

Pozzolanic reactivity of kaolin clays, a review

Reactividad puzolánica de arcillas caoliníticas, una revisión

H. Yanguatin ^{1*}, J. Tobón *, J. Ramírez *

* Universidad Nacional de Colombia. COLOMBIA

Fecha de Recepción: 22/03/2016

Fecha de Aceptación: 01/06/2016

PAG 13-24

Abstract

Pozzolans have demonstrated to be highly efficient mineral additions in the concrete industry, because they reduce the environmental impact generated by the cement manufacture, improve the physical, chemical and mechanical properties of blends, and reduce costs. Calcined clays have been recognized as very good pozzolans, because they improve the durability and compressive strength of mortars and concretes. However, data reported by different authors show a very high variability that makes its modelling difficult. In the same way, and based on a review of the scientific literature, the relationship between morphologic characteristics, thermal treatments and mineral composition of clays and its pozzolanic reactivity is shown; as well as with the chemical, thermal and mechanical methods for improving that reactivity.

Keywords: Kaolin clays, calcined clays, pozzolan, metakaolin, supplementary cementitious materials

Resumen

Las puzolanas han demostrado ser adiciones minerales muy eficientes en la industria del concreto porque ayudan a reducir el impacto ambiental en la fabricación del cemento, mejoran propiedades físicas, químicas y mecánicas de las mezclas y en general ayudan a reducir costos. Las arcillas calcinadas han sido reconocidas como muy buenas puzolanas, ya que estas generan en los morteros y concretos incrementos en la durabilidad y en la resistencia a compresión; sin embargo, los datos reportados por los diferentes autores, muestran una variabilidad tan amplia que hace complejo su modelamiento. En este sentido, a partir de la revisión de literatura científica, se muestra la relación entre las características morfológicas, los tratamientos térmicos y la composición mineralógica de arcillas primarias y secundarias (sedimentarias) con su reactividad puzolánica; así como con los métodos químicos, térmicos y mecánicos que permiten el mejoramiento de dicha reactividad.

Palabras clave: Arcillas calcinadas, puzolana, metacaolín, materiales cementantes suplementarios

1. Introducción

El concreto es uno de los materiales de construcción más ampliamente usados, con una tasa global de consumo aproximada de 25 Gt por año, lo cual corresponde a cerca de 3.8 t por persona-año (Petek Gursel et al., 2014).

Sin embargo, se reconoce también que los impactos ambientales de la producción del concreto son significativos. El sector de la construcción es reconocido como una fuente importante de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI); cuando se consideran todas las emisiones GEI generadas por actividades humanas, se encuentra que la industria del cemento es responsable por el 5% de tales emisiones y además produce aproximadamente el 8% de las emisiones globales de CO₂ (Alujas et al., 2015).

Aproximadamente la mitad de estas emisiones se deben a los combustibles fósiles, dado que el cemento Portland es un material intensivo en energía, requiriendo 4 – 5 GJ/t para su producción (Petek Gursel et al., 2014); y la otra mitad corresponde a la descarbonatación de la caliza, liberando a la atmósfera en promedio 0,87 t de CO₂ por tonelada de Clinker (CSI 2014).

Dicho valor puede cambiar con la localización, tecnología, eficiencia de producción, fuentes de energía para la generación de electricidad y la selección de combustibles para el horno (Petek Gursel et al., 2014). Igualmente puede verse afectado por el uso de materias primas alternativas, clinkerizadores, mineralizadores y Materiales Cementantes Suplementarios (MCS). Para atender esta problemática ambiental, además de obtener algunas ventajas económicas en la producción de concreto, se ha usado comúnmente la mezcla de Cemento Portland con puzolanas (Sabir et al., 2001).

La puzolana es un material compuesto que contiene sílice o sílice-alúmina y alúmina reactivas, la cual no tiene las propiedades ligantes del cemento, sin embargo, en presencia de agua y a temperatura ambiente reaccionan con los productos de hidratación del cemento (especialmente la portlandita) para formar nuevos compuestos que sí tienen propiedades ligantes. En la norma ASTM 593-82, las puzolanas están clasificadas en dos tipos: Puzolanas naturales y Puzolanas artificiales. La primera es el material natural formado por ejemplo por rocas ígneas extrusivas formadas a partir de las cenizas volcánicas o lava que contiene sílice reactiva. También se han usado rocas sedimentarias biogénicas como diatomitas y radiolaritas (Krajčí et al., 2013);

¹ Autor de correspondencia:

Grupo de investigación materiales, catálisis y medio ambiente. Universidad Nacional de Colombia.

E-mail: hyanguatinb@unal.edu.co



Degirmenci y Yilmaz, 2009) o materiales zeolíticos (Özen et al., 2016; Küçükyıldırım y Uzal, 2014).

En cuanto a las puzolanas artificiales, se han utilizado muchos tipos de residuos que contienen sílice reactiva, tales como cenizas volantes, cenizas de cascarilla de arroz, humo de sílice, escorias de alto horno y otros (Nurchasanah, 2013).

Una posible fuente de puzolanas son las arcillas calcinadas y su uso radica en la disponibilidad de materiales y mejoramiento de la durabilidad del concreto (Sabiret et al., 2001). En la industria del cemento, se emplea principalmente el caolín como materia prima (fuente de sílice y alúmina) para la producción del clinker, de cemento blanco, y de metacaolín, usado como MCS.

Es así como a partir de la revisión de literatura científica, se presenta inicialmente la relación entre las características físicas y la composición mineralógica de arcillas caoliníticas primarias y secundarias (sedimentarias) con su reactividad puzolánica; posteriormente se resumen algunas experiencias respecto al mejoramiento de esta reactividad, y finalmente se exponen las conclusiones correspondientes.

Arcillas caoliníticas

Las arcillas que contienen un alto porcentaje de caolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) son comúnmente llamadas caolín.

Las propiedades de las arcillas varían considerablemente y son altamente dependientes de su composición y estructura mineral. La principal característica que determina la utilidad del caolín para numerosas aplicaciones es la pureza mineralógica; teniendo en cuenta la

presencia de impurezas como el cuarzo, anatasa, rutilo, pirita, siderita, feldespato, entre otras (Mitrović y Zdujić, 2014).

Las arcillas caoliníticas, tanto primarias como sedimentarias, están ampliamente disponibles en la corteza terrestre y su tratamiento térmico adecuado, conduce a la deshidroxilación de la estructura cristalina de la caolinita y su transformación en metacaolín - MC (Antoni et al., 2012; Fabbri et al., 2013; Elimbi et al., 2011; Castillo et al., 2010; Sabir et al., 2001; Samet et al., 2007). Esta fase de transición altamente reactiva es un material amorfo con reactividad puzolánica, adecuado para uso como MCS (Rashad, 2013).

En presencia de agua a temperatura ambiente, el caolín calcinado reacciona con el hidróxido de calcio liberado por la hidratación del cemento, para formar compuestos con propiedades cementantes tales como el C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) y la estratlingita (Aluminosilicatos cálcicos hidratados) (Tironi et al., 2012).

Caracterización de la arcilla y su reactividad puzolánica

La determinación de algunas propiedades físicas mediante el uso de técnicas de caracterización, y de la composición mineralógica (Tabla 1), es el punto de partida para los diferentes autores que describen el comportamiento puzolánico de caolines. Entre las técnicas más comúnmente empleadas se encuentran la granulometría laser, área superficial específica - BET, análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y difracción de rayos X (DRX).

Tabla 1. Técnicas utilizadas para caracterización de arcillas

Autor	Material	Técnicas
Avet et al. (2016)	Siete arcillas caoliníticas	ATG, DRX, Granulometría Laser, BET
Hollanders et al. (2016)	Cuatro arcillas caoliníticas puras	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET, FTIR
Saand et al. (2016)	Arcilla caolinítica	EDS, DRX
Snellings and Scrivener (2015)	Arcilla caolinítica	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET
Taylor-Lange et al. (2015)	Caolín comercial	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET
(Shafiq et al. 2015)	Caolín comercial KM40	ATG, DRX, Granulometría Laser, BET, MEB
Alujas et al. (2015)	Arcilla caolinítica sedimentaria Cubana	FRX, DRX, FTIR, ATG - ATD, Granulometría Laser, BET
Fitos et al. (2015)	Caolín comercial, tres caolines hidrotermales Griegos	Granulometría Laser, DRX, FTIR, ATG-ATD
Souri et al. (2015)	Dos caolines sedimentarios Iraníes	FRX, DRX, MEB
Tironi et al. (2014)	Cinco arcillas caoliníticas Argentinas, dos primarias, dos sedimentarias	FTIR, ATG-ATD, MEB, DRX
Tironi et al. (2013)	Cinco arcillas caolinitas argentinas, dos bentonitas	DRX, BET
Fabbri et al. (2013)	Tres caolines comerciales	DRX, ICP-OES, MEB, BET, ATG - ATD
Fernandez et al. (2011)	Caolinita, Illíta, y Montmorillonita estándar	BET, ATG - DTA, DRX
Torres et al. (2010)	Cinco caolines comerciales	FTIR, DRX, MEB, ATD
Bich et al. (2009)	Tres caolines comerciales	Granulometría Laser, BET, DRX, IR
Samet et al. (2007)	Arcilla caolinítica sedimentaria Tunecina	DRX, ATG - DTA
Torres et al. (2007)	Caolín sedimentario, caolín comercial colombiano	DRX, ATG
Shvarzman et al. (2003)	Caolín Israelí sedimentario, un comercial	MEB, BET, DRX, ATG - ATD
Kakali et al. (2001)	Cuatro caolines griegos, un comercial	DRX, IR, ATG - ATD

El diámetro promedio de partícula (d50) de los caolines estudiados se presenta en la Figura 1. Se encuentra un mínimo de 0,26 μm y un máximo de 9 μm y el área superficial específica se distribuye entre 5.8 m²/g y 42 m²/g. La relación inversa entre el tamaño de partícula y el área superficial es evidente en los caolines analizados; sin embargo en las muestras estudiadas por Bich et al. (2009), el área más elevada de 30.5 m²/g corresponde a un d50 de 8 μm, semejante al máximo de los diámetros, esto se podría explicar con partículas de MC donde las hojas de este filosilicato están más separadas, aumentando su porosidad.

Por otra parte, en la Figura 2 se presenta la composición mineralógica de los caolines caracterizados. Aunque hay algunos de muy alta pureza, en general la caolinita se encuentran acompañada de otros minerales, principalmente illita, cuarzo y feldespato.

Los contenidos de caolinita se distribuyen entre un mínimo de 2% y un máximo de 98%, los contenidos de illita son inferiores al 20%, mientras que los de cuarzo llegan a ser hasta del 60%, mostrando que no sólo los caolines de alta pureza se han intentado activar para ser usados como puzolanas.

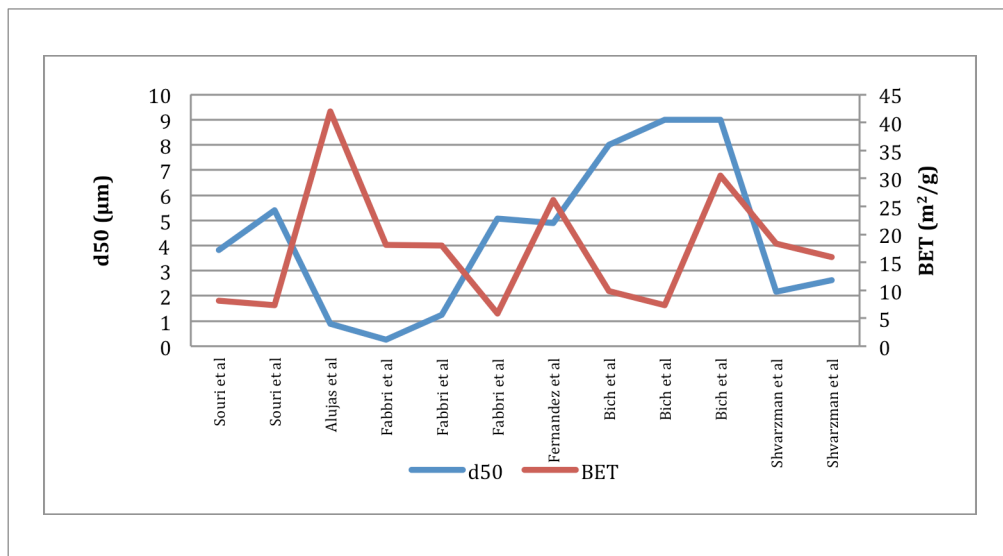


Figura 1. Área superficial específica y d50 para diferentes caolines

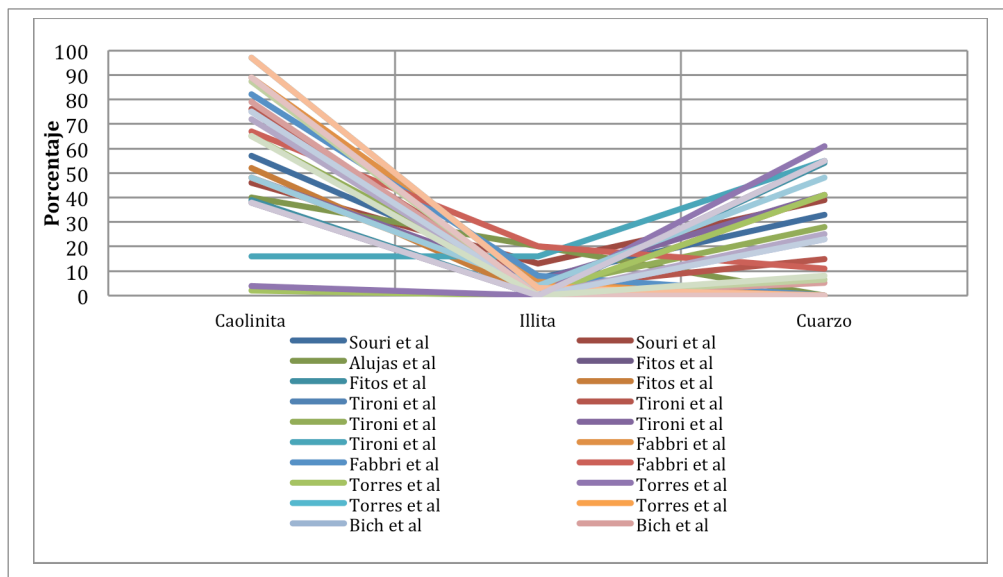


Figura 2. Composición mineralógica de diferentes caolines



En cuanto al procesamiento térmico para la transformación del caolín en metacaolín (MC), los diferentes autores evalúan principalmente temperaturas de 650, 700 y 850 °C con tiempos de estadía a la temperatura seleccionada hasta de 900 minutos, tal como se observa en la Figura 3. La eficiencia del tratamiento térmico es evaluada a partir de los espectros de DRX y la transformación en metacaolín, del cálculo del porcentaje de deshidroxilación (Tironi et al., 2012 y Taylor-Lange et al., 2015) y de la resistencia a la compresión (Said-Mansour et al., 2011 y Moodi et al., 2011).

El efecto del tratamiento térmico evaluado a partir del grado de deshidroxilación, muestra que el mayor porcentaje (100%) se presenta para 650 °C a 45 y 120 minutos (Fabbri et al., 2013), 700 °C entre 5 - 900 minutos y 850 °C entre 30 - 900 minutos (Bich et al., 2009).

Los tratamientos térmicos reportados para la activación térmica de caolines, difieren de un autor a otro, en cuanto a los tiempos y las temperaturas consideradas óptimas. Estas temperaturas se encuentran en un rango entre 450 - 850 °C, y los tiempos de calcinación entre 30 minutos y 3 horas.

Estas diferencias se atribuyen al caolín usado como materia prima; por cuanto algunos autores estudian arcillas caoliníticas y no caoliníticas naturales, mientras que otros se enfocan en arcillas caoliníticas comerciales de alta pureza.

De igual forma, el tratamiento térmico tiene efectos sobre las características morfológicas. En la Figura 4 se presenta el cambio del d50 para las arcillas antes y después de la activación térmica de acuerdo con la temperatura usada.

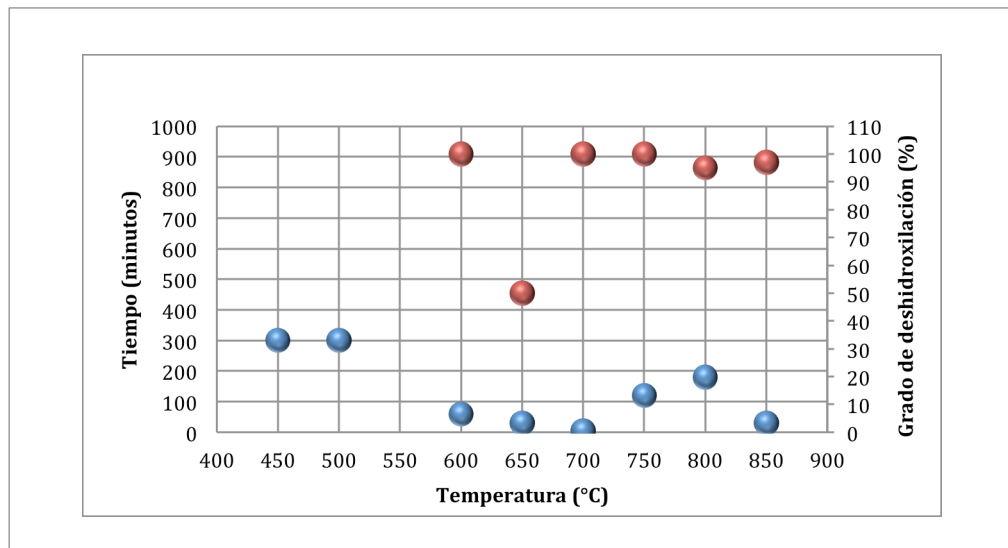


Figura 3. Temperaturas y tiempos de calcinación evaluados

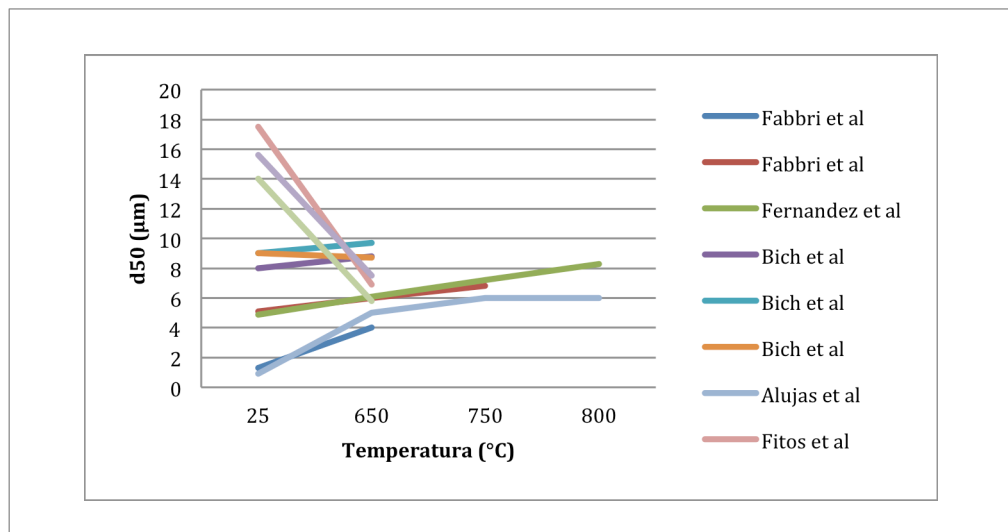


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre el d50

Los resultados muestran que la temperatura genera aumentos en el d50 debido a la aglomeración de las partículas. Sin embargo, para los tres caolines de origen hidrotermal estudiados por Fitos et al. (2015) y para uno de los estudiados por Bich et al. (2009), la temperatura genera una disminución del d50, prevaleciendo el efecto de contracción de las partículas sobre el efecto de agregación.

En cuanto al área superficial específica, el efecto del tratamiento térmico sobre el área superficial de algunos caolines, se presenta en la Figura 5. Se observa la tendencia del área superficial a reducirse con el aumento de la temperatura, aunque no hay uniformidad entre los autores.

Fabbri et al. (2013) y Bitch et al. (2009), encuentran que el A.S.E aumenta, prevaleciendo en este caso el efecto de contracción debido a la pérdida de agua (Souri et al., 2015).

La actividad puzolánica comprende todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de la puzolana, el hidróxido de calcio (liberado durante la hidratación del CP) y el agua. En la evaluación de esta actividad se incluyen dos parámetros: la cantidad máxima de hidróxido de calcio (HC) con la que una puzolana puede mezclarse y la velocidad a la que ocurre esta reacción (Hewlett, 2003).

Las pruebas para evaluar la actividad puzolánica se dividen en métodos directos que miden el consumo de HC (tal como el Test de Chapelle – NF P18-513, Test de Frattini – EN 196-5 y Test de cal saturada) y los métodos indirectos que miden un cambio de propiedad relacionada con la reacción puzolánica (tales como el índice de actividad resistente – I.A.R (ASTM C311), la conductividad eléctrica y cambio en el pH de una solución de hidróxido de calcio y la microcalorimetría de conducción) (Donatello et al., 2010).

La actividad puzolánica se evalúa generalmente en pastas HC – MC en una proporción 70 – 30%; y en morteros a edades entre los 7 y 90 días. En la Figura 6, se presenta el Índice de Actividad Resistente (IAR) en función del consumo de Hidróxido de Calcio (HC), para siete de los estudios analizados. Se observa una correlación no lineal entre el Índice de actividad Resistente (I.A.R) y el consumo de HC, con una actividad puzolánica más vigorosa a edades tardías de curado.

El comportamiento puzolánico de los caolines tratados térmicamente, resulta altamente variable; el I.A.R se distribuye entre 0.6 y 1.5, influenciado no solo por las diferentes características morfológicas y mineralógicas, sino incluso por su origen y método de tratamiento.

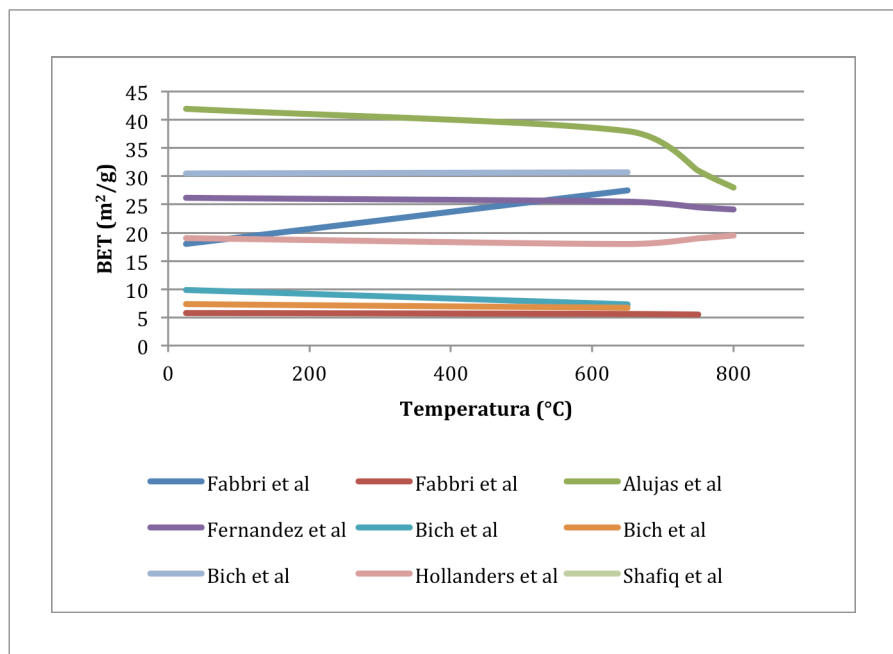


Figura 5. Efecto de la temperatura sobre el área superficial



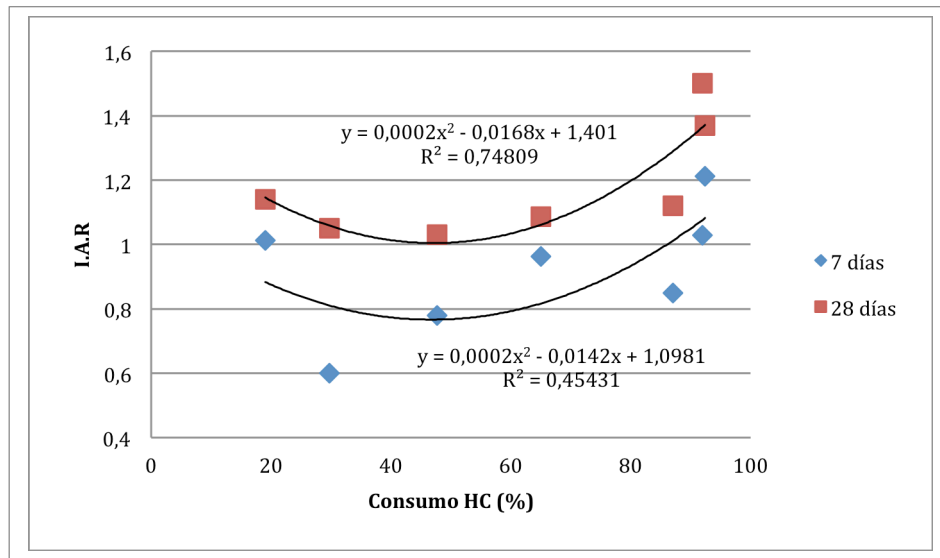


Figura 6. Relación entre IAR y consumo de HC

El I.A.R a los 7 días para las mezclas evaluadas en Tironi et al (2014) y Torres et al (2010) son inferiores a 0.75 (valor mínimo establecido en la norma ASTM C618 para considerar un material como puzolánico); mientras que el comportamiento de este índice a los 28 días, muestra que todos los metacaolines evaluados, cumplen con el requerimiento físico para puzolanas de clase N, mostrando la actividad tardía de estos materiales.

De la misma manera, el consumo de HC, varía entre 30% - 92%; señalando que esta alta variabilidad no puede ser solamente atribuida a un factor como el tratamiento térmico. Además, muestra que en estos casos la actividad puzolánica representada por el I.A.R no puede ser sólo explicada por la actividad química de la puzolana evaluada.

En un intento por explicar el comportamiento puzolánico (consumo de HC) en función de la composición

mineralógica (% de caolinita) de la arcilla cruda, se relacionan estas variables en la Figura 7.

Los datos reportados por los diferentes autores, no muestran una buena correlación entre el contenido de caolinita de la arcilla antes del tratamiento térmico y el consumo de hidróxido de calcio por parte del metacaolín obtenido. La evidencia muestra que el proceso térmico modifica todas las características del material crudo, generando una amplia variabilidad en la respuesta de las arcillas calcinadas; impidiendo que esta pueda ser atribuida solamente al contenido inicial de caolinita.

En el mismo sentido, se relaciona en la Figura 8, el consumo de HC en pastas y en morteros de CP-MC a los 7 días, como función del área superficial específica y del d50 para las muestras crudas.

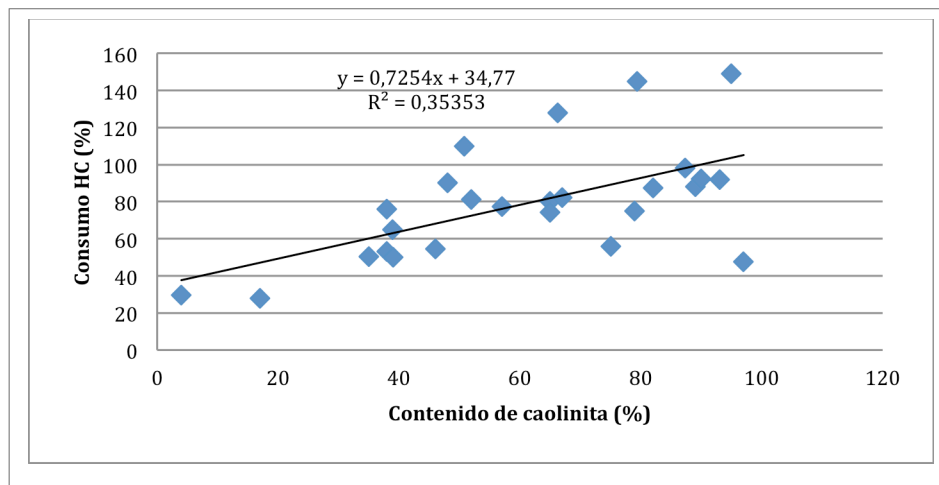


Figura 7. Consumo de HC en función del contenido de caolinita

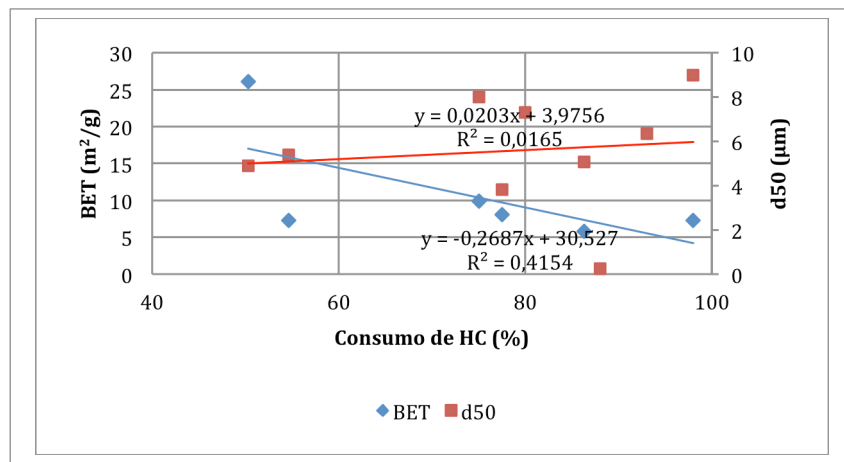


Figura 8. Consumo de HC en función del d50 y BET

Los datos reportados por los diferentes autores muestran que los modelos de correlación lineal simple para explicar el consumo de HC a partir del d50, solamente logran hacerlo en un pequeño porcentaje, con un coeficiente de correlación muy bajo. En el caso del área superficial específica medida mediante análisis BET, incluso parece haber una correlación inversa; a mayor área superficial específica, menor fijación de cal. Tal como apuntan Snellings y Scrivener (2015) se han reportado correlaciones entre el área BET de un MCS y su actividad puzolánica, sin embargo, cuando se comparan estas correlaciones para materiales de diferentes orígenes surgen inconsistencias. La ausencia de una única relación integradora, señala que la reactividad de un MCS depende de otros factores además de la superficie específica.

En el mismo sentido, para describir el comportamiento puzolánico de diferentes metacaolines, se han definido otros modelos de correlación lineal simple a partir del grado de deshidroxilación (Bich et al., 2009), la temperatura de calcinación (Moodi et al., 2011) y el porcentaje de cal fijado (Uchima et al., 2015).

Se han establecido también modelos de correlación lineal múltiple, tal como el modelo lineal general de Güneyisi et al. (2012), que relaciona el índice de actividad puzolánica con el tipo de caolín y la temperatura de calcinación; y el modelo de Mermerdaş et al. (2012). Por su parte, Tironi et al. (2012) desarrollan un modelo que relaciona la resistencia a la compresión de morteros mezclados con metacaolín (RC_t) a diferentes edades, con el contenido de caolinita inicial (k), el área superficial específica - Blaine (SS_{Blaine}) y el inverso del grado de orden/desorden de la estructura cruda ($1/P_0$).

$$RC_t = \alpha_0 + \alpha_1 k + \alpha_2 SS_{Blaine} + \alpha_3 (1/p_0) \quad (1)$$

donde los α_i son los coeficientes obtenidos por mínimos cuadrados.

Finalmente, Samet et al. (2007), desarrollan un modelo cuadrático que describe la relación entre la resistencia a la compresión a diferentes edades (Y_i), con la temperatura de calcinación (X_1), la superficie específica BET (X_2) y el porcentaje de sustitución de cemento (X_3).

$$y_7 = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 - \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_1^2 + \alpha_5 x_2^2 + \alpha_6 x_3^2 + \alpha_7 x_1 x_2 + \alpha_8 x_1 x_3 + \alpha_9 x_2 x_3 \quad (2)$$

La bondad de estos modelos radica en que tratan de establecer el efecto de algunas características de la arcilla cruda sobre el desarrollo de la resistencia a la compresión de morteros adicionados con arcillas calcinadas, es decir son multivariantes. Por su parte, las limitaciones están referidas al hecho de que para la mayoría de modelos no se reportan los ajustes obtenidos al momento de validarlos y además son de carácter lineal; a pesar de la evidencia presentada de que algunas variables parecen correlacionarse mejor de forma no lineal.

Mejoramiento de la reactividad puzolánica

Intentando mejorar la reactividad del MC, diferentes autores han propuesto métodos tales como la activación ácida y tratamientos térmicos y/o mecánicos.



Tabla 2. Métodos para mejoramiento de la reactividad

Autor	Método	Material
Souri et al. (2015)	Activación mecanoquímica, 60, 180, 300 y 350 min	Arcillas caoliníticas
Kovářík et al. (2015)	Recalcinación 500 - 1000 °C	MC comercial
Mitrović and Zdujić (2014)	Activación mecanoquímica, 10 - 1200 min	Arcilla caolinítica
Mitrovic and Zdujic (2013)	Activación mecanoquímica, 15 - 150 min	Arcilla caolinítica
Ghorbel and Samet (2013)	Adición Nitrato férrico 0.4 M, 10 – 150ml	Caolín farmacéutico
Taylor-Lange, Riding, and Juenger (2012)	Adición ZnO - 0.1, 0.5, 1 %	Caolín natural
Vizcayno et al. (2010)	Activación mecanoquímica 15 - 120 min	Dos caolines natural – un comercial
San Cristóbal et al. (2009)	Activación ácida HCl 6M - 90 °C – 3 h	Arena caolinítica - Caolín lavado
Lenarda et al. (2007)	Activación ácida H ₂ SO ₄ 1M - 90 °C	Caolín natural
Belver, Bañares, and Vicente (2004)	Activación ácida HCl 6M - 90 °C, 6 – 24h	Caolín natural español
Belver, Bañares, and Vicente (2004)	Activación básica KOH 5M - 90 °C	Caolín natural español

La activación mecanoquímica y la activación ácida son los métodos más utilizados. Se encuentra que la activación ácida genera aumentos en ASE, mientras que la activación básica reduce el contenido de SiO₂, tal como se presenta en la Figura 9.

Sin embargo, dado que los diferentes autores no evalúan la reactividad puzolánica de los materiales después de ser activados ácida y básicamente; solamente es posible prever un aumento en esta reactividad para el caso en que se presente un aumento en el ASE, sin llegar a precisar su magnitud.

La adición de nitrato férrico en un 2,7% a un caolín comercial y su posterior calcinación, genera un aumento en

la resistencia a la compresión a los 7 días desde 16 MPa en la muestra de cemento puro hasta 22 MPa en la mezcla sustituida y desde 27 MPa hasta 48 MPa a los 90 días; debido a que las fuerzas de Coulomb entre la superficie del caolín cargada negativamente y las cargas positivas del hierro (Fe⁺³) generan la deposición de nódulos (Ghorbel y Samet, 2013); que son consumidos durante la hidratación formando ettringita férrica y C-S-H hierro-sustituido (Samet et al., 2013).

Por su parte, el recocido a 800 °C, condujo a un aumento del consumo de HC, de 1225 mg/g a 1748 mg/g (Kovarik et al., 2015).

El efecto de la activación mecanoquímica sobre la reactividad puzolánica se presenta en la Figura 10.

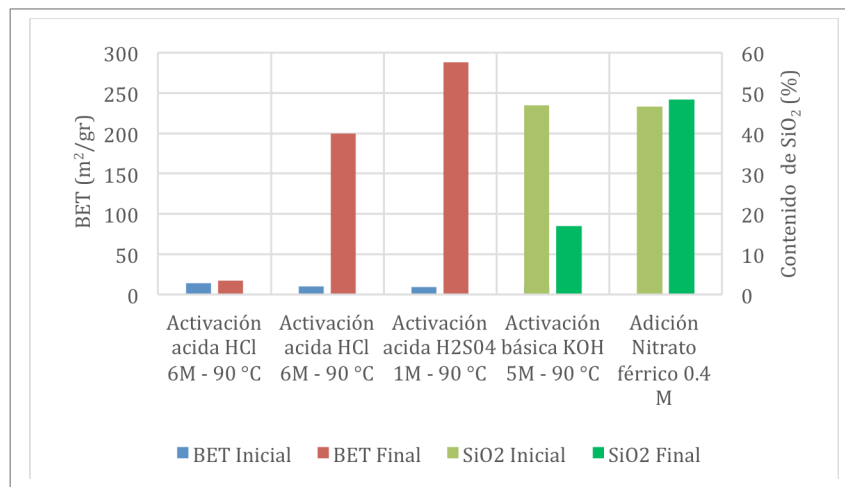


Figura 9. Efecto de la activación química y aditivos inorgánicos sobre diferentes metacaolines

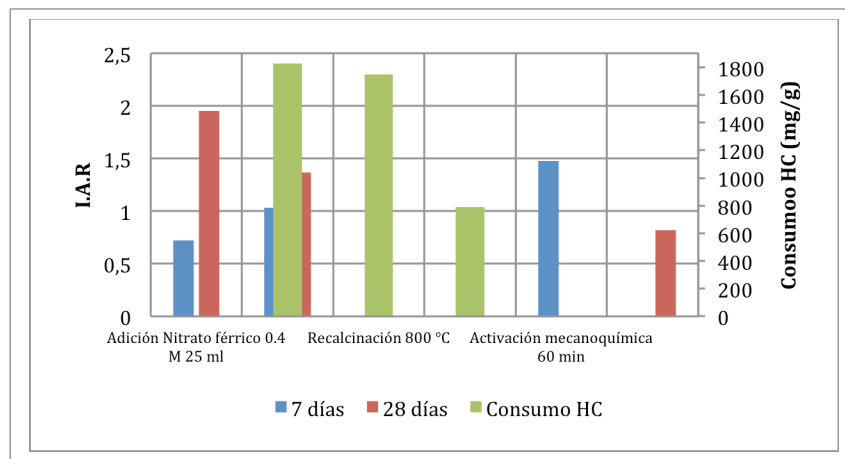


Figura 10. Efecto de la activación mecanoquímica sobre la reactividad

Mitrovic et al. (2013) molieron una arcilla caolinítica cruda, sin aditivos, en un molino planetario durante 15, 30, 60, 120 y 300 minutos. Ellos encontraron que el d50 incrementó de 9,85 a 11,34 μm después de 15 minutos, debido a la aglomeración de las partículas. El consumo de HC después de 15 minutos de molienda fue de 790 mg mientras que para la muestra molida durante 5 horas fue de 760 mg, evidenciando que la molienda más allá de 15 minutos, no tuvo efectos significativos sobre la actividad puzolánica.

Sin embargo, Mitrovic et al. (2014), tratan mecánicamente una arcilla caolinítica cruda en un molino de bolas horizontal durante 10 minutos, generando un descenso del d50 de 23 a 10 μm , mientras que la actividad puzolánica medida en morteros CP – MC (80-20) a 7 días, muestra un incremento continuo con el aumento del tiempo de molienda, desde 2,9 MPa hasta 14 MPa después de 1200 minutos.

Igualmente, Viscayno et al. (2010) tratan

mecánicamente dos caolines crudos y un caolín industrial en un molino oscilante a 1420 rpm durante 15, 30, 60 y 120 minutos. El d4.3 después de 15, 30 y 60 minutos paso a ser de 30.89, 26.75 y 19.67 μm respectivamente. El índice de actividad puzolánico evaluado en morteros CP – MC industrial (80 – 20) después de 28 días con una molienda durante 60 minutos fue de 0,79 y después de 120 minutos fue de 0,85. Se muestra que con mayores tiempos de molienda se obtienen materiales más finos y de mayor I.A.R, lo cual parece contradecir los resultados encontrados por Mitrovic et al (2013). Resulta conveniente además evaluar si el costo energético y económico de mayores tiempos de molienda, se justifica frente a la ganancia obtenida en el Índice de Actividad Puzolánica.

En la Figura11, se presenta el área superficial específica - BET y el d50 para las muestras tratadas mecánicamente en función del tiempo de molienda evaluado por los diferentes autores.



La correlación lineal simple permite evidenciar que a mayor tiempo de molienda, mayor área superficial específica - BET, mientras que en el caso del d50, se encuentran valores muy dispersos que no pueden ser representados adecuadamente mediante el mismo tipo de correlación, aunque parece tener una tendencia decreciente.

En la Figura 12 se muestra el IAR, en función del tiempo de molienda.

La resistencia a la compresión a los 7 días puede ser explicada a partir del tiempo de molienda mediante una

regresión lineal simple con un buen ajuste ($R^2 = 0.85$); a mayor tiempo de molienda mayor resistencia a la compresión; mientras que para la regresión del IAR a los 28 días, el coeficiente de determinación es de 0.8.

Se reconoce así la eficiencia relativa de los métodos para el mejoramiento de la reactividad puzolánica; a pesar de que no se reportan ni se validan modelos que permitan establecer adecuadamente el efecto de las características morfológicas de arcillas caolínicas, sobre su respuesta a dichos métodos.

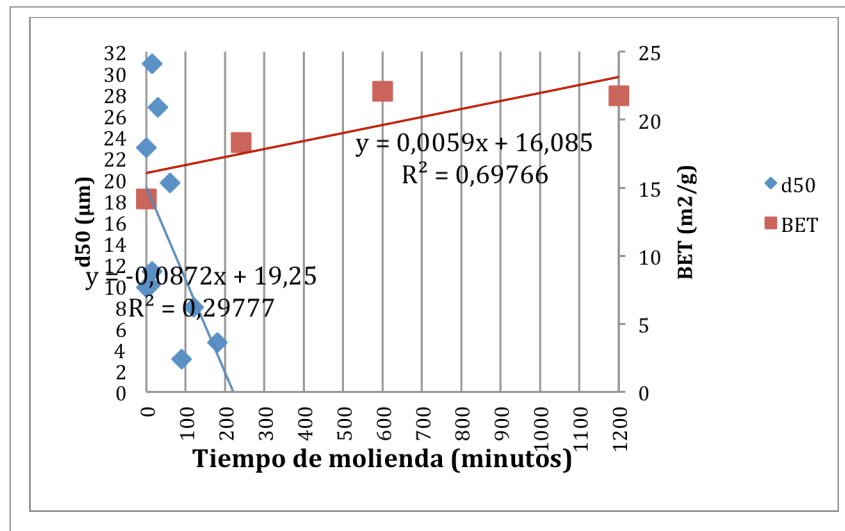


Figura 11. Área BET y d50 en función del tiempo de molienda

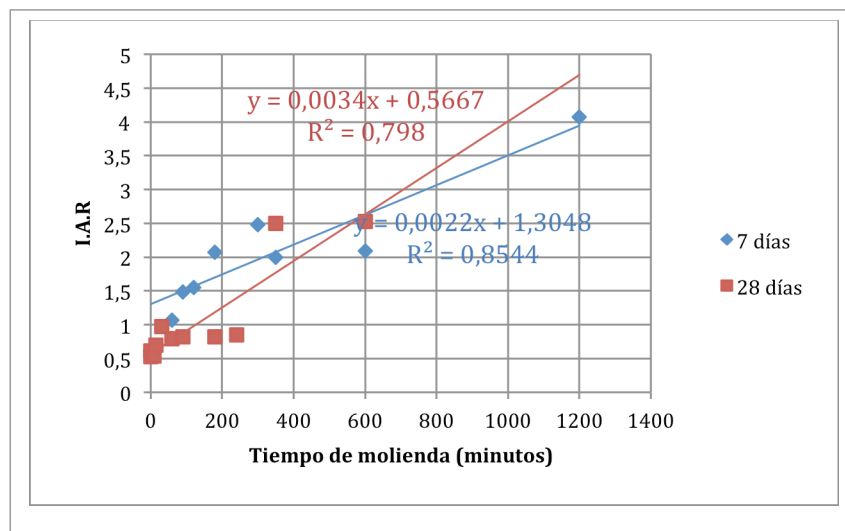


Figura 12. Actividad puzolánica en función del tiempo de molienda

2. Conclusiones

En cuanto a las características morfológicas, para la mayoría de los autores se encuentra una relación inversa entre el tamaño promedio de partícula (d_{50}) y el ASE de los materiales estudiados. Así mismo se encuentra que como consecuencia del tratamiento térmico del caolín, se presentan transformaciones que tienen lugar a través de la deshidroxilación de la caolinita con la agregación de partículas de metacaolín y la formación de gránulos más grandes, reflejado en el incremento generalizado del d_{50} . Sin embargo, se aprecia un descenso en el área superficial específica como consecuencia de la deshidroxilación de las arcillas.

Las características morfológicas y la composición mineralógica de las arcillas caoliníticas, permiten mediante correlaciones lineales simples explicar parcialmente su comportamiento puzolánico, sin embargo y dados los coeficientes de determinación; es necesario establecer otro tipo de correlaciones que modelen con más alto grado de significancia, la reactividad de este tipo de materiales.

Algunos pocos modelos de correlación lineal y no lineal múltiple, que incluyen además la temperatura de

calcinación y el porcentaje de sustitución del cemento, han permitido establecer más confiablemente la significancia y magnitud del efecto que tienen estas características sobre la reactividad.

De igual forma, diferentes autores, han comprobado el mejoramiento de la reactividad de arcillas calcinadas en cuanto al consumo de HC y la resistencia a la compresión, cuando se emplean aditivos inorgánicos y se lleva a cabo el recocido. Sin embargo, aún resta explicar el mejoramiento del comportamiento puzolánico haciendo uso de modelos de correlación, que además de incluir los tiempos de molienda, evalúen otras variables.

Existe así un creciente interés en probar la efectividad de los tratamientos para evaluar y mejorar la reactividad de arcillas para su uso como MCS, principalmente impuras de origen sedimentario; explicando su comportamiento puzolánico a partir de las características de las arcillas crudas, a través de modelos de correlación simple o múltiple, tal como se han venido desarrollando para el caso de metacaolines comerciales puros.

3. Referencias

- Alujas Adrian, Rodrigo Fernández, Rafael Quintana, Karen L. Scrivener y Fernando Martirena (2015)**, "Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Calcination Temperature and Impact of Calcination Products on OPC Hydration." *Applied Clay Science* 108 (May): 94–101. doi:10.1016/j.clay.2015.01.028.
- Antoni M., J. Rossen, F. Martirena y K. Scrivener (2012)**, "Cement Substitution by a Combination of Metakaolin and Limestone." *Cement and Concrete Research* 42 (12): 1579–89. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006.
- Avet Francois, Ruben Snellings, Adrian Alujas Diaz, Mohsen Ben Haha y Karen Scrivener (2016)**, "Development of a New Rapid, Relevant and Reliable (R3) Test Method to Evaluate the Pozzolanic Reactivity of Calcined Kaolinitic Clays." *Cement and Concrete Research* 85. Elsevier Ltd: 1–11. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015.
- Belver C., M. A. Bañares y M. A. Vicente (2004)**, "Materiales Con Propiedades Tecnológicas Obtenidos Por Modificación Química de Un Caolín Natural." *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio* 43 (2): 148–54.
- Bich Ch., J. Ambroise y J. Péra (2009)**, "Influence of Degree of Dehydroxylation on the Pozzolanic Activity of Metakaolin." *Applied Clay Science* 44 (3–4): 194–200. doi:10.1016/j.clay.2009.01.014.
- Castillo Rancés, Rodrigo Fernández, Mathieu Antoni, Karen Scrivener, Adrián Alujas y José F Martirena (2010)**, "Activación de Arcillas de Bajo Grado a Altas Temperaturas." *Revista Ingeniería de Construcción* 25 (3): 329–52. doi:10.4067/S0718-50732010000300001.
- CSI GNR (2014)**, *Report Final_updated Nov11_LR.pdf*. Accessed November 22. http://www.wbcsdcement.org/pdf/CSI_GNR_Report_final_updated_Nov11_LR.pdf.
- Degirmenci Nurhayat y Arin Yilmaz (2009)**, "Use of Diatomite as Partial Replacement for Portland Cement in Cement Mortars." *Construction and Building Materials* 23 (1): 284–88. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.12.008.
- Donatello S., M. Tyrer y C.R. Cheeseman (2010)**, "Comparison of Test Methods to Assess Pozzolanic Activity." *Cement and Concrete Composites* 32 (2): 121–27. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008.
- Elimbi A., H.K. Tchakoute y D. Njopwouo (2011)**, "Effects of Calcination Temperature of Kaolinite Clays on the Properties of Geopolymer Cements." *Construction and Building Materials* 25 (6): 2805–12. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055.
- Fabbi B., S. Gualtieri y C. Leonardi (2013)** "Modifications Induced by the Thermal Treatment of Kaolin and Determination of Reactivity of Metakaolin." *Applied Clay Science* 73 (March). Elsevier B.V.: 2–10. doi:10.1016/j.clay.2012.09.019.
- Fitos Michalis, Efstratios G. Badogiannis, Sotirios G. Tsvilis y Maria Perraki (2015)**, "Pozzolanic Activity of Thermally and Mechanically Treated Kaolins of Hydrothermal Origin." *Applied Clay Science* 116–117 (November): 182–92. doi:10.1016/j.clay.2015.08.028.
- Ghorbel Halima y Basma Samet (2013)**, "Effect of Iron on Pozzolanic Activity of Kaolin." *Construction and Building Materials* 44 (July): 185–91. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.068.
- Güneyisi Erhan, Mehmet Gesoğlu, Turan Özturan y Kasım Mermerdaş (2012)**, "Microstructural Properties and Pozzolanic Activity of Calcined Kaolins as Supplementary Cementing Materials." *Canadian Journal of Civil Engineering* 39 (12): 1274–84. doi:10.1139/cjce-2011-0586.
- Hewlett Peter (2003)**, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Vol. 2003.
- Hollanders Sofie, Rieko Adriaens, Jørgen Skibsted, Özlem Cizer y Jan Elsen (2016)**, "Pozzolanic Reactivity of Pure Calcined Clays." *Applied Clay Science* 132: 552–60. doi:10.1016/j.clay.2016.08.003.
- Kovářík T., P. Bělský, P. Novotný, J. Říha, J. Savková, R. Medlín, D. Rieger y P. Holba (2015)**, "Structural and Physical Changes of Re-Calcined Metakaolin Regarding Its Reactivity." *Construction and Building Materials* 80: 98–104. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.062.
- Krajčí Eudovít, Marta Kuliffayová, and Ivan Janotka (2013)**, "Ternary Cement Composites with Metakaolin Sand and Calcined Clayey Diatomite." *Procedia Engineering* 65: 7–13. doi:10.1016/j.proeng.2013.09.003.
- Küçükyıldırım E. y B. Uzal (2014)** "Characteristics of Calcined Natural Zeolites for Use in High-Performance Pozzolan Blended Cements." *Construction and Building Materials* 73 (December): 229–34. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.081.



- Lenarda M, L. Storaró, A. Talon, E. Moretti y P. Riello (2007)**, "Solid Acid Catalysts from Clays: Preparation of Mesoporous Catalysts by Chemical Activation of Metakaolin under Acid Conditions." *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2): 537–43. doi:10.1016/j.jcis.2007.03.015.
- Mermerdaş Kasım, Mehmet Gesođlu, Erhan Güneyisi y Turan Özturan (2012)**, "Strength Development of Concretes Incorporated with Metakaolin and Different Types of Calcined Kaolins." *Construction and Building Materials* 37 (December): 766–74. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.07.077.
- Mitrovic Aleksandra y Miodrag Zdujic (2013)**, "Mechanochemical Treatment of Serbian Kaolin Clay to Obtain High Reactive Pozzolana." *Journal of the Serbian Chemical Society* 78 (4): 579–90. doi:10.2298/JSC120829107M.
- Mitrovic Aleksandra y Miodrag Zdujic (2014)**, "Preparation of Pozzolanic Addition by Mechanical Treatment of Kaolin Clay." *International Journal of Mineral Processing* 132 (November): 59–66. doi:10.1016/j.minpro.2014.09.004.
- Moodi F., A. A. Ramezaniyanpour y A.Sh. Safavizadeh (2011)**, "Evaluation of the Optimal Process of Thermal Activation of Kaolins." *Scientia Iranica* 18 (4): 906–12. doi:10.1016/j.scient.2011.07.011.
- Nurchasanah Yenny (2013)**, "Characteristic of 'Tulakan' Soil as Natural Pozzolan to Substitute Portland Cement as Construction Material." *Procedia Engineering* 54. Elsevier B.V.: 764–73. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.070.
- Özen S., M.C. Göncüođlu, B. Liguori, B. de Gennaro, P. Cappelletti, G.D. Gatta, F. Iucolano y C. Colella (2016)**, "A Comprehensive Evaluation of Sedimentary Zeolites from Turkey as Pozzolanic Addition of Cement- and Lime-Based Binders." *Construction and Building Materials* 105 (February): 46–61. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.055.
- Petek Gursel A., Eric Masanet, Arpad Horvath y Alex Stadel (2014)**, "Life-Cycle Inventory Analysis of Concrete Production: A Critical Review." *Cement and Concrete Composites* 51 (August): 38–48. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.03.005.
- Rashad Alaa M. (2013)**, "Metakaolin as Cementitious Material: History, Scours, Production and Composition – A Comprehensive Overview." *Construction and Building Materials* 41 (April): 303–18. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.
- Saad Abdullah, Manthar Ali Keerio, Daddan Khan Bangwar y Muhammad Kashif Samo (2016)**, "Development of Metakaolin as a Pozzolanic Material from Local Natural Material, Soorh." *Arabian Journal for Science and Engineering* 41 (12): 4937–44. doi:10.1007/s13369-016-2216-1.
- Sabir B. B., S. Wild y J. Bai (2001)**, "Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: A Review." *Cement and Concrete Composites* 23 (6): 441–454.
- Said-Mansour Mohamed, El-Hadj Kadri, Said Kenai, Mohamed Ghrici y Rachid Bennaceur (2011)**, "Influence of Calcined Kaolin on Mortar Properties." *Construction and Building Materials* 25 (5): 2275–82. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017.
- Samet B., T. Mnif y M. Chaabouni (2007)**, "Use of a Kaolinitic Clay as a Pozzolanic Material for Cements: Formulation of Blended Cement." *Cement and Concrete Composites* 29 (10): 741–49. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012.
- Samet Basma, Ahlem Chakchouk, G. M. Sadiqul Islam, Samir Bouaziz, Ahlem Chakchouk y Basma Samet (2013)**, "Discussion: Difference in Pozzolanic Behaviour of Tunisian Clays with Lime and Cement." *Advances in Cement Research* 24 (1): 119–119. doi:10.1680/adcr.2012.24.1.11.
- San Cristóbal, Ana G., Ricardo Castelló, M. Angeles Martín Luengo y Carmen Vizcayno (2009)**, "Acid Activation of Mechanically and Thermally Modified Kaolins." *Materials Research Bulletin* 44 (11): 2103–11. doi:10.1016/j.materresbull.2009.07.016.
- Shafiq Nasir, Muhd Fadhil Nuruddin, Sadaqat Ullah Khan y Tehmina Ayub (2015)**, "Calcined Kaolin as Cement Replacing Material and Its Use in High Strength Concrete." *Construction and Building Materials* 81: 313–23. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.050.
- Snellings Ruben y Karen L. Scrivener (2015)**, "Rapid Screening Tests for Supplementary Cementitious Materials: Past and Future." *Materials and Structures* 49 (8): 1–15. doi:10.1617/s11527-015-0718-z.
- Souri Alireza, Hadi Kazemi-Kamyab, Ruben Snellings, Rahim Naghizadeh, Farhad Golestani-Fard y Karen Scrivener (2015)**, "Pozzolanic Activity of Mechanochemically and Thermally Activated Kaolins in Cement." *Cement and Concrete Research* 77. Elsevier Ltd: 47–59. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.017.
- Taylor-Lange, Sarah C., Emily L. Lamon, Kyle A. Riding y Maria C.G. Juenger (2015)**, "Calcined Kaolinite–bentonite Clay Blends as Supplementary Cementitious Materials." *Applied Clay Science* 108 (May): 84–93. doi:10.1016/j.clay.2015.01.025.
- Taylor-Lange, Sarah C., Kyle A. Riding y Maria C. G. Juenger (2012)**, "Increasing the Reactivity of Metakaolin-Cement Blends Using Zinc Oxide." *Cement and Concrete Composites* 34 (7). Elsevier Ltd: 835–47. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.03.004.
- Tironi A., M.A. Trezza, E.F. Irassar y A.N. Scian (2012)**, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity." *Procedia Materials Science* 1 (January): 343–50. doi:10.1016/j.mspro.2012.06.046.
- Tironi Alejandra, Monica A. Trezza, Alberto N. Scian y Edgardo F. Irassar (2014)**, "Potential Use of Argentine Kaolinitic Clays as Pozzolanic Material." *Applied Clay Science* 101 (November): 468–76. doi:10.1016/j.clay.2014.09.009.
- Tironi Alejandra, Mónica A. Trezza, Alberto N. Scian y Edgardo F. Irassar (2012)**, "Kaolinitic Calcined Clays: Factors Affecting Its Performance as Pozzolans." *Construction and Building Materials* 28 (1): 276–81. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.
- Uchima Juan S., Oscar J. Restrepo y Jorge I. Tobón (2015)**, "Pozzolanicity of the Material Obtained in the Simultaneous Calcination of Biomass and Kaolinitic Clay." *Construction and Building Materials* 95. Elsevier Ltd: 414–20. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.104.
- Vizcayno C., R.M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodríguez y C.E. Guerrero (2010)**, "Pozzolan Obtained by Mechanochemical and Thermal Treatments of Kaolin." *Applied Clay Science* 49 (4): 405–13. doi:10.1016/j.clay.2009.09.008.