



Revista CENIC. Ciencias Químicas

ISSN: 1015-8553

juan.araujo@cnic.edu.cu

Centro Nacional de Investigaciones Científicas  
Cuba

Alujas, Adrián; Fernández, Rodrigo; Martirena, J. Fernando; Quintana, Rafael  
Empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas térmicamente como una alternativa para el  
reemplazo parcial de cemento Pórtland  
Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 41, 2010, pp. 1-10  
Centro Nacional de Investigaciones Científicas  
La Habana, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181620500030>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

**Empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas térmicamente como una alternativa para el reemplazo parcial de cemento Pórtland**

**Use of thermal activated low grade kaolinitic clays as an alternative for partial replacement of OPC**

Adrián Alujas<sup>a</sup>, Rodrigo Fernández<sup>b</sup>, J. Fernando Martirena<sup>c</sup>, Rafael Quintana<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Centro de Estudios de Química Aplicada, Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuaní, km 5½, Santa Clara (Cuba)  
adrianad@uclv.edu.cu

<sup>b</sup> Laboratoire de Matériaux de Construction, École Polytechnique Federale de Lausanne, CH-1015, Ecublens, Lausanne (Suisse)

<sup>c</sup> Centro de Desarrollo de Estructuras y Materiales, Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuaní, km 5½, Santa Clara (Cuba)

<sup>d</sup> Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuaní, km 5½, Santa Clara (Cuba)

## **Empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas térmicamente como una alternativa para el reemplazo parcial de cemento Pórtland**

### **Use of thermal activated low grade kaolinitic clays as an alternative for partial replacement of OPC**

#### **Resumen**

En este artículo son presentados los resultados de la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de una arcilla cubana con bajo contenido de Caolinita y su potencial empleo como substituto parcial del CPO. La fracción arcillosa de la roca, después de ser separada por sedimentación, es calcinada a temperaturas de 600, 800 y 925 °C. Los productos de calcinación son caracterizados por DRX, FRX, ATG, PSD y BET para determinar su potencial uso como puzolanas. La reactividad puzolánica en pastas con un 30% de reemplazo de CPO se evaluó a temperaturas de curado de 20 y 30 °C mediante determinación del consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ATG) y en morteros por ensayos de resistencia mecánica. El efecto filler en morteros de las arcillas calcinadas es evaluado por Análisis de Imágenes. Las principales fases arcillosas identificadas son Caolinita (~40%), Montmorillonita e Illita. Las fracciones arcillosas calcinadas a las temperaturas de 600 y 800 °C mostraron buena reactividad puzolánica tanto en pastas como en morteros, mientras que las calcinadas a 925 °C mostraron baja reactividad, debido a su baja superficie específica y contenido de fases amorfas. Los morteros con fracciones arcillosas calcinadas a 800 °C mostraron, a partir de los 7 días, valores de resistencia mecánica similares o superiores a los de la serie control. En general los productos de calcinación de arcillas con bajo contenido de Caolinita mostraron buena reactividad puzolánica en sistemas con un 30% de reemplazo del CPO, actuando como un filler que incrementa la hidratación del CPO y como un material puzolánico.

**Palabras Clave:** puzolana, arcillas calcinadas, ATG, caolinita, filler

#### **Abstract**

In this paper the results for the evaluation of the pozzolanic reactivity of the calcination products of a Cuban low grade kaolinitic clay and their potential use as a partial substitute for OPC are presented. The clayey fraction of the rock, after being separated by sedimentation, it's calcinated at temperatures of 600, 800 and 925 °C and its calcinations products characterized by XRD, XRF, TGA, PSD and BET to determine their potential use as pozzolanic materials. The pozzolanic reactivity in systems with 30% of OPC replacement is evaluated at curing temperatures of 20 and 30 °C by determination of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  consumption in pastes (TGA) and by compression strength test in mortars at 30 °C. Filler effect of the calcinated is determined by Image Analysis. The main clayey phases identified are Kaolinite (~40%), Montmorillonite and Illite. The clayey fractions calcinated to temperatures of 600 and 800 °C shown good pozzolanic reactivity, both in pastes and in mortars while clayey fractions calcinated to 925 °C shown low pozzolanic activity, mainly because of its low specific surface and crystalline phases content. Mortars with clayey fraction calcinated at 800 °C show, from 7 days on, values for compression strength tests similar or superior to the control series. In general calcination products of low grade kaolinitic clays showed good behaviour in blended systems for 30% of OPC replacement, acting both as a filler that enhance OPC hydration and as a pozzolanic material.

**Keywords:** pozzolan; calcinated clay; TGA, kaolinite, filler

## **Empleo de arcillas caoliníticas de bajo grado activadas térmicamente como una alternativa para el reemplazo parcial de cemento Pórtland**

### **INTRODUCCIÓN**

Por su flexibilidad, prestaciones en uso, disponibilidad de materias primas y bajos costos en comparación con otras alternativas, el hormigón es el material más adecuado para satisfacer la creciente demanda constructiva asociada al desarrollo de la sociedad. Sin embargo, la producción de su principal componente, el cemento Pórtland (CPO), está asociada a un alto consumo energético, principalmente en la forma de combustibles fósiles, y a grandes volúmenes de emisiones de CO<sub>2</sub>, factores que influyen negativamente en sus costos y sostenibilidad ambiental [1].

Entre las mejores soluciones a este problema se encuentra el empleo de materiales puzolánicos como sustitutos parciales del CPO, lo cual favorece la disminución en el consumo energético y en las emisiones de gases de efecto invernadero por volumen del aglomerante, al mismo tiempo que permite el mantenimiento o incremento de la resistencia mecánica y de la durabilidad frente a un determinado número de agentes ambientales, con lo cual se obtienen notables beneficios desde el punto de vista ingenieril, económico y ecológico [2].

Existe una amplia variedad de materiales que pueden ser empleados como puzolanas. Algunos se encuentran ya en explotación como es el caso de las cenizas volantes, las escorias siderúrgicas o el humo de sílice. Sin embargo, se conoce que las reservas de estos materiales son insuficientes para suprir a largo plazo su creciente demanda, además de que el acceso a estas fuentes está limitado por factores económicos y regionales [3]. Se hace necesaria entonces la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos que permitan el reemplazo parcial de significativas porciones de CPO en el aglomerante, manteniendo o mejorando su resistencia y durabilidad.

Las arcillas, de comprobadas propiedades puzolánicas una vez calcinadas bajo condiciones específicas, representan, por su amplia disponibilidad y relativa facilidad de tratamiento, una atractiva fuente de puzolanas en regiones donde otros recursos no están disponibles [4]. La mayor parte de los estudios publicados sobre el empleo de arcillas calcinadas como materiales puzolánicos parten del uso de minerales arcillosos de alta pureza, principalmente caolines. Sin embargo, las arcillas se presentan comúnmente en la naturaleza como depósitos donde se combinan varios tipos de minerales arcillosos con diversos minerales acompañantes y no como fases arcillosas puras, factores que afectan su potencial uso como materiales puzolánicos [5]. En este trabajo se presenta la obtención de un material puzolánico a partir de una roca arcillosa multicomponente proveniente del yacimiento La Moza, en la provincia de Villa Clara, Cuba, en concordancia con la promoción de un desarrollo local sostenible.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### *Preparación y caracterización de las materias primas*

La roca arcillosa, proveniente del yacimiento La Moza, en la provincia de Villa Clara, es sometida en su estado de entrega a un proceso de sedimentación empleando Hexametafosfato de Sodio como agente defloculante. La suspensión obtenida es secada durante 72 horas a 80 °C con extracción de aire y el residuo ya seco es molido durante 30 segundos en un molino de anillos para recuperar su constitución original en forma de polvo. Una vez recuperada la fracción arcillosa, esta es sometida a una completa caracterización químico-estructural y morfológica mediante Difracción de Rayos X (DRX) (Difractómetro Philips D5000, radiación CuK<sub>α</sub>), Fluorescencia de Rayos X (FRX) (espectrómetro Philips PW1400, tubo de Rh, 30 kV, 60 mA), Análisis Térmico y Termogravimétrico (ATG) (Equipo Mettler-Toledo, velocidad de calentamiento 10 °C / min), Distribución del tamaño de partícula (PSD) (Granulómetro Láser Malvern 2000, suspensión acuosa luego de 10 min de agitación ultrasónica) y Superficie

Específica (Equipo Micrometrics, adsorción de nitrógeno luego de secada la muestra a 150 °C, cálculo de la superficie específica según la teoría Brunauer-Emmett-Teller).

Tres porciones previamente homogeneizadas de la fracción arcillosa son calcinadas por 60 minutos a temperaturas de 600, 800 y 925 °C, temperaturas escogidas a partir del análisis del comportamiento térmico de la arcilla estudiada. Estas fracciones arcillosas calcinadas son caracterizadas según el mismo procedimiento seguido para la arcilla sin calentar. En lo adelante se denominarán 66, 86 y 96 a las fracciones arcillosas calcinada a 600, 800 y 925°C durante 60 minutos, respectivamente.

#### *Evaluación de la actividad puzolánica en pastas OPC-Puzolana*

Para la evaluación de la actividad puzolánica fueron preparados cuatro sistemas de pastas cemento Pórtland-puzolanas con una relación agua / aglomerante = 0.4, empleando un Cemento Pórtland Tipo I de 42,5 Mpa. En tres de las series, un 30 % en masa del CPO fue substituido por las arcillas calcinadas a 600, 800 y 925 °C, denominándose series OPC-66, OPC-86 y OPC-96, respectivamente. Una cuarta serie control es preparada empleando 100% de cemento Pórtland como aglomerante (denominada serie OPC). Dos temperaturas de curado (20 y 30 °C) fueron ensayadas para cada serie.

La reacción puzolánica fue monitoreada por determinación del contenido de Ca(OH)<sub>2</sub> libre mediante ATG, luego de detenida la hidratación a diferentes edades por inmersión en isopropanol. La cuantificación del contenido de Ca(OH)<sub>2</sub> en las pastas se realizó a partir del análisis de las curvas de ATG y el empleo de la expresión (I), que permite incluir la corrección de las pérdidas de masa debido a las materias primas y a la carbonatación.

$$\% \text{ CH} = \left[ \frac{\frac{74}{18}}{\frac{74}{44}} * (\% \text{H}_2\text{O}_{(\text{x días})} - (\% \text{H}_2\text{O}_{(\text{OPC})} * \% \text{OPC}_{(\text{x días})} + \% \text{H}_2\text{O}_{(\text{Puz.})} * \% \text{Puz.}_{(\text{x días})})) \right] + \left[ \frac{\frac{74}{44}}{\frac{74}{44}} * (\% \text{CO}_2_{(\text{x días})} - (\% \text{CO}_2_{(\text{OPC})} * \% \text{OPC}_{(\text{x días})} + \% \text{CO}_2_{(\text{Puz.})} * \% \text{Puz.}_{(\text{x días})})) \right] (I)$$

%H<sub>2</sub>O<sub>(x días)</sub> y %CO<sub>2</sub> <sub>(x días)</sub>: Porcentajes de pérdida de agua y de CO<sub>2</sub> en el rango de temperaturas que corresponde a la descarbonatación de la pasta, luego de detenida la hidratación a X días por inmersión en isopropanol.

%H<sub>2</sub>O<sub>(OPC)</sub> y %H<sub>2</sub>O<sub>(Puz.)</sub>: Porcentajes de pérdida de agua por desoxhidrilitación (si existen), determinados mediante ATG para las materias primas OPC y Puzolanas (Arcillas Calcinadas), respectivamente, en el rango de temperaturas que corresponde a la descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub>.

%CO<sub>2</sub> <sub>(OPC)</sub> y % CO<sub>2</sub> <sub>(Puz.)</sub>: Porcentajes de pérdida de masa (si existen) determinados mediante ATG para las materias primas OPC y Puzolanas (Arcillas Calcinadas), respectivamente, en el rango de temperaturas que corresponde a la descarbonatación de las pastas.

%OPC<sub>(x días)</sub> y % Puz. <sub>(x días)</sub>: Porcentajes de OPC y Puzolana en la pasta calculados después de detenida la hidratación a X días por inmersión en isopropanol.

#### *Ensayos de resistencia mecánica en morteros*

Para los ensayos de resistencia mecánica fueron preparadas cinco series de morteros, de dimensiones 4x4x16 mm, según las especificaciones de la norma suiza SIA 215.001, equivalente a la norma europea EN 196\_1. Las series de morteros incluyen una serie control, con 100% de CPO, y tres series con un 30% de substitución del CPO por las arcillas calcinadas a diferentes temperaturas. Estas series reciben la misma denominación que sus equivalentes en pastas. Adicionalmente una quinta serie, denominada OPC-Filler, fue añadida, con un 30% de substitución del CPO por arena de cuarzo con alta cristalinidad y de composición granulométrica similar a 86. Los morteros fueron desmoldados luego de 24 horas y los ensayos de resistencia a la compresión y a la flexión realizados a 1, 7, 28 y 90 días. Cinco réplicas

fueron realizadas para cada ensayo. La temperatura de curado fue mantenida constante a 30°C para todas las series.

Análisis de imágenes por microscopía electrónica en modo de electrones secundarios de retrodispersión (Al-BSE) fueron realizados a secciones pulidas de morteros con 28 días de curado. Mediante la adquisición automática de alrededor de 120 imágenes por muestra, el software desarrollado en el Laboratorio de Materiales de Construcción reconoce las fases presentes en la microestructura y, conociendo la densidad de cada fase y el contenido de CPO para cada muestra, permite calcular estadísticamente el porcentaje de reacción alcanzado por el CPO a partir de la cantidad de este que queda sin reaccionar.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### *Caracterización de las materias primas*

Escasa información es reportada en la literatura acerca del pre tratamiento de rocas arcillosas para la obtención de puzolanas, por lo que en este estudio se prestó especial importancia al proceso de sedimentación previo al tratamiento del material. Los resultados del análisis por FRX (Tabla 1) muestran un menor contenido de Si para la fracción arcillosa en comparación con la roca, señalando que una gran parte de las fases con predominio del elemento Si, posiblemente cuarzo y feldespatos, fueron eliminadas durante el proceso de sedimentación. Esto se confirma en los difractogramas de la Figura 1, donde la presencia de las fases arcillosas, parcialmente ocultas en el difractograma de la roca por la presencia de cuarzo y albita, es claramente identificada luego del proceso de sedimentación, lo cual demuestra su efectividad para reducir drásticamente la cantidad de minerales acompañantes y concentrar la fracción arcillosa capaz de ser convertida en un material puzolánico por activación térmica. Las principales fases arcillosas identificadas por DRX son Caolinita, Montmorillonita e Illita.

Los cambios estructurales que ocurren con el aumento de la temperatura pueden observarse en las curvas de ATG y ATD (Figura 2). Entre los 50 y los 200 °C puede observarse la deshidratación del sistema, seguida de un pequeño efecto entre los 200 y los 350 °C atribuido a la descomposición de hidróxidos de hierro presentes, con una pequeña contribución de la desoxhidrilitación parcial de la Caolinita. Un efecto predominante entre los 300 y los 800 °C, con una temperatura de pico cercana a los 600 °C, es característico de la desoxhidrilitación de la Caolinita, con contribuciones de la Montmorillonita y la Illita a más altas temperaturas [6]. Estos cambios estructurales fueron confirmados por DRX de las arcillas calcinadas, con la pérdida de las señales correspondientes a la Caolinita y el debilitamiento de los picos correspondientes a la Montmorillonita a partir de los 600°C, mientras que las señales pertenecientes a la Illita permanecen incluso a los 925 °C. A esta temperatura puede observarse en la curva de ATD la presencia de un efecto exotérmico sin cambio de masa asociado, indicativo de la ocurrencia de procesos de reordenamiento de la estructura cristalina, confirmado por DRX con la aparición de nuevas fases cristalinas. También con el aumento de la temperatura se observa un aumento en el tamaño medio de las partículas y una disminución en su superficie específica (Figuras 3 y 4), acentuándose marcadamente esta última en el rango entre los 800 y los 925°C, probablemente debido a fenómenos de sinterización, crecimiento de granos y recristalización del sistema, como puede deducirse del cambio en la distribución granulométrica

Tabla 1. Composición química de la roca y la fracción arcillosa

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Na <sub>2</sub> O	Otros	LOI
Roca	57.74	18.71	7.07	1.85	1.80	0.02	0.65	0.12	2.68	0.76	8.57
Fracción arcillosa	43.89	24.73	11.13	1.38	2.63	0.08	1.10	0.14	1.99	3.11	9.81

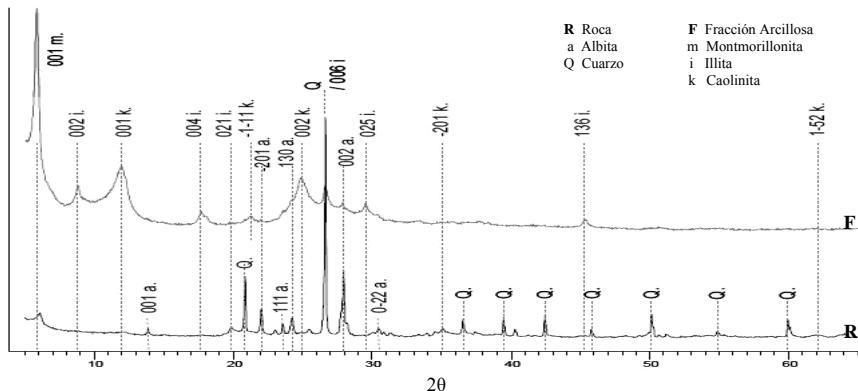


Figura 1. DRX de la roca (R) y la fracción arcillosa separadas por sedimentación (F)

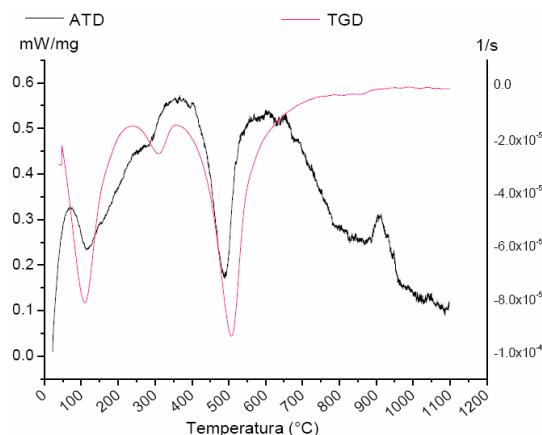


Figura 2. ATD y ATG de la fracción arcillosa

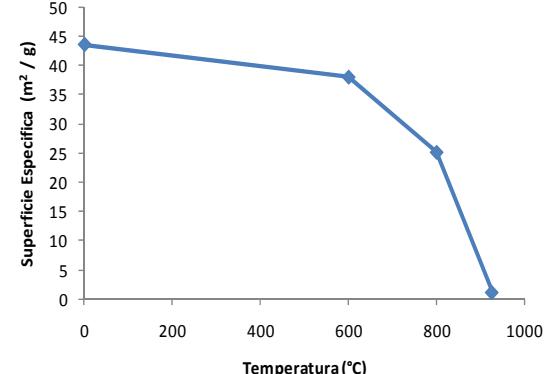


Figura 3. Superficie específica de la fracción arcillosa

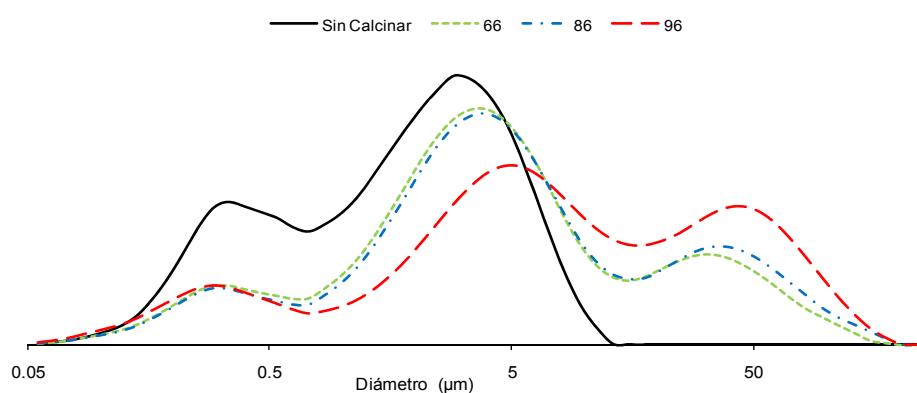


Figura 4. Distribución granulométrica de la fracción arcillosa

A partir de la pérdida de  $\text{OH}^-$  estructurales en el rango entre los 400 y los 650°C es posible estimar el contenido de Caolinita en el sistema [7] en un  $39 \pm 5\%$ . Numerosos estudios avalan la utilización con éxito de Caolinitas calcinadas a temperaturas entre 550 y 750°C (Metakaolin) en la obtención industrial de puzolanas de alta reactividad [8], sin embargo, estos reportes se

refieren a la calcinación de arcillas relativamente puras, con un 70% o más de Caolinita y no a la utilización de mezclas arcillosas multicomponentes, mucho más abundantes pero con un contenido relativamente bajo de Caolinita y contaminadas con otras fases arcillosas. Existen también reportes sobre la moderada actividad puzolánica de las Montmorillonitas calcinadas a temperaturas en el rango entre los 700 – 800°C [9] mientras que para el caso de las Illitas calcinadas la actividad puzolánica reportada es baja, probablemente por su estructura más estable térmicamente [10]. Sin embargo, el comportamiento térmico de una mezcla de minerales arcillosos difiere del comportamiento de cada fase por separado, lo que particulariza este caso donde la arcilla utilizada es una mezcla de las diferentes fases arcillosas [5].

Para la fracción arcillosa estudiada, que incluye al menos tres fases arcillosas identificadas por DRX, el intervalo de temperatura durante el cual ocurren los procesos de desorganización de la estructura interna de las arcillas es mucho más amplio de lo que sería para cada uno de los componentes por separado. Adicionalmente, factores que influyen positivamente en la reactividad puzolánica de un material como la presencia de una estructura con un alto grado de desorden, una alta superficie específica y un pequeño tamaño de partícula, compiten entre sí al aumentar la temperatura, incrementándose hasta cerca de los 900 °C el desorden interno de la estructura pero ocurriendo al mismo tiempo procesos de aglomeración y sinterización que disminuyen la superficie de reacción de las partículas de arcilla calcinadas. Para la fracción arcillosa analizada puede suponerse un adecuado potencial para su empleo como material puzolánico cuando es calcinada en un rango de temperaturas entre los 600 y los 800 °C, mientras que 925 °C marca el umbral de temperatura a partir del cual la calcinación deja de ser efectiva para la obtención de un material puzolánico por la recristalización de fases y una importante reducción de la superficie específica.

#### *Evaluación de la reactividad puzolánica en pastas*

En la Figura 6 se muestra el consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre para los 3 sistemas de pastas con un 30 % de sustitución a diferentes temperaturas de curado, expresado en la gráfica como porcentaje de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  consumido respecto al contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la serie control OPC para cada edad y normalizado a la cantidad de CPO presente en cada pasta. Esto permite visualizar de una manera directa el efecto de las adiciones sobre el consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  generada durante la hidratación del CPO.

A la temperatura de 20 °C existe para las series OPC-66 y OPC-86 un claro predominio de la reacción puzolánica evidenciado en un consumo de hasta un 30% del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  generado durante la hidratación del CPO. Para la serie OPC-66 el consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se manifiesta ya dentro de las primeras 24 horas y se mantiene en crecimiento hasta los 28 días, edad a partir de la cual el consumo se mantiene prácticamente constante con una débil tendencia al aumento, lo que indica un debilitamiento en la reacción puzolánica. Este rápido desarrollo del consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a edades tempranas se ve favorecido seguramente por la mayor superficie específica de la arcilla calcinada a 600 °C.

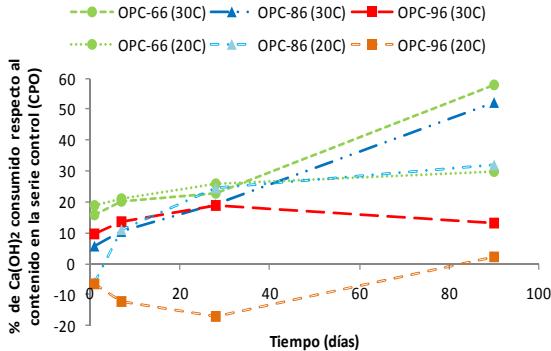


Figura 5. Consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  en pastas

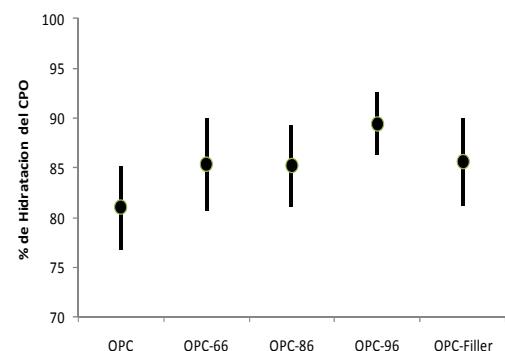


Figura 6. Grado de hidratación del CPO en morteros a los 28 días

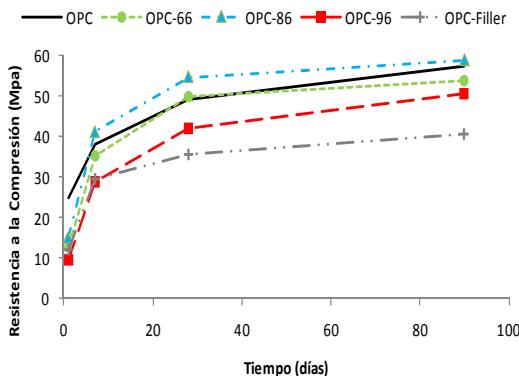


Figura 7. Resistencia a la compresión

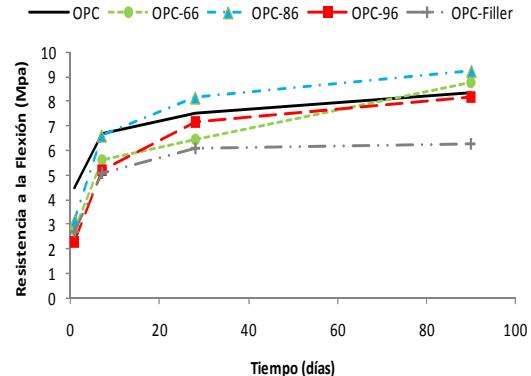


Figura 8. Resistencia a la flexión

Para la serie OPC-86 el desarrollo de la reacción puzolánica solo se evidencia a partir de las primeras 24 horas y se mantiene en gradual crecimiento durante todo el intervalo de tiempo estudiado. La arcilla 86, con una superficie específica 34% menor que la arcilla 66, presenta, sin embargo, valores de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  similares para los 90 días, lo que sugiere una mayor cantidad de material reactivo. Para las series de pastas curadas a 30 °C, las tendencias de alta reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas 66 y 86 se mantienen de forma general, con un notable incremento a partir de los 28 días y un consumo ligeramente menor a edades tempranas comparados con los sistemas curados a 20 °C, lo cual se explica por el aumento en la velocidad de hidratación del CPO con el incremento de la temperatura de curado, desarrollándose el periodo de mayor generación de  $\text{Ca(OH)}_2$  a edades tempranas y un intervalo de tiempo más corto.

En la serie OPC-96 curada a 20 °C, el contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  generado por la hidratación del CPO es, hasta los 28 días, mayor que para la serie control. Es en este periodo donde mayor desarrollo presenta la hidratación y la arcilla calcinada actúa predominantemente como un filler, favoreciendo esta reacción [11]. A partir de los 28 y hasta los 90 días el sistema manifiesta el desarrollo de actividad puzolánica, aunque el consumo total de  $\text{Ca(OH)}_2$  es mucho menor que para las otras dos series con substituciones puzolánicas. A la temperatura de 30 °C ocurre un importante aumento de la reactividad puzolánica de la arcilla 96 hasta los 28 días, edad a partir de la cual el consumo se detiene o al menos es menor que la cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  generado

durante la hidratación del CPO. El menor desarrollo de la reactividad puzolánica puede explicarse a partir de su menor contenido de material amorfó, por su temperatura de calcinación en el límite para la formación de nuevas fases cristalinas, y su fuerte dependencia con la temperatura a partir de su baja superficie específica, de acuerdo con el modelo cinético-difusivo propuesto para este tipo de reacciones [12].

#### *Evaluación del efecto filler*

La incorporación de una serie con un 30 % de sustitución del CPO por arena de cuarzo de alta cristalinidad y de distribución granulométrica semejante a la de las arcillas calcinadas permite analizar de forma aproximada la verdadera contribución de la reacción puzolánica al desarrollo de la resistencia mecánica, descartando el efecto físico del filler. Se asume que el filler de cuarzo permanecerá inerte químicamente y su efecto físico será semejante al de las arcillas calcinadas.

Los resultados del AI por microscopía electrónica para las diferentes series de morteros se presentan en la Figura 6, donde se observa un incremento en el valor promedio de hidratación del CPO en todas las series con sustituciones. La menor relación volumen CPO / volumen total proporciona un mayor espacio para la formación y crecimiento de fases hidratadas respecto a la serie control y el aumento en la relación agua / CPO ayuda a una mayor hidratación del CPO lo cual también puede verse favorecido a edades tempranas por la presencia de materiales que brindan una superficie adicional para la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación [13]. En todos los casos, excepto para 24 horas, los valores de resistencia mecánica de las series con adiciones puzolánicas fueron superiores a la serie OPC-Filler.

#### *Evaluación de la resistencia mecánica en morteros*

El efecto de las arcillas calcinadas a diferentes temperaturas en el desarrollo de la resistencia a la compresión en morteros es mostrado en la Figura 6. Para 24 horas, la serie control OPC muestra un valor considerablemente superior de resistencia mecánica en comparación con las series con sustituciones puzolánicas y el filler, evidenciando que a estas edades la reacción puzolánica aun no alcanza a compensar en términos de resistencia mecánica la menor cantidad de CPO. Este bajo desarrollo de la resistencia mecánica a edades tempranas ha sido ampliamente reportado en la literatura y representa la mayor limitación en el empleo de las puzolanas[14], siendo los beneficios evidentes a edades superiores, donde, a partir de los 7 días para las series OPC-66 y OPC-86 los valores de resistencia a la compresión son comparables a los de la serie control, con resultados ligeramente superiores para la serie OPC-86. Los valores de resistencia a la flexión presentaron igual comportamiento.

El desarrollo de la resistencia mecánica en morteros se corresponde con el desarrollo de la reactividad puzolánica observada en las pastas. La evolución es similar para todos los sistemas con sustituciones puzolánicas, lo que sugiere que las diferencias en los valores de resistencia mecánica son más una consecuencia de la diferencia en la cantidad de material reactivo debido a las diferentes temperaturas de calcinación que a una diferencia en el mecanismo de reacción. Por su comportamiento tanto en pastas como en morteros la arcilla calcinada a 800 °C presenta el mejor compromiso entre superficie específica y material amorfó capaz de reaccionar, y es la que más aporta en términos de resistencia mecánica. La resistencia mecánica de la serie OPC-96 es menor que para las series OPC, OPC-66 y OPC-86 a todas las edades, aunque mayor que para la serie OPC-Filler, lo que descarta un aumento de la resistencia mecánica solo por el efecto físico del filler y demuestra actividad puzolánica para la fracción arcillosa calcinada a 925 °C, aunque en menor medida que para las fracciones arcillosas calcinadas a 600 y 800 °C.

## **CONCLUSIONES**

El proceso de sedimentación demostró ser una sencilla y eficaz herramienta en el pretratamiento de la roca arcillosa, permitiendo la extracción y concentración de las fases arcillosas capaces de desarrollar actividad puzolánica por activación térmica.

A pesar de su relativamente bajo contenido de Caolinita (~ 40 %) la fracción arcillosa estudiada, luego de ser calcinada a temperaturas de 600 y 800 °C, mostró, tanto en pastas como en morteros con un 30% de reemplazo de CPO, excelente reactividad puzolánica a partir de los 7 días, mientras que para una temperatura de calcinación de 925 la reactividad puzolánica mostrada fue baja o moderada, en dependencia de la temperatura de curado.

La contribución de las fracciones arcillosas calcinadas estudiadas al incremento de la resistencia mecánica en morteros es una combinación de reacción puzolánica y efecto filler, ayudando a alcanzar un mayor porcentaje de hidratación del CPO en los sistemas con un 30 % de substitución.

Por su comportamiento tanto en pastas como en morteros la fracción arcillosa calcinada a 800 °C presenta el mejor compromiso entre superficie específica y material amorfo capaz de reaccionar, y es la que más aporta en términos de resistencia mecánica, siendo sus valores de resistencia a la compresión superiores a los de la serie control (100% CPO) a partir de los 7 días.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores desean agradecer a la Profesora Karen Scrivener, Directora del Laboratorio de Materiales de Construcción de la Escuela Politécnica Federal de Lausana, por su importantes contribuciones y amplios conocimientos compartidos durante las discusiones sobre reacción puzolánica e hidratación del cemento Pórtland, y al Dr. Emmanuel Gallucci, del mismo laboratorio, por toda la ayuda brindada en el procesamiento e interpretación de los Análisis de Imágenes por microscopía electrónica. También al Fondo Nacional Suizo para la Ciencia y a la Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación por aportar los fondos que permitieron la realización de este trabajo.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Massazza, F., Pozzolanic cements. *Cement and Concrete Composites*, 1993. 15(4): 185-214.
2. Papadakis, V.G. and S. Tsimas, Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, 2002. 32(10): 1525-1532.
3. Sabir B.B., S.W., J. Bai, Metakaolin and calcinated clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 2001. 23: 441-454.
4. Souza, P.S.L. and D.C.C. Dal Molin, Viability of using calcinated clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and Concrete Research*, 2005. 35(10): 1993-1998.
5. Habert, G., et al., Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 2008. 38(7): 963-975.
6. He, C., B. Osbaeck, and E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 1995. 25(8): 1691-1702.
7. Jonhson H.B., K.F., Kaolinite Dehydroxylation Kinetics. *Journal of The American Ceramic Society*, 1969. 52(4): 199-204.
8. Siddique, R. and J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 2009. 43(3-4): 392-400.
9. Changling He, E.M., Bjame Osbaeck, Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 1996. 10: 351-368.

10. He, C., E. Makovicky, and B. Osbaeck, Thermal stability and pozzolanic activity of calcinated illite. *Applied Clay Science*, 1995. 9(5): 337-354.
11. Cyr, M., P. Lawrence, and E. Ringot, Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 2006. 36(2): 264-277.
12. Frias, M., E. Villar-Cocina, and E. Valencia-Morales, Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. *Waste Management*, 2007. 27(4): 533-538.
13. Poppe, A.-M. and G. De Schutter, Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, 2005. 35(12): 2290-2299.
14. Shi, C. and R.L. Day, Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 2001. 31(5): 813-818.