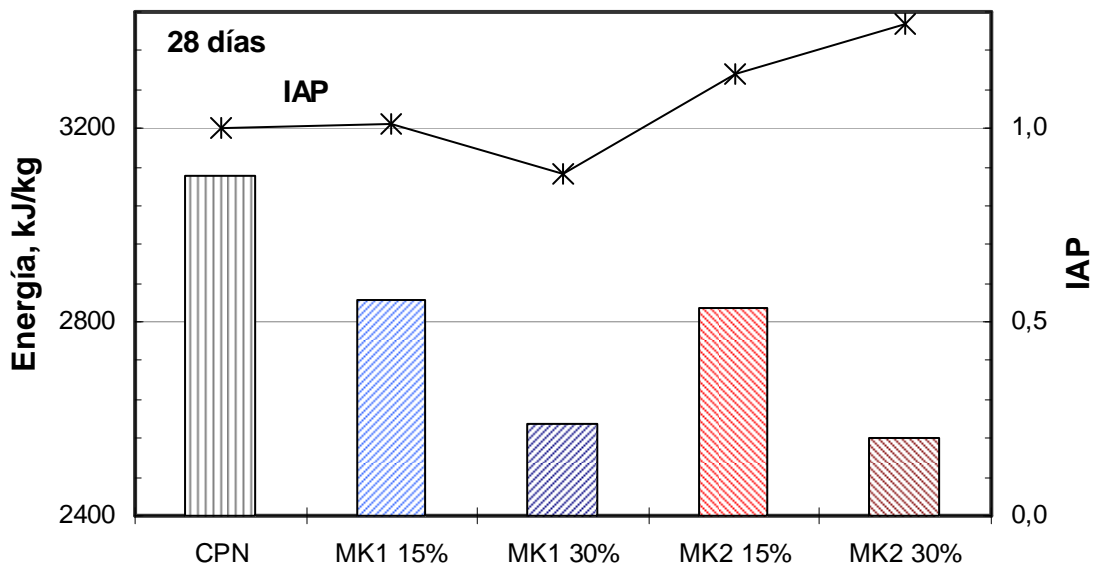


Figura 9.6. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 28 días, energía involucrada en la producción de material cementante y análisis de porcentaje en la formulación del cemento.

Cuando se analiza la influencia del porcentaje de reemplazo a los 7 días de edad (Figura 9.5), la situación mejora respecto a los 2 días (Figura 9.4). Para ambas muestras, el IAP es comparable cuando se utiliza 15 y 30% de reemplazo, disminuyendo la cantidad de energía de calcinación para el 30%, notando además en el caso de la muestra MK2 valores similares a los obtenidos en los morteros realizados únicamente con CP. Mientras que a los 28 días (Figura 9.6), para la muestra MK2, el IAP aumenta con el porcentaje de reemplazo y disminuye la cantidad de energía. Desde el punto de vista energético / mecánico, la situación más favorable corresponde a un 30% de reemplazo de CP por MK2, muestra más reactiva.

9.3.2. Disminución de emisiones de CO₂ / comportamiento mecánico

Se calculó la cantidad de CO₂ emitido por kg de material cementante considerando:

- material cementante: CP o mezcla de CP y arcilla caolinítica calcinada
- emisión de CO₂ debido a la descarbonatación de caliza en la producción de clinker
- emisión de CO₂ durante la combustión de gas natural para producir la energía necesaria en la clinkerización y activación térmica de arcillas, denominando al proceso completo calcinación.

Descarbonatación

Durante el proceso de clinkerización, el CaCO₃ presente en la caliza, se transforma en CaO y CO₂, siendo este último emitido en forma de gas a la atmósfera. En primer lugar se calculó la cantidad de CO₂ emitido por 1 kg de clinker, considerando la composición química del CP utilizado y descontando de la misma la cantidad de CaO presente debido al filler calcáreo, el cual es introducido como CaCO₃ luego del proceso térmico (Tabla 4.1), según ec. 9.1.

$$1 \text{ kg clinker} \times \frac{1000 \text{ g clinker}}{1 \text{ kg clinker}} \times \frac{58,0 \text{ g CaO}}{100 \text{ g clinker}} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaO}} \times \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 456 \frac{\text{g CO}_2}{\text{kg clinker}} \quad (9.1)$$

Cuando se utilizan arcillas caoliníticas calcinadas como reemplazo del CP, se debe descontar el porcentaje de reemplazo, debido a que durante la activación térmica de las arcillas caoliníticas no se genera CO₂.

Calcinación

Utilizando los factores de conversión publicados en la “Guía práctica para el cálculo de emisiones de gases efecto invernadero (GEI), versión 2011”, elaborada en la Generalitat de Catalunya por la Comisión Interdepartamental del cambio climático, se determinó para los diferentes valores de energía calculados anteriormente (Tablas 9.1 y 9.2), la correspondiente emisión de CO₂ cuando se utiliza para la obtención de esas cantidades gas natural (ec. 9.2).

$$\text{energía} \frac{\text{kJ}}{\text{kg mat. cem.}} \times \frac{2,778.10^{-4} \text{ kWh}}{1 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ Nm}^3 \text{ gas natural}}{16,65 \text{ kWh}} \times \frac{2,15 \text{ kg CO}_2}{1 \text{ Nm}^3 \text{ gas natural}} = \text{x} \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg mat. cem.}} \quad (9.2)$$

Con los valores obtenidos mediante las ecuaciones 9.2 y 9.3, se determinó también el porcentaje de disminución en las emisiones de CO₂ cuando se utilizan arcillas caoliníticas calcinadas en el material cementante obtenido.

En la Tabla 9.3 se muestran los resultados para las arcillas caoliníticas calcinadas a 700 °C cuando se utiliza un 30% de reemplazo, y en la Tabla 9.4, para arcillas calcinadas en condiciones óptimas y considerando un 15 y 30% de reemplazo.

Tabla 9.3. Cálculo de la disminución en las emisiones de CO₂ debido al 30% de reemplazo de clinker por arcillas caoliníticas calcinadas.

Muestras	kgCO ₂ /kg material cementante (descarbonatación caliza)	kgCO ₂ /kg material cementante (calcinación con gas natural)	% disminución CO ₂ (menor cantidad de clinker, menor descarbonatación)	% disminución CO ₂ (menor utilización de energía)	% disminución CO ₂ (menor utilización de clinker y menor energía de calcinación)
MK1	0,322	0,093	30,0	16,4	27,4
MK2	0,322	0,091	30,0	17,8	27,6
MK3	0,322	0,090	30,0	18,4	27,7
MK4	0,322	0,089	30,0	19,7	28,0
MK5	0,322	0,087	30,0	21,9	28,4
CP	0,460	0,111	0,0	0,0	0,0

Tabla 9.4. Cálculo de la disminución en las emisiones de CO₂ debido al 15 y 30% de reemplazo de clinker por arcillas caoliníticas calcinadas en condiciones óptimas.

Muestras	kgCO₂/kg material cementante (descarbonatación caliza)	kgCO₂/kg material cementante (calcinación con gas natural)	% disminución CO₂ (menor cantidad de clinker, menor descarbonatación)	% disminución CO₂ (menor utilización de energía)	% disminución CO₂ (menor utilización de clinker y menor energía de calcinación)
CP	0,460	0,111	0,0	0,0	0,0
15% MK1	0,391	0,102	15,0	8,2	13,7
30% MK1	0,322	0,093	30,0	16,4	27,4
15% MK2	0,391	0,101	15,0	8,7	13,8
30% MK2	0,322	0,092	30,0	17,4	27,6

El porcentaje en la disminución de las emisiones de CO₂ es calculado respecto a los morteros realizados únicamente con CP y con las consideraciones antes mencionadas. Cuando se analizan las cinco arcillas caoliníticas calcinadas (Tabla 9.3), la mayor disminución se produce al utilizar la muestra MK5 como reemplazo de CP, sin embargo la diferencia entre las cinco muestras se encuentra en el 1%, por lo que se debe priorizar el comportamiento mecánico. Si se analiza el porcentaje de reemplazo, las diferencias son más marcadas: cuando el porcentaje de reemplazo aumenta en un 15%, la cantidad de CO₂ emitido disminuye en un 14% (Tabla 9.4).

A partir de la representación gráfica realizada en las Figuras 9.7, 9.8 y 9.9, se pueden analizar en forma conjunta la relación entre los parámetros: comportamiento mecánico, disminución de emisiones de CO₂ y porcentaje de reemplazo, a las edades de 2, 7 y 28 días.

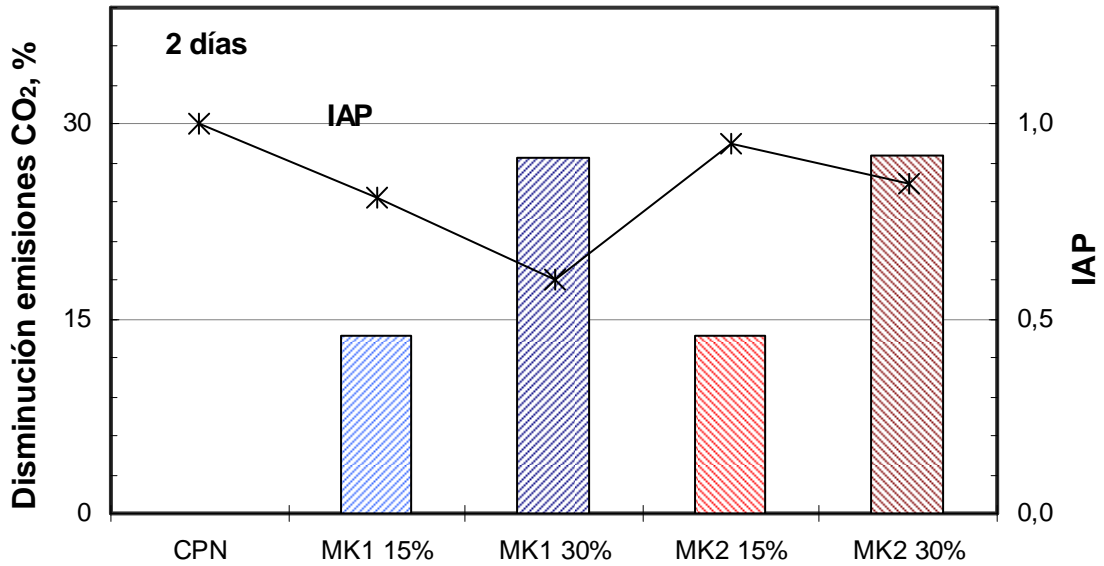


Figura 9.7. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 2 días, disminución emisiones de CO₂ y análisis de porcentaje de reemplazo.

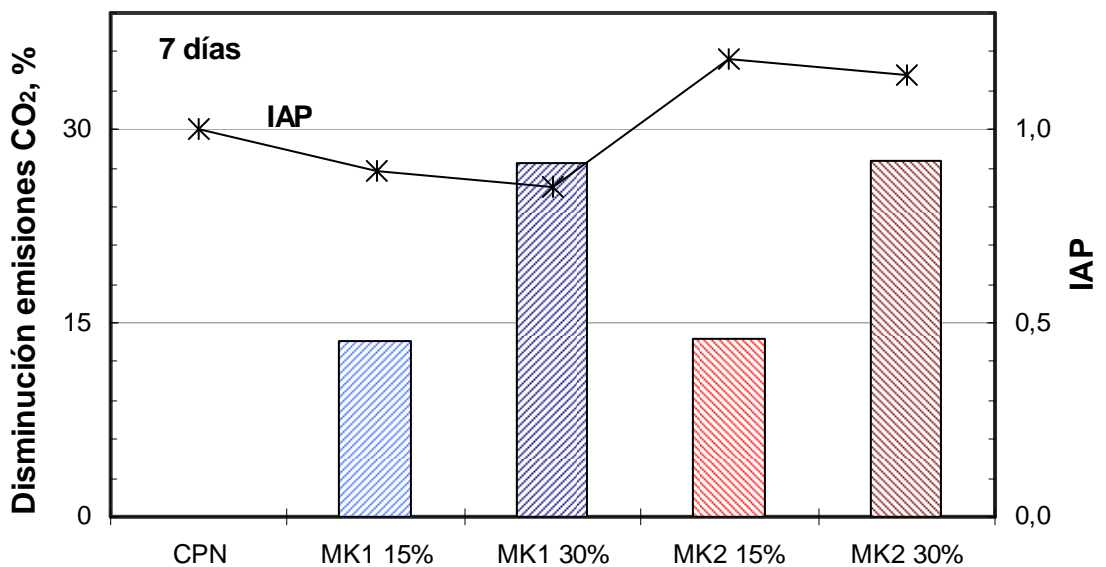


Figura 9.8. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 7 días, disminución emisiones de CO₂ y análisis de porcentaje de reemplazo.

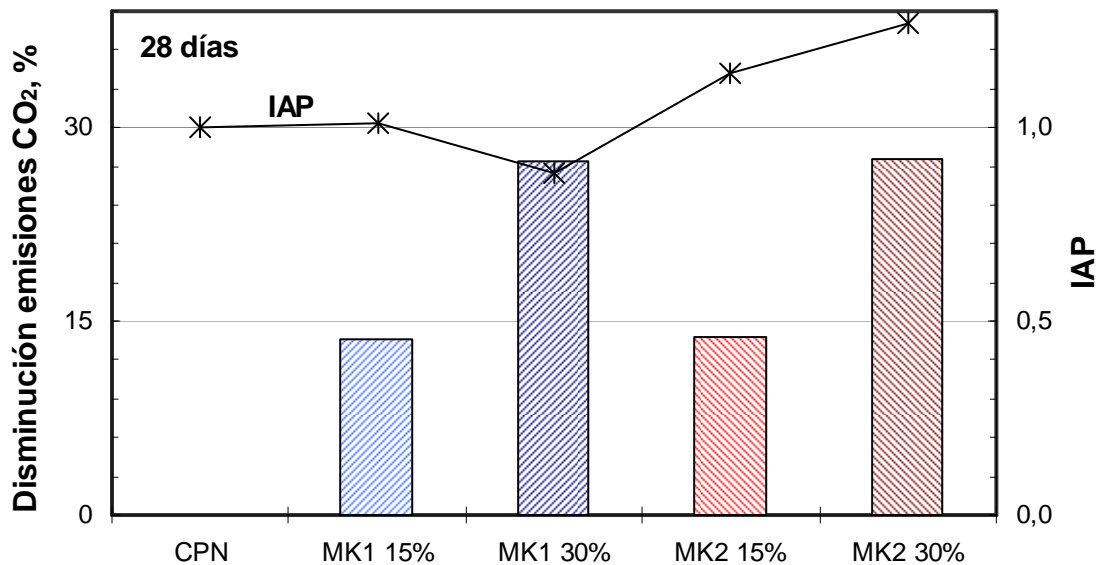


Figura 9.9. Índice de actividad puzolánica (IAP) medido en morteros a los 28 días, disminución emisiones de CO₂ y de porcentaje de reemplazo.

En la Figura 9.7 se aprecia que a la edad de 2 días, conforme aumenta la disminución de CO₂ debido al aumento del porcentaje de reemplazo disminuye la resistencia a la compresión (IAP), siendo mayor este efecto en MK1 y no tan marcado en MK2 (menor pendiente). A la edad de 7 días, la resistencia a la compresión ya no es un factor desfavorable respecto al aumento del porcentaje de reemplazo hasta un 30%, favoreciendo este último valor en forma muy marcada la disminución en las emisiones de CO₂. A los 28 días (Figura 9.9) se logra con un 30% de MK2 disminuir en un elevado porcentaje las emisiones de CO₂ (27,6%) y aumentar la resistencia a la compresión en los morteros (IAP = 1,27), además de disminuir la velocidad de succión capilar (ver 8.4.2).

9.3. Conclusiones parciales

Cuando se utilizan arcillas caoliníticas como reemplazo del 30% de CP en la elaboración de morteros, si el contenido de Caolinita es superior al 45% se pueden obtener morteros con comportamiento mecánico similar a los realizados con CP sin adiciones, utilizando menor cantidad de energía (16 a 20% menos) y disminuyendo las emisiones de CO₂ (27 a 28%); si las arcillas caoliníticas utilizadas poseen Caolinita con estructura desordenada (metacaolinita obtenida muy reactiva) y el contenido es superior al 60%; además de

disminuir la cantidad de energía y las emisiones de CO₂, aumenta la resistencia a la compresión de los morteros, por lo que el cemento mezcla elaborado de esta manera resulta un material muy satisfactorio desde el punto de vista medioambiental y tecnológico.

Del análisis del porcentaje de reemplazo para las muestras MK1 y MK2 se desprende que a corta edad (dos días), a menor porcentaje de reemplazo se obtiene mayor resistencia a la compresión y menor disminución en la cantidad de CO₂ emitido, siendo este efecto más marcado en la muestra MK1 que contiene metacaolinita menos reactiva. A partir de los 7 días, el porcentaje de reemplazo no influye en los valores de resistencia a la compresión en forma negativa, por lo que prevalece la disminución en el % de CO₂ emitido y a los 28 días, ambos son favorables: mayor resistencia a la compresión y menor emisión de CO₂.

La mayor reducción en la emisión de CO₂ se produce debido al aumento del porcentaje de arcilla caolinítica utilizada en la elaboración de material cementante, ya que al emplear menor cantidad de clinker, disminuye la cantidad de CO₂ emitido durante la descarbonatación de la caliza utilizada en su elaboración; esta disminución es mucho mayor a la lograda cuando se reduce el consumo de energía y por lo tanto la cantidad de gas natural utilizado en los diferentes procesos de calcinación (Tablas 9.4 y 9.3).

10 - CONCLUSIONES

- El desarrollo de esta tesis permitió caracterizar arcillas caoliníticas y bentonitas de diferentes regiones de Argentina, determinando diferencias mineralógicas y estructurales. Se pudo establecer una relación entre la estructura de la Caolinita y el origen geológico y tratamiento al que fueron sometidas las muestras, determinando estructura ordenada en la Caolinita presente en las muestras procedentes de depósitos primarios, y estructura desordenada en las muestras procedentes de depósitos sedimentarios o sometidas a un proceso industrial de lavado para eliminar impurezas.

- La mayor actividad puzolánica se obtiene cuando se utilizan arcillas caoliníticas con elevado contenido de Caolinita y estructura desordenada, no siendo necesario un contenido del 100%, sino el suficiente para reaccionar con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido durante la hidratación del cemento, alcanzando aproximadamente 50% de Caolinita para el CP utilizado en este trabajo. Cuando se utilizan bentonitas calcinadas los resultados no son tan favorables como en el caso de las arcillas caoliníticas calcinadas con contenido de Caolinita superior al 40%, sin embargo a los 90 días de edad alcanzan resistencias a la compresión del orden de la de los morteros realizados con CP.

- Para las arcillas caoliníticas calcinadas, el contenido de Caolinita y el grado de desorden estructural que presentan antes de la calcinación junto a la superficie específica obtenida luego de la calcinación y molienda, son variables significativas en la resistencia a la compresión desarrollada en los morteros realizados con 30% de reemplazo de CP por las muestras calcinadas. La superficie específica influye en mayor grado en los primeros 7 días, luego el grado de desorden estructural a los 28 días y finalmente el porcentaje de Caolinita a los 90 días.

-Del análisis de las fases formadas durante la hidratación de morteros realizados con mezclas de cemento y arcillas caoliníticas calcinadas, se puede concluir que la cantidad y el tipo de fases obtenidos depende de la cantidad de metacaolinita presente en las arcillas calcinadas y la reactividad de la misma. Para todas las muestras se obtuvo como primera fase procedente de la reacción puzolánica C_4AH_{13} , transformada en hemicarboaluminato cálcico por interacción con el filler calcáreo, luego se determinó a más largas edades la fase AFm strätlingita, en mayor cantidad cuando la muestra contenía elevados porcentaje de metacaolinita de baja reactividad, o un porcentaje medio y de mayor reactividad; siendo

menor la cantidad de strätlingita cuando el contenido de metacaolinita es elevado y ésta es muy reactiva, y no encontrándose esta fase cuando el contenido de metacaolinita es bajo.

- Mediante el estudio de la influencia del tratamiento térmico en muestras con elevado contenido de Caolinita se determinaron las condiciones de calcinación óptimas siendo: 30 minutos de residencia a 700 °C para la que poseía Caolinita con estructura ordenada y 20 minutos de residencia a 750 °C para la con estructura desordenada. La actividad puzolánica fue siempre mejor en las muestras calcinadas con Caolinita desordenada, independientemente del tratamiento térmico realizado, lo que se corresponde con una mayor área de las bandas asignadas a fase amorfa en FTIR y a mayores valores de superficie específica de las muestras calcinadas. Las diferentes temperaturas y tiempos de residencia obtenidos como valores óptimos para cada tratamiento térmico, pueden relacionarse con los resultados del diagrama DTA, pudiendo concluir que la disminución en la actividad puzolánica a mayores temperaturas que las encontradas para cada muestra se relaciona con la disminución de fase amorfa, debido a un reacomodamiento de las especies, para la formación de la fase espinela, siendo menor la temperatura óptima obtenida cuando la fase cristalina se forma a menor temperatura. Se puede decir también, que cuando el rango entre la deshidroxilación y la recristalización es mayor, el tiempo de residencia a la temperatura de calcinación seleccionada, no es una variable relevante.

- La diferencia en la actividad puzolánica de las muestras calcinadas, puede correlacionarse con la energía de activación asociada a la reacción puzolánica, determinada mediante cálculos cinéticos.

- Del estudio realizado se desprende la importancia de conocer la reactividad de las arcillas caoliníticas calcinadas utilizadas, siendo altamente beneficioso desde el punto de vista del comportamiento mecánico y velocidad de succión capilar, la utilización de un porcentaje de reemplazo elevado (30%) cuando la muestra es muy reactiva. Si se dispone de arcillas caoliníticas calcinadas de menor reactividad, se aconseja la utilización de menores porcentajes de reemplazo (15%), pudiendo lograr a partir de los 28 días comportamiento similar al CP y teniendo a menores edades (2 y 7 días) un buen desempeño ($IAP > 0,8$).

- Cuando se utilizan arcillas caoliníticas como reemplazo del 30% de CP en la elaboración de morteros, si el contenido de Caolinita es superior al 45% se pueden obtener morteros con un comportamiento mecánico similar a los elaborados con CP, utilizando menor cantidad de energía (16 al 20% menos) y disminuyendo las emisiones de CO₂ (27 a 28%). Si las arcillas

caoliníticas utilizadas poseen Caolinita con estructura desordenada (metacaolinita obtenida muy reactiva) y el contenido es superior al 60%, complementariamente a la disminución de la cantidad de energía y de las emisiones de CO₂, aumenta la resistencia a la compresión de los morteros y disminuye la velocidad de succión capilar, por lo que el cemento mezcla elaborado de esta manera resulta un material muy satisfactorio desde el punto de vista medioambiental y tecnológico.

Necesidades de estudio futuro

Sería interesante completar los análisis realizados con estudios de reología, estabilidad de fases aluminicas, fases formadas a edades tardías y variaciones en la composición del clinker utilizado.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahrens TJ, 1995. Mineral physics & cristallography: a handbook of physical constants. Published by American Geophysical Union, USA.
- Allaboun H. y Al-Otoom A.Y., 2008. Energy requirements of using oil shale in the production of ordinary portland clinker. *Oil Shale* 25, 301-309.
- Ambroise J., Murat M., Pera J., 1985. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cement and Concrete Research* 15, 83-88.
- Andreis R.R., 2006. Diagénesis y arcillas intersiciales en las unidades neopaleozoicas del grupo Paganzo – La Rioja. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61, 364-369.
- Anglada M.L., 1998. El cambio global en el Medio Ambiente, Introducción a sus causas humanas. Ed. Alfaomega Grupo Editor S.A. de C.V., México.
- Antoni M., Roseen J., Martirena F., Scrivener K, 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research* 42, 1579-1589.
- Aparicio P. y Galan E., 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals* 47, 12-27.
- ASTM C311-03. Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in portland-cement concrete. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2003.
- ASTM C511-03. Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes. ASTM Standards, 2003.
- ASTM C618-03. Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2003.
- ASTM D4404-10. Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry, 2010.
- Atkins P.W., 1991. Fisicoquímica, tercera edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamerican, S.A., Impreso en USA.

- Badogiannis E., Kakali G., Tsvilis S., 2005 a. Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81, 457-462.
- Badogiannis E., Kakali G., Dimopoulou G., Chaniotakis E., Tsvilis S., 2005 b. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and Concrete Composites* 27, 197-203.
- Bernal J., Jeffery J.W. y Taylor H.F.W., 1952. *Magazine of Concrete Research* 3, 49-54.
- Bich Ch., 2005. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Ph. D. Thesis, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, France, (in French).
- Bich Ch., Ambroise J., Péra J., 2009. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44, 194-200.
- Bonavetti V., Cementos con filler calcáreo—Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes, MSc tesis, UNCPBA, Argentina, 1998, 242pp.
- Bonavetti V., Donza H., Menéndez G., Cabrera O., Irassar E.F., 2003. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy, *Cement and Concrete Research* 33, 865-871.
- Calleja J., 1968. Las puzolanas. Separata de la revista ION correspondiente a los vols. XXIX y XXX. Núms. 340, 341, 343 y 344. p. 623 a 638. 700 a 713, 81 a 90 y 154 a 169, 1968.
- Cara S., Carcangiu G., Massidda L., Meloni P., Sanna U., Tamanini M., 2006. Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy), Technical Note , *Applied Clay Science* 33, 66-72.
- Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050.
- Chakchouk A., Samet B., Mnif T., 2006. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science* 33, 79-88.
- Chakchouk A., Trifi L., Samet B., Bouaziz S., 2009. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials* 23, 1365-1373.
- Construcción y Tecnología, Plan Verde, 1992. Vol. 5, n.55, 6-18.
- de Oliveira M.P. y Barbosa N.P., 2006. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10, 490-496.

- Domínguez E., Iglesias C., Dondi M., 2008. The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science* 40, 124–142.
- EN-196-5. Métodos de ensayos de cementos; Parte 5: Ensayo de Puzolanicidad para cementos puzolánicos, 1988.
- EN-450-1. Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria. European Committee for Standardization, 2005.
- Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J., 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research* 30, 209-216.
- Frías M. y Cabrera J., 2001. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete Research* 31, 519-527.
- Galos K., 2011. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. *Ceramics International* 37, 851-861.
- Gava G.P. y Prudencio L.R., 2007 a. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 1. *Magazine of Concrete Research* 59, 729-734.
- Gava G.P. y Prudencio L.R., 2007 b. Pozzolanic Activity Tests as a Measure of Pozzolans' Performance. Part 2. *Magazine of Concrete Research* 59, 735-741.
- GNCS, 2012. Mitigating Emissions from Cement. The GNCS mitigation factsheets, Columbia Climate Center, Earth Institute of Columbia University, disponible en <http://dev.thegnscs.org/sitefiles/file/factsheets/GNCS%20Cement.pdf>.
- Gustavsson L. y Sathre R., 2006. Variability in energy and carbon dioxide balances of wood and concrete building materials. *Building and Environment* 41, 940-951.
- Gutiérrez Ríos E., 2000. *Química Inorgánica*, Ed. Reverté S.A.
- Gutteridge W.A. y Daiziel J.A., 1990. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 20, 778-782.
- Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D., Montel J.M., 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science* 43, 322-330.
- He Ch., Osbaeck B., Makovichy E., 1995. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1961-1702.

- He Ch., Makovicky E., Osbæck B., 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science* 10, 351-368.
- He H., Yuan P., Guo J., Zhu J., Hu C., 2005. The Influence of random defect density on the thermal stability of kaolinites. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 1017-1019.
- Hinckley, D.N., 1963. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and south Carolina. *Clays and Clay Minerals* 11, 229-235.
- IRAM 1623. Cemento pórtland. Método de ensayo de finura por determinación de la superficie específica por permeametría (método de Blaine). Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, 1965.
- IRAM 1633. Arena Normal. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, 1965.
- IRAM 1654. Puzolanas. Métodos de ensayo generales. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, 1973.
- IRAM 1668. Puzolanas. Características y muestreo. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, 1968.
- IRAM 1871. Hormigón. Método de ensayo para determinar la capacidad y velocidad de succión capilar de agua del hormigón endurecido, 2004.
- Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kuliffayová M., Varga, C., 2010. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials* 24, 791-802.
- Kakali G., Perraki T., Tsvilis S., Badogiannis E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20, 73–80.
- Kantro D.L., Brunauer S. Y Weise C.H., 1962. *Advances in Chemistry Series* 33, 199-219.
- Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., 1976. *Introduction to ceramics*, second edition. John Wiley & Sons, Inc, Publ., New York.
- Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Stanley T.K., 2006. *Industrial Minerals & Rocks*, 7TH edition. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME) Publ., USA.
- Lombardi B., Baschini M., Torres Sánchez R.M., 2003. Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science* 22, 309-312.
- Lothenbach B., 2010. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems, *Materials and Structures* 43, 1413-1433.

- Luxan M.P., Madruga M., Saavedra J., 1989. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. *Cement and Concrete Research* 19, 63-68.
- Madejová J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies: review. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1-10.
- Mari E.A., 1998. *Los Materiales Cerámicos*, Ed. Alsina, Argentina.
- Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., 2007. The AFm phase in Portland cement. *Cement and concrete research* 37, 118-130.
- Mazzoni A.D. y Aglietti E.F., 1999. Aluminium reduction and nitriding of aluminosilicates. *Thermochimica Acta* 327, 117-123.
- Metha K.P. y Monteiro P.J.M., 1993. *Concrete, Structure, Properties and Materials*. Prentice Hall, New York, USA.
- Mohamed S.M. y Sayed S.S., 2007. Effect of silica fume and metakaoline pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire. *Ceramics - Silikáty* 40, 44-51.
- Montgomery D.C., 1991. *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V., México.
- Morsy M.S., 2005. Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin–lime sludge–silica fume system. *Ceramics – Silikáty* 49, 225-229.
- Morsy M.S. y Shebl S.S., 2007. Effect of silica fume and metakaolinite pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire. *Ceramics – Silikáty* 40, 44-51.
- Murat M., 1983 a. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13, 259-266
- Murat M., 1983 b. 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.
- Murray H., 2002. *Industrial Clays Case Study*, Ed. IIED and WBCSD.
- Neville A.M., 1988. *Tecnología del concreto*. Ed. Limusa S.A. de C.V., México.
- Perry R.H. y Chilton C.H., 1973. *Chemical Engineers' Handbook*, Fifth Edition. McGraw Hill Kogakusha, Ltd.
- Pounds T.M., 2009. *CO₂ Abatement in Cement and Concrete 1990-2050*, U.S. Environmental Protection Agency. Resource Conservation Challenge Workshop, Washington, D.C.

- Pourkhorshidi A.R., Najimi M., Parhizkar T., Jafarpour F., Hillemeier B., 2010. Applicability of the standard specifications of ASTM C 618 for evaluation of natural pozzolan. *Cement and Concrete Composites* 32, 94-800.
- Rahhal V. y Talero R., 2009. Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions. *Construction and Building Materials* 23, 3367-3374.
- Rahhal V.F., Bonavetti V.L., Talero R., 2005. Hidratación temprana de cementos con mediano y alto contenido de adiciones minerales cristalinas. *Revista de la Construcción* 4, 13-24.
- Roberts M.H., 1957. *Journal of Applied Chemistry* 7, 543-546.
- Roskill Information Services, Ltd. *The Economics of Kaolin* 10th Edition.
- Sabir B.B., Wild S., Bai J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites* 23, 441-454.
- Salvador S., 1995. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. *Cement and Concrete Research* 25, 102-112.
- 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.
- Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H., 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research* 41, 642-650.
- SEGEMAR servicio geológico minero argentino. <http://www.segemar.gov.ar>, informe con análisis hasta 2000.
- Shvarzman A., Kovler K., Grader G.S., Shter G.E., 2003. The effect of dehydroxylation/ amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* 33, 405-416.
- Siddique R. y Klaus J., 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Applied Clay Science* 43, 392-400.
- Steinour H.H., 1951. Portland Cement Association Research, Department Bulletin 34.
- Steinour H.H., 1958. Portland Cement Association Research, Department Bulletin 98.
- Taus V.L., 2010. Análisis de la succión capilar en hormigones: influencia de distintos parámetros de ensayo, MSc tesis, UNCPBA, Argentina, 2010, 171 pp.
- Taylor H.F.W., 1967. La química de los cementos, Enciclopedia de la industria química. Ediciones URMO, Bilbao, impreso en España.

- Trusilewicz L., Fernández-Martínez F., Rahhal V., Talero R., 2012. TEM and SAED characterization of metakaolin. pozzolanic activity. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 2989-2996.
- Volkheimer W., 1973. Observaciones geológicas en el área de Ingeniero Jacobacci y adyacencias (provincia de Río Negro). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 28, 13-36.
- WBCSD 2009. International Energy Agency World Business Council for Sustainable Development, *Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050*.
- White W.M., 2005. *Geochemistry*, Cornell University, Ed. John-Hopkins University.
- Wilson M.J., 1987. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Chapman and Hall Publ., USA.
- Yu Q., Sawayama K., Sugita S., Shoya M., Isojima Y., 1999. The reaction between rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product. *Cement and Concrete Research* 29, 37-43.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS

Algunos resultados de la presente Tesis han sido publicados en revistas internacionales y en Congresos Nacionales e Internacionales. A continuación se detallan los trabajos publicados.

Artículos en revistas

1- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., 2012. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 28, 276-281.

2- Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N., 2012. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science* 1, 343-350.

3- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., 2012. Incorporation of calcined clays in mortars: porous structure and compressive strength. *Procedia Materials Science* 1, 366-373.

4- Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N., 2012. Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas (Thermal activation of bentonites for their use as pozzolan). *Revista de la Construcción* 11, 44-53.

5- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37, 319-327.

6- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., 2013. Термическая активация каолиновых глин (Thermal activation of natural clays containing kaolinite). *Цемент и его применение (Cement and its Applications)* 6-2012, 145-148, en ruso.

Trabajos completos presentados a Congresos

1- Thermal Activation of Natural Clays Containing Kaolinite. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Trabajo presentado en XIII ICCO, International Congress on the Chemistry of Cement 2011, Cementing a Sustainable Future, Madrid, 3 a 8 de julio de 2011. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en CD. ISBN: 978-84-7292-400-0, resumen publicado en actas, pp 52, ISBN 847-29-2399-7.

2- Estudio de hidratación en morteros realizados con mezclas de cemento y arcilla caolinítica calcinada. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Trabajo presentado en V Congreso Internacional de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH) 19ª Reunión Técnica “Ing. Oscar R. Batic”, organizado por Universidad Nacional del Sur y AATH, Bahía Blanca, Argentina, 7 a 9 de noviembre de 2012. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, obtención de Mención Especial en la categoría Mérito Científico, trabajo completo publicado en Memorias del Congreso, pp 39-46, ISBN 978-987-21660-6-9.

3- Tratamiento térmico de arcillas caoliníticas para su utilización como puzolanas. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Trabajo presentado en XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, organizado por Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina, 24 a 26 de octubre de 2012. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en “Libro de las XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales”, pp 115-120, ISBN 978-987-604-311-3.

4- Utilización de caolín calcinado como puzolana: determinación de la temperatura óptima de calcinación. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Trabajo presentado en Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP), organizado por la Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, UNCuyo, San Rafael, Mendoza, Argentina, 28 a 30 de marzo de 2012. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en CD, área Ingeniería Química, Petroquímica y Mineralurgia, 27TCQ, ISBN 978-987-575-106-4.

5- Influencia del tratamiento térmico en el comportamiento puzolánico de caolín calcinado. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Trabajo presentado en Congreso Binacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina, 18 a 21 de octubre de 2011. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en CD, Tópico 9, Cerámicos, Refractarios y Vitreos, Materiales para la construcción, #088, ISBN: 987-27308-0-2.

6- Incorporación de arcillas calcinadas en morteros: estructura porosa y resistencia a la compresión. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Trabajo presentado en Congreso Binacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina, 18 a 21 de octubre de 2011. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en CD, Tópico 9, Cerámicos, Refractarios y Vitreos, Materiales para la construcción, #385, ISBN: 987-27308-0-2.

7- Estudio de la Reactividad de Arcillas Calcinadas para su Utilización como Puzolanas. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Trabajo presentado en I Congreso Hormigón Premezclado de las Américas 2010, XIII Congreso Iberoamericano del Hormigón Premezclado, IV Congreso Internacional de Tecnología del Hormigón, 18 Reunión Técnica Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Mar del Pata, Argentina, 8 a 10 de noviembre de 2010. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, trabajo completo publicado en CD (81) y en "Memorias del IV Congreso Internacional, 18ª Reunión Técnica, Ing. Cleto Agosti de la AATH (Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón)", 2011, pp 405-412, ISBN 978-987-21660-4-5.

Resúmenes y resúmenes extendidos presentados a Congresos

1- Utilización de la conductividad eléctrica para estimar el potencial uso de arcillas calcinadas como puzolanas. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Resumen presentado en el XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, organizado por la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica (aaifq), realizado en Ciudad Universitaria Córdoba, Argentina, 3 a 6 de mayo de 2011. Presentado en la modalidad Ponencia Oral, resumen publicado en http://www.xviicongresoaaifq.com.ar/resumenes/atironi@fio.unicen.edu.ar_Tironi%20et%20aI%20_J_.pdf (JO-065).

2- Activación Térmica de Bentonitas para su utilización como Puzolanas. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Resumen extendido presentado en XXVIII Congreso Argentino de Química, organizado por la Asociación Química Argentina, Universidad Nacional de Lanús, Buenos Aires, Argentina, 13 a 16 de septiembre de 2010. Presentado en la modalidad Poster, resumen extendido publicado en CD, Química Tecnológica.022.