



Revista de la Construcción

ISSN: 0717-7925

revistadelaconstruccion@uc.cl

Pontificia Universidad Católica de Chile
Chile

Tironi, A.; Trezza, M.; Irassar, E.; Scian, A.
Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas
Revista de la Construcción, vol. 11, núm. 1, abril, 2012, pp. 44-53
Pontificia Universidad Católica de Chile
Santiago, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=127623090005>

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

*Thermal activation of
bentonites for their use
as pozzolan*

Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas



Autores

- TIRONI, A.** Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
atironi@fio.unicen.edu.ar
Buenos Aires, Argentina
- TREZZA, M.** Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
mtrezza@fio.unicen.edu.ar
Buenos Aires, Argentina
- IRASSAR, E.** Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
firassar@fio.unicen.edu.ar,
Buenos Aires, Argentina
- SCIAN, A.** Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica
sciana@cetmic.unlp.edu.ar
Buenos Aires, Argentina

Fecha de recepción 29/02/2012

Fecha de aceptación 11/04/2012

Resumen

Se analiza la reactividad de dos bentonitas calcinadas, procedentes de diferentes regiones de Argentina para su utilización como adiciones puzolánicas al cemento Pórtland. A través de técnicas de: DRX, espectroscopía IR, ensayos

de reactividad con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, porosimetría por intrusión de mercurio y resistencia a la compresión; se relacionan los cambios estructurales producidos durante el tratamiento térmico con el comportamiento puzolánico.

Palabras clave: Puzolanas, bentonitas, cemento.

Abstract

The reactivity of two calcined bentonites from different regions of Argentina for use as pozzolanic additions to Portland cement were analyzed. Through techniques of

XRD, IR spectroscopy, tests of lime consumption and mechanical strength were related structural changes, occurring during heat treatment, with pozzolanic behavior.

Keywords: Pozzolans, bentonite, cement.

1. Introducción

Cuando el cemento Portland se mezcla con agua los principales productos de reacción son el silicato de calcio hidratado (CSH) y el hidróxido de calcio (CH). Esta reacción es rápida y de control químico. Si se incorpora una puzolana, su componente de sílice reacciona con el CH liberado durante la hidratación del cemento Pórtland (CP) y en presencia del agua genera más CSH. Esta reacción es generalmente lenta, lo que resulta en una tasa lenta de liberación de calor y desarrollo de resistencia.

Junto a la sílice reactiva, las puzolanas también contribuyen con alúmina reactiva, que con el CH y los iones sulfato presentes en el sistema, forma productos cementantes del tipo CAH y CASH que incrementan la resistencia a la compresión [1,2].

Estas reacciones al consumir CH tienen una importante influencia en la durabilidad del material en ambientes ácidos. Los estudios de distribución de tamaño de poros de pastas de cementos puzolánicos han demostrado que los productos de reacción son muy eficientes en el llenado de los grandes poros capilares, lo que mejora la resistencia e impermeabilidad [3].

Se conocen como puzolanas artificiales a un grupo de materiales naturales silicatados de naturaleza arcillosa y esquistosa, que adquieren carácter puzolánico por procedimientos térmicos. Esta transformación ocurre en virtud de las reacciones y transformaciones en las que, junto a la estructura y constitución mineralógica inicial, juegan un importante rol la temperatura y el tiempo de calcinación.

A partir del tratamiento térmico de arcillas es posible obtener materiales con propiedades puzolánicas. Dentro de los minerales arcillosos se encuentran las bentonitas, constituidas por un alto porcentaje de esmectitas. Estas poseen gran contenido de sílice, alúmina y agua intercristalina. Esto último condiciona la mayor o menor separación entre las triples capas de coordinación de silicio (tetraédrica, T) y aluminio (octaédrica, O): T-O-T. A este contenido grande y variable de agua deben estos minerales sus propiedades físicas más características como su capacidad de hinchamiento y la estructura laminar [4].

Las puzolanas son utilizadas como reemplazo de un determinado porcentaje en peso del cemento, lo que además de tener ventajas tecnológicas como el aumento en la resistencia mecánica y química [5], tiene claras ventajas medioambientales. Esto es debido a que la temperatura de calcinación de las arcillas (entre 500 y 800°C) es inferior a la de clinkerización (1450°C),

determinando un menor consumo de energía y de emisión CO₂.

El presente trabajo forma parte de una amplia investigación enfocada a determinar la relación entre la mineralogía de diferentes materiales arcillosos y su potencial uso como puzolanas en la industria del cemento. Se muestran aquí los resultados obtenidos al analizar la reactividad de dos bentonitas calcinadas, procedentes de diferentes regiones de Argentina para su utilización como puzolanas, relacionando los cambios estructurales producidos durante su tratamiento térmico con el comportamiento puzolánico.

2. Materiales y metodología

Se utilizaron dos bentonitas de diferentes provincias de la República Argentina, una procedente de Neuquén (BN) y otra de La Pampa (BLP). Ambas muestras contenían montmorillonita, mineral perteneciente al grupo de las esmectitas. En la Tabla 1 se informa la composición química de las bentonitas analizadas.

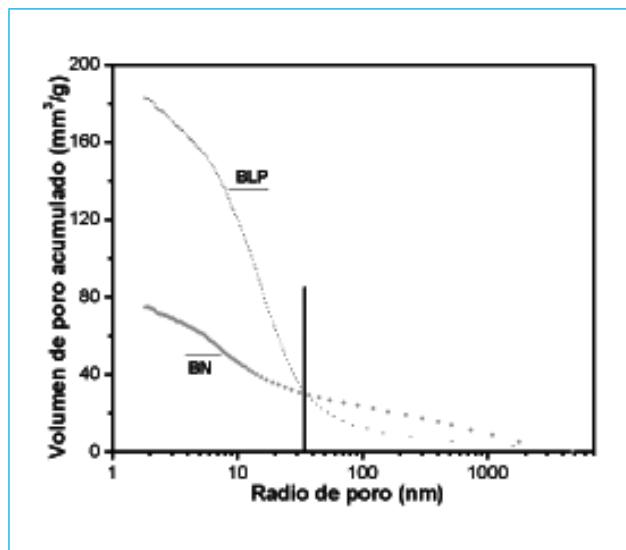
La muestra BLP tiene mayor contenido de sílice que BN que a su vez la supera en alúmina y óxido de hierro. En cuanto a los óxidos de calcio, magnesio y los álcalis, el contenido es siempre superior en BN (duplicando en sodio y triplicando en potasio).

En la Figura 1 se presenta la distribución porosimétrica de ambas bentonitas. BLP tiene un mayor volumen total de poros con radio mayor que 1.8 nm, superando ampliamente a BN. Sin

Tabla 1. Composición química (%) de las bentonitas estudiadas

Composición química	BLP	BN
SiO ₂	63,9	54,8
Al ₂ O ₃	12,6	15,75
Fe ₂ O ₃	0,99	1,26
CaO	1,16	1,76
MgO	3,6	5,0
Na ₂ O	1,52	3,01
K ₂ O	0,29	0,96

Figura 1. Distribución porosimétrica de las bentonitas



embargo BLP tiene menor volumen de poros mayores a 35 nm.

Previo a su calcinación, las bentonitas 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 el tratamiento térmico.

Posteriormente las muestras se colocaron en forma de cama en un recipiente y se calcinaron en un Horno Indef 272, desde temperatura ambiente hasta 700°C (velocidad=13 °C/min) y manteniendo esta temperatura por 5 minutos.

El material calcinado se dejó enfriar lentamente dentro de la mufla hasta los 400 °C, y posteriormente hasta temperatura ambiente en ambiente seco.

Las bentonitas calcinadas fueron molidas hasta obtener un tamaño de partícula menor a 45 μm (Tamiz IRAM N° 325) en un molino tipo mortero (Fritsch pulverisette 2). Las muestras así obtenidas se denominaron BNcalc y BLPcalc.

La caracterización del material original y los cambios estructurales generados por el tratamiento térmico fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo Philips PW 3710 y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), equipo Nicolet, Magna 500. Para el análisis de distribución de poros se utilizó un porosímetro Carlo Erba 2000.

Con la finalidad de establecer la capacidad de las bentonitas de reaccionar con el CH se realizaron tres ensayos. En el primero, ensayo de Fratini (EN 196-5) [6], se determina la capacidad de las bentonitas calcinadas de reaccionar con el CH proveniente de la hidratación del cemento Portland. En los otros dos, reactividad con cal [7] y conductividad eléctrica [12,13], se realiza la adición de las bentonitas calcinadas en solución saturada de hidróxido de calcio (CH) permitiendo determinar su total reactividad.

Ensayo de Fratini: Fue realizado utilizando un reemplazo del 30% de bentonitas calcinadas en CP, y determinando a los 7 y 28 días la concentración de OH- y CaO del líquido sobrenadante en las muestras estacionadas a 40 °C. Las bentonitas calcinadas son consideradas como puzolanas cuando el punto que se obtiene está situado por debajo de la curva isoterma de solubilidad a 40 °C del CH en presencia de álcalis.

Reactividad con cal: Este ensayo fue realizado mezclando 2,5 gramos de cada bentonita calcinada con 25 ml de solución de CH saturada. El líquido sobrenadante se tituló utilizando una solución de HCl a diferentes edades de reacción (entre 1 y 28 días), expresando los resultados como $[\text{CH}]/[\text{CH}]_0$, siendo $[\text{CH}]_0$ la concentración de la solución saturada. Cuanto menor es el valor de $[\text{CH}]/[\text{CH}]_0$, mayor es la reactividad de las bentonitas analizadas.

Conductividad eléctrica: Se preparó una suspensión de cada bentonita calcinada en una solución saturada de CH a 40 °C (2 gramos de bentonita calcinada en 20 ml de solución saturada de CH), luego se midió la disminución de la conductividad eléctrica durante las primeras 12 horas de reacción, utilizando un conductímetro de mesa Jeway 4010. Un procedimiento similar fue propuesto por Luxan *et al.* [12] e implementado con buenos resultados por Qijun *et al.* [13].

El comportamiento mecánico de las bentonitas calcinadas utilizadas como puzolanas fue estudiado mediante ensayo de resistencia a la compresión en morteros [14]. Los morteros fueron elaborados utilizando un reemplazo del 30% de cemento Pórtland (CP) por las bentonitas estudiadas calcinadas; arena normalizada IRAM 1633 [8] (1:3) y relación agua/material cementante de 0,50. Se prepararon probetas de 25 x 25 x 25 mm, fueron curadas en cámara húmeda durante 24 horas y luego se sumergieron en agua saturada con cal [9] hasta las edades de ensayo (7, 28 y 90 días) a 20 ± 1 °C. Para todas las edades se evaluó la resistencia del CP, tomando la misma como referencia.

La resistencia a la compresión fue medida por triplicado utilizando una prensa INSTRON 4485 e informando

el valor medio con una dispersión menor al 10%. Se calculó el índice de actividad puzolánica (I_{ap}) como el cociente entre el valor de la resistencia a la compresión de las probetas con 30% de reemplazo de bentonitas calcinadas ($RC_{B\text{calc}}$) y las realizadas solo con CP (RC_{CP}).

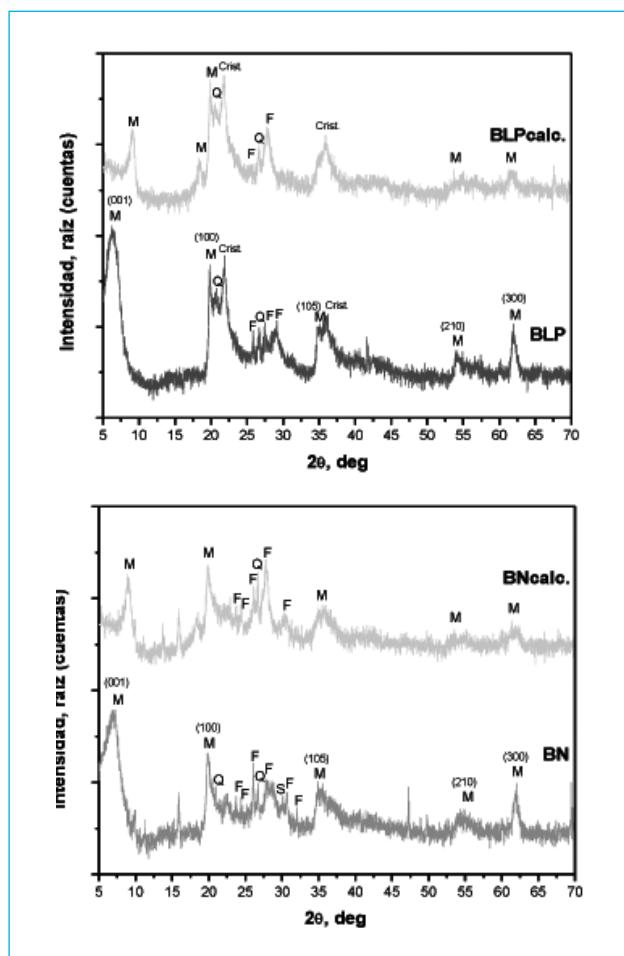
3. Resultados y discusión

3.1 Análisis de bentonitas y bentonitas calcinadas

3.1.1 Análisis por DRX

En la Figura 2 se muestran los espectros DRX obtenidos para las bentonitas estudiadas, antes y después

Figura 2. Espectros DRX de las bentonitas naturales y calcinadas. M: Montmorillonita (#29-1498), Crist.: cristobalita (#40-1498), Q: cuarzo (#33-1161), F: feldespatos (#310966, #090465)



de su calcinación a 700 °C en forma comparativa, donde se han identificado los picos de las principales fases: Montmorillonita (M), Cuarzo (Q), Cristobalita (Crist.) y feldespatos (F). Ambas Bentonitas muestran la presencia de M, Q y F, en el caso de BLP también está presente la Cristobalita entre los principales constituyentes cristalinos.

Luego del tratamiento térmico de las bentonitas, se observan cambios en el espaciado $d(001)$ de la Montmorillonita [10], las láminas se acercan debido a la remoción del agua interlaminar por lo que se produce un corrimiento del pico a valores de 2θ más grandes.

Del análisis de las Figuras 2 y 3 (donde se amplió la región 5 - 15° 2θ), se concluye que el espaciado $d(001)$ disminuyó en ambos casos, en la Tabla 2 se muestran dichos cambios. El espaciado inicial (arcillas 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. DRX, espaciado $d(001)$ de las bentonitas antes y después de calcinarlas.

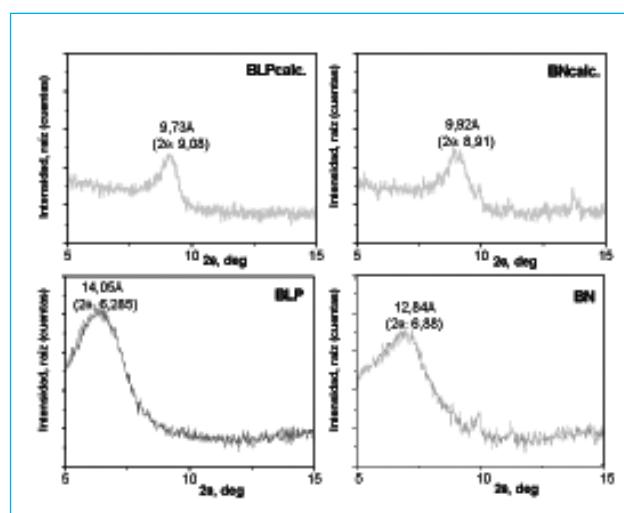


Tabla 2. Cambios en el espaciado $d(001)$

	BN		BLP	
	s/calc.	calc.	s/calc.	calc.
$d(0,0,1)$ Å	12,84	9,22	14,05	9,73
2θ	6,88	8,91	6,28	9,08

En ambos casos, no se produjeron cambios significativos en las bandas correspondientes a otros índices hkl , lo que sugiere que la disminución en la dimensión c no implica una destrucción en la lámina.

Por su parte, 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 grados de 2θ , fenómeno ya reportado por He [10] para Montmorillonitas. Para la arcilla BN este sufre aumento en 1,7 veces, mientras que para BLP se mantiene prácticamente igual luego del tratamiento térmico, debido a que presentaba inicialmente importante cantidad de fase amorfica.

3.2 Análisis por espectroscopia FTIR

En la Figura 4, se presentan los espectros infrarrojos de ambas bentonitas antes y después de su calcinación, en forma comparativa. Se identificaron los picos correspondientes a las vibraciones de los distintos grupos de la Montmorillonita (M) y en BLP se identificaron los correspondientes a la Cristobalita (Crist). Las bandas correspondientes al cuarzo (Q), observado por DRX, se superponen con las bandas Si-O presentes en la M.

Las absorciones alrededor de los 3620 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo OH de la Montmorillonita [11].

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 un corrimiento de la misma. 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.

En la muestra BN, luego de la calcinación y molienda, se observa la pérdida de definición de los picos como consecuencia de las alteraciones de las energías de enlace.

3.3 Reactividad de las bentonitas calcinadas

3.3.1 Fratini

En la Figura 5 se muestran los resultados del ensayo de Fratini. Ambas muestras consumieron el CH procedente de la hidratación del cemento (puntos situados debajo de la curva), indicando que podrían ser utilizadas como puzolanas. Cabe destacar que a los 7 días de edad, BLPcalc fue la que mostró mejor comportamiento, mientras que a los 28 días ambas muestras reaccionaron en igual magnitud.

Figura 4. Espectros FTIR correspondientes a las bentonitas. M: Mortmorillonite, Crist.:cristobalita

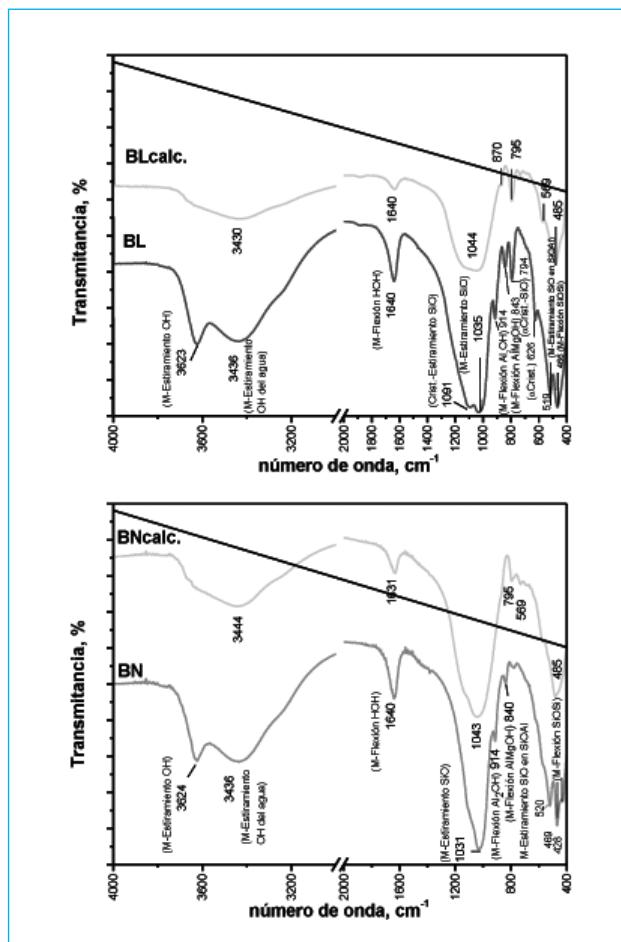
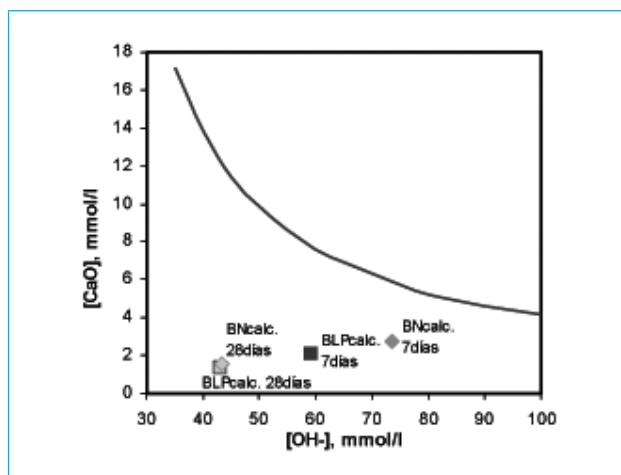


Figura 5. Ensayo de Fratini, a 7 y 28 días



3.4 Reactividad con cal

Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 6. A los 1 y 7 días de reacción, BLPcalc mostró mayor consumo de CH que BNcalc, al igual que en el ensayo de Fratini (Figura 5) y coincidiendo este resultado con lo observado según DRX y FTIR, donde BLPcalc mostró mayor modificación en d_{001} y pérdida de agua. A partir de los 14 días, ambas muestras se estabilizaron con pequeña diferencia entre ellas.

3.5 Conductividad eléctrica

En igual dirección y siempre intentando determinar la reactividad de las bentonitas para el consumo del CH generado en la hidratación del cemento Pórtland se realizó el ensayo de conductividad eléctrica, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. Los valores de conductividad decrecientes en el tiempo son debido a la precipitación de compuestos insolubles obtenidos como producto de la reacción entre las

Figura 6. Reactividad con cal.

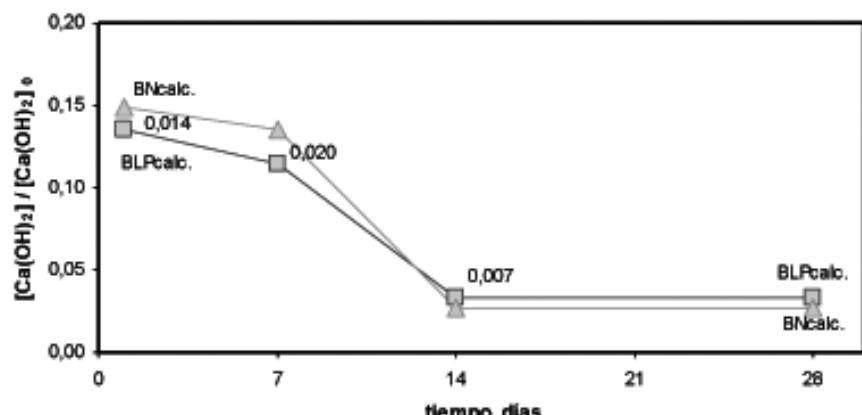
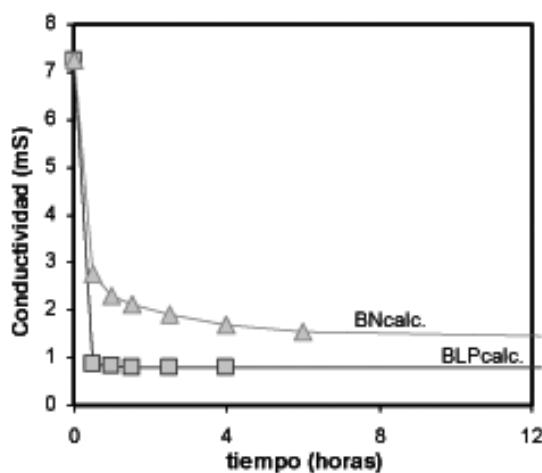


Figura 7. Conductividad de las Bentonitas en solución de CH



bentonitas calcinadas y el CH, fenómeno que permite suponer actividad puzolánica de las bentonitas. Del análisis de la Figura 7, se puede deducir una mayor reactividad inicial de BLPcalc., situación que se mantiene en el tiempo aunque de modo más leve. Todos los ensayos de puzolanaidad posicionan a BLPcalc. con mayor reactividad inicial.

3.6 Análisis de los morteros

3.6.1 Distribución porosimétrica

La hidratación del cemento puede verse como un proceso durante el cual el espacio originalmente ocupado por el cemento anhídrico y el agua está siendo reemplazado poco a poco por los productos de hidratación. El espacio no ocupado por el cemento aún anhídrico o los productos de hidratación constituyen los huecos capilares.

A criterio de varios autores [2,3] los huecos capilares mayores a 50 nm de diámetro de una pasta, van en detrimento de la resistencia y la impermeabilidad.

La Figura 8 muestra la distribución porosimétrica obtenida sobre las muestras de ensayo hidratadas a 7 y 28 días.

A la edad de 7 días el mortero con 30% de reemplazo por BLPcalc presenta una mayor porosidad global que la obtenida para el mortero con BNcalc. Ambas muestras poseen sin embargo igual distribución porosimétrica y volumen por encima de 50nm (25 nm de radio) lo que haría pensar en resistencias mecánicas similares a esta edad.

El análisis de la distribución de poros a 28 días muestra significativas diferencias con respecto a 7 días. Si bien la porosidad global es igual para ambos morteros, el mortero con BNcalc muestra una curva de distribución de poros, en todo el rango analizado, por debajo de la correspondiente a BLPcalc. Esto determina que el

mortero con BNcalc posea una menor porosidad por encima de 25nm de radio. En consecuencia, y a la vista de este ensayo, podría esperarse una mayor resistencia a 28 días de los morteros realizados con BNcalc respecto a los realizados con BLPcalc a igual edad.

4. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión del cemento de referencia y de las muestras de ensayo con 30% de reemplazo por bentonita calcinada se muestra en la Figura 9.

En la Tabla 3 se muestra el Índice de Actividad Puzolánica (I_{ap}) calculado para las diferentes edades y muestras de ensayo.

Como se puede observar en la Tabla anterior a edades tempranas (7días) el reemplazo genera una caída de la resistencia a la compresión por encima de lo esperado

Figura 8. Distribución porosimétrica de morteros a 7 y 28 días de hidratación

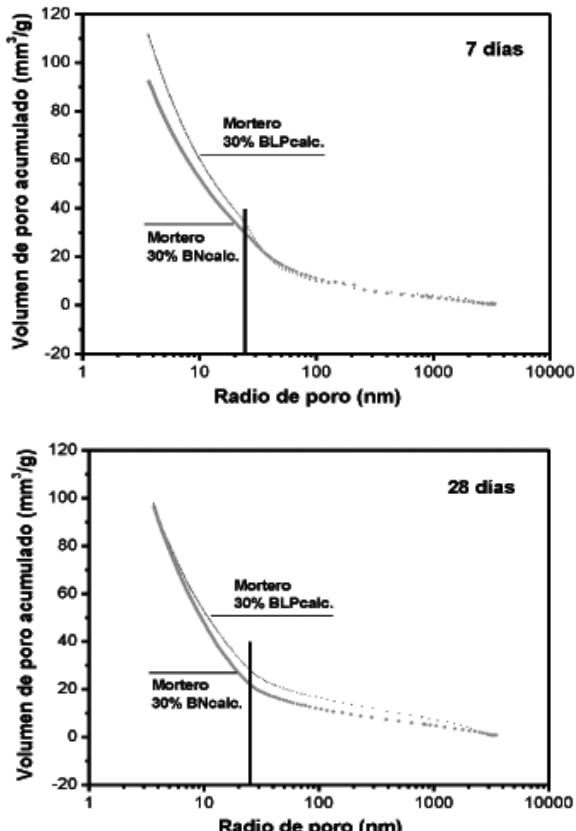


Figura 9. Resistencia a la compresión (MPa)

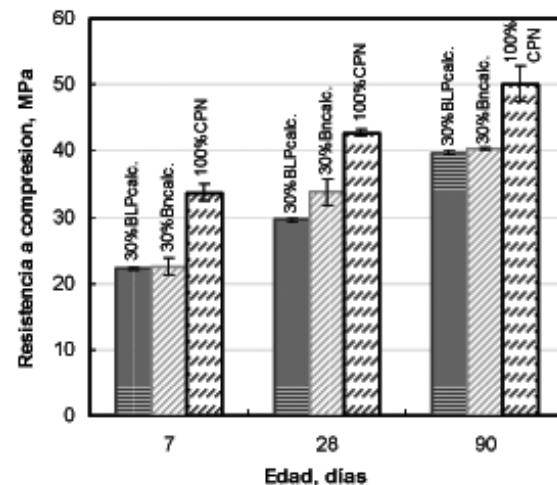


Tabla 3. Índice de actividad puzolánica a diferentes edades ($I_{ap} = RCB_{calc}/RcCP$)

Mortero \ I_{ap}	7 días	28 días	90 días
30% BLPcalc	0,66	0,69	0,79
30% BNcalc	0,67	0,79	0,80

por la sola dilución. Esto indicaría que la incorporación de las bentonitas calcinadas a esta edad, retrasa la hidratación de cemento. Esta situación mejora notablemente para BN a 28 días (21%) y para ambas a 90 días de hidratación, mostrando además un aporte a la resistencia final las que alcanzan un 80% de la resistencia de referencia.

Es interesante destacar, en este mismo sentido, que si bien BLPcalc mostraba mayor reactividad inicial en los ensayos de reactividad con CH, su contribución a la resistencia está más retrasada que la de BNcalc, coincidiendo con lo observado a través de la distribución porosimétrica.

Se puede ver además que los lap por resistencia a la compresión aún a los 90 días, están un 20% por debajo de la referencia a pesar de poseer índices de puzolanidad química (por ej. Fratini) elevados. Esto puede deberse a que el resto del material (no reactivo con el CH) posee bajos valores de resistencia mecánica, debilitando así a la matriz, por más que esta se haya enriquecido con C-S-H adicional; además de modificar la distribución de poros, lo que afecta directamente la resistencia a la compresión.

5. Conclusiones

Las dos bentonitas analizadas, procedentes de diferentes regiones de Argentina, BN y BLP, sufrieron modificaciones estructurales al ser tratadas térmicamente a 700°C durante 5 minutos. Dichos cambios, estudiados por DRX y FTIR, mostraron una disminución del espacio interlamínar de la Montmorillonita presente en ambas muestras y un aumento de la amorfización.

Mediante los ensayos químicos de puzolanidad (Fratini, consumo de cal y conductividad eléctrica) se determinó la capacidad de las bentonitas calcinadas de reaccionar con el CH, posicionando a ambas bentonitas como potenciales adiciones puzolánicas al cemento Pórtland. Siendo BLPcalc la más reactiva de ambas, y coincidiendo esto con los cambios estructurales observados.

Al verificar su puzolanidad a través de la resistencia a la compresión en morteros, de cementos se observó que la mayor reactividad inicial de BLPcalc no determina una mayor resistencia a temprana edad. Por el contrario BNcalc amorfizada por calcinación genera una mayor contribución hasta los 28 días de hidratación. A edades avanzadas ambas bentonitas contribuyen de forma equivalente.

Estas diferencias se corresponden con lo observado en los estudios de porosimetría a saber: A los 7 días ambos morteros muestran igual resistencia y su distribución porosimétrica mostró igual volumen de poros hasta 25nm de radio. Esta situación se da a pesar que BLPcalc fue clasificada como más reactiva en los ensayos de puzolanidad. A los 28 días, BLPcalc tiene menor resistencia que BNcalc ya que mostró un mayor volumen de poros acumulados hasta ese radio. Evidentemente por su estructura, los productos de hidratación formados ocupan un volumen mayor y no aportan a la resistencia como podría esperarse. Los morteros con reemplazo de bentonitas presentaron a edades avanzadas resistencias que superan ligeramente la dilución generada.

Por todo lo anteriormente discutido podemos afirmar que las bentonitas calcinadas estudiadas y en el porcentaje analizado, si bien son adiciones activas, contribuyen en forma moderada a la resistencia de los morteros.

Referencias

1. Neville A.M. (1981), *Tecnología del Concreto*, Prentice Hall, New York, USA.
2. Morsy M.S., Shebl S.S. (2007). Effect of silica fume and metakaoline pozzolan on the performance of blended cement paste against fire. *Ceramics Silikaty* 51,1, 40-44.
3. Metha K.P., Monteiro P.J.M. (1993), *Concrete, Structure, Properties and Materials*, Prentice Hall, New York, USA.
4. Calleja J. Las puzolanas (1968) separata de la revista ION, nº 340-344.
5. 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.
6. EN 196-5 Standard: methods for testing cement. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cements.
7. 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, 2, 209-216.
8. IRAM 1633. Arena Normal. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (1965).
9. 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.
10. He Ch., Makovicky E., Osbæk B (1996). Thermal treatment and pozzolanic activity of Na and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10, 351-368.
11. Madejová J. (2003). IR techniques in clay mineral studies: review. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
12. 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.
13. Qijun Yu, 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.
14. IRAM 1622. Cemento Pórtland, determinación de resistencias mecánicas. IRAM Experimental (2002).