



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Activación térmica de residuos de la minería del carbón (RMC) y mejora de su actividad puzolánica para uso en cemento**

**Thermal activation of coal mining waste (CMW) and  
improvement of its pozzolanic activity for use in  
cement**

**José Joaquín Rodríguez Rodríguez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia

2019



# **Activación térmica de residuos de la minería del carbón (RMC) y mejora de su actividad puzolánica para uso en cemento**

**José Joaquín Rodríguez Rodríguez**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D. Jorge Iván Tobón

Línea de Investigación:

Nuevos materiales cementantes

Grupo de Investigación:

Grupo del cemento y materiales de construcción (CEMATCO)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019



*Todo se lo debo a Dios, quien por su gracia permitió que pudiera culminar este proyecto y superar cada obstáculo y dificultad que se presentó en el camino. Agradezco a mi familia y seres queridos, que me acompañaron incondicionalmente; a mi director de tesis, el profesor Jorge Iván Tobón, quien con sus enseñanzas, experiencia y gran conocimiento, me orientó en cada momento; a mis compañeros del grupo de investigación del Cemento y Materiales de Construcción, que aportaron su conocimiento desde cada una de sus áreas de trabajo, en pro de la mejora continua de este estudio. Finalmente, agradezco al profesor Moisés Frías, investigador titular del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja-España, quien me asesoró y orientó durante toda la estancia de investigación.*



## Agradecimientos

Mis más sinceras gracias al profesor Jorge Iván Tobón, docente de planta de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia, quién fue mi director de tesis, y me brindó su asesoría y apoyo de manera incondicional hasta la culminación de este proyecto. Así mismo, doy un especial agradecimiento a mis compañeros del grupo de investigación del Cemento y Materiales de Construcción (CEMATCO), quienes aportaron su saber y experiencia en cada una de las presentaciones realizadas.

La estancia de investigación que permitió el desarrollo experimental del proyecto, se pudo llevar a cabo gracias al apoyo financiero de la Universidad Nacional de Colombia mediante la *Convocatoria Nacional para el Apoyo a la Movilidad Internacional de la Universidad Nacional de Colombia 2017-2018*, el *Apoyo a Tesis de Posgrado* de la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, y un apoyo adicional de la dirección de relaciones Exteriores (DRE) de la misma institución, para movilidad saliente internacional.

Finalmente, agradezco al profesor Moisés Frías, investigador titular del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETcc) – CSIC, España, por su valiosa asesoría y confianza depositada en mí durante la pasantía. Al IETcc por haber permitido llevar a cabo dicha estancia de investigación, autorizando mi visita y uso de los laboratorios e instalaciones.

## **Productos relacionados**

### **Artículo en revista científica**

Rodríguez J, Tobón J, Frías M, Sánchez de Rojas, M (2018). Aprovechamiento de un residuo del carbón para reducción del impacto ambiental de la minería del carbón en Colombia: estudio del potencial de uso en la industria del cemento. Revista CINTEX. Vol (23), pp. 95-102, julio-diciembre, 2018. ISSN: 2422-2208. Medellín, Colombia.

### **Congresos internacionales**

Rodríguez J, Tobón J, Frías M (2018). Tratamiento térmico de un residuo de lavado del carbón colombiano: efecto sobre la actividad puzolánica y resistencia a la compresión. I Jornada de jóvenes científicos en materiales de construcción. Universidad Politécnica de Madrid. 18 y 19 de junio, Madrid, España.

Rodríguez J, Tobón J, Frías M, Sánchez de Rojas, M (2018). Aprovechamiento de un residuo del carbón para reducción del impacto ambiental de la minería del carbón en Colombia: estudio del potencial de uso en la industria del cemento. XIV Simposio Internacional de Energías/ Materiales de ingeniería. ExpTecnológica 2018. ISSN: 2422-3891. Institución Universitaria Pascual Bravo, Medellín, Colombia.

### **Artículo en revista técnica**

Bedoya, C, Rodríguez J, Tobón J (2017). Arcillas caoliníticas de bajo grado: una alternativa como material cementante suplementario. Federación Interamericana del Cemento (FICEM). Revista de cemento y concreto, pp. 126 – 133.

## Resumen

Diferentes tipos de residuos de origen industrial, especialmente con contenidos bajos de caolinita, actualmente son estudiados como material cementante suplementario, con el doble propósito de encontrar nuevas materias primas para la fabricación de cemento y reducir la emisión de CO<sub>2</sub> debida a la producción de clínker. En este trabajo se estudió el efecto de diferentes tratamientos térmicos y mecánicos, sobre la actividad puzolánica de un residuo generado del lavado del carbón, así como las propiedades físico-mecánicas de morteros y pastas adicionadas con el residuo activado térmica y mecánicamente. Para ello, se realizó una caracterización físico-química del residuo, mediante granulometría láser, FRX, DRX, FTIR, BET, análisis térmicos y análisis próximos del carbón. Se determinó el contenido de caolinita y su grado de orden-desorden estructural, mediante el cálculo de índices de cristalinidad, y el porcentaje de contenido de material amorfo de cada muestra calcinada. Se empleó un diseño de experimentos factorial, variando la temperatura de calcinación y el tiempo de residencia en el horno, y analizando el efecto sobre la fijación de cal y la resistencia a la compresión relativa. Finalmente, se estudiaron las propiedades físico – mecánicas de pastas y morteros sustituidos con el residuo del carbón. Se encontró que, aunque el residuo presenta un contenido bajo de caolinita (14%), es posible obtener una puzolana de buen rendimiento si el residuo es sometido a un tratamiento térmico adecuado (800 °C/3h) o a un tratamiento combinado, con una primera etapa de calcinación y luego molienda fina (650 °C/2h, molienda hasta 20 μm), obteniendo resistencias a la compresión relativas hasta del 0.99% con sustituciones del 20% de cemento por el residuo activado.

**Palabras clave:** Residuo de carbón, metacaolín, eco-cemento, SCMs, actividad puzolánica.

## Abstract

Different kinds of waste of industrial origin are currently studied as supplementary cementing material, especially with low kaolinite contents, with the dual purpose of finding new raw materials for the manufacture of cement and reducing the emission of CO<sub>2</sub> due to the production of clinker. In this work, the effect of the thermal treatment of a residue generated from the coal washing on the pozzolanic activity was studied. Therefore, a physical-chemical characterization of the waste was carried out, using laser granulometry, XRF, XRD, FTIR, and proximate analysis of coal. The kaolinite content and its degree of structural disorder was determined, by calculating crystallinity indexes and the content of amorphous material of each calcined sample. A factorial experiments design was used, varying the calcination temperature and residence time in the furnace, as well as the effect on lime fixed and the relative compressive strength. Finally, the physical - mechanical properties of pastes and mortars substituted with coal residues were studied. It was found that it is possible to obtain a good pozzolan from the coal mining waste although the residue has a low kaolinite content (14%), if the waste is activated through an adequate thermal treatment, obtaining relative resistance to compression up to 0.99% with substitutions of the 20% cement for the activated residue.

**Keywords:** Coal waste, metakaolin, eco-cements, SCMs, pozzolanic activity.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIX</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XX</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Objetivos</b> .....	<b>7</b>
1.1 Objetivo general.....	7
1.2 Objetivos específicos .....	7
<b>2. Marco teórico</b> .....	<b>9</b>
2.1 Puzolana.....	9
2.2 Arcillas - Generalidades.....	10
2.3 Activación térmica de arcillas.....	11
2.4 Actividad puzolánica .....	13
2.5 Residuos de la minería del carbón (RMC) .....	14
<b>3. Estado del Arte</b> .....	<b>16</b>
3.1 Generalidades .....	16
3.2 Técnicas instrumentales usadas para caracterización de los RMC.....	18
3.3 Composición química y mineralógica de los RMC .....	20
3.4 Activación térmica del RMC.....	23
3.5 Mejoramiento de la actividad puzolánica de arcillas de bajo grado .....	26
3.6 Conclusiones del estado del arte .....	27
<b>4. Materiales y métodos</b> .....	<b>29</b>
4.1 Descripción general de la metodología .....	29
4.2 Elección de los materiales .....	33
4.2.1 Residuo de la minería del carbón (RMC).....	33
4.2.2 Cemento patrón .....	36
4.2.3 Arena .....	36
4.2.4 Agua .....	36
4.2.5 Otros reactivos .....	37
4.3 Pre-tratamiento de la muestra.....	37
4.3.1 Muestreo .....	37
4.3.2 Preparación y molienda preliminar del material.....	37

4.4	Caracterización físico – química de los materiales .....	38
4.4.1	Análisis de la fracción arcillosa – Muestra orientada .....	38
4.4.2	Granulometría Láser .....	39
4.4.3	Fluorescencia de rayos-X (FRX) .....	40
4.4.4	Pérdida por calcinación .....	40
4.4.5	Difracción de rayos-X (DRX) .....	41
4.4.6	Microscopía Electrónica de barrido (SEM) .....	42
4.4.7	Sílice reactiva .....	42
4.4.8	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	43
4.4.9	Grado de orden-desorden estructural de la caolinita .....	44
4.4.10	Análisis próximos .....	44
4.4.11	Análisis petrográfico por microscopía óptica .....	45
4.4.12	Análisis térmico (ATG, DTG, DSC) .....	45
4.4.13	Área superficial específica – BET de muestras molidas .....	46
4.5	Activación térmica del residuo natural .....	47
4.6	Activación mecánica del residuo calcinado .....	47
4.7	Evaluación de la actividad puzolánica .....	47
4.7.1	Método químico acelerado por disolución saturada de cal .....	47
4.7.2	Resistencia a la compresión relativa .....	48
4.7.3	Ensayo de Frattini .....	48
4.7.4	Resistividad Eléctrica .....	48
4.8	Diseño de experimentos planteado .....	50
4.9	Determinación de propiedades físico-mecánicas en morteros .....	52
4.9.1	Resistencia a la compresión .....	52
4.9.2	Determinación de la consistencia .....	52
4.9.3	Colorimetría .....	52
4.10	Determinación de propiedades físico-mecánicas en pastas .....	53
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>54</b>
5.1	Caracterización de los materiales de partida .....	54
5.1.1	Distribución granulométrica del RMC y OPC .....	54
5.1.2	Composición química del RMC y OPC (FRX) .....	55
5.1.3	Estudio de la fracción arcillosa del RMC – Muestra orientada .....	56
5.1.4	Identificación cualitativa de fases mineralógicas del RMC mediante DRX .....	57
5.1.5	Identificación cualitativa de fases mineralógicas del RMC mediante FTIR .....	58
5.1.6	Identificación cualitativa de fases mineralógicas mediante análisis petrográfico por microscopía óptica y SEM .....	60
5.1.7	Cuantificación de fases mineralógicas mediante el método Rietveld ..	66
5.1.8	Grado de orden-desorden estructural de la caolinita .....	70
5.1.9	Análisis próximos del carbón .....	71
5.1.10	Análisis térmico (ATG, DSC) .....	72
5.1.11	Conclusiones .....	73
5.2	Estudio del residuo activado térmicamente .....	73
5.2.1	Efecto sobre la distribución granulométrica .....	73
5.2.2	Efecto sobre la composición química .....	75
5.2.3	Efecto sobre la composición mineralógica .....	76
5.2.4	Análisis próximos del carbón aplicado a muestras calcinadas .....	83
5.2.5	Análisis térmico de las muestras calcinadas (DTG) .....	84
5.2.6	Influencia sobre el contenido de sílice reactiva y material amorfo .....	86

---

5.2.7	Efecto de la activación térmica sobre la actividad puzolánica.....	88
5.2.8	Conclusiones .....	97
5.3	Estudio del residuo activado térmica y mecánicamente .....	97
5.3.1	Efecto sobre la distribución granulométrica .....	98
5.3.2	Efecto sobre el área superficial específica (BET) .....	99
5.3.3	Efecto del tratamiento mecánico sobre la actividad puzolánica del residuo calcinado .....	100
5.3.4	Conclusiones .....	104
5.4	Estudios sobre morteros de cemento.....	105
5.4.1	Resistencias a la compresión.....	105
5.4.2	Efecto sobre el escurrimiento.....	108
5.4.3	Estudio de la resistividad eléctrica en barras de mortero.....	110
5.4.4	Efecto de la adición del residuo sobre el color del mortero.....	112
5.4.5	Conclusiones .....	113
5.5	Estudios sobre pastas de cemento .....	114
5.5.1	Efecto sobre la demanda de agua.....	114
5.5.2	Efecto sobre el fraguado .....	117
5.5.3	Efecto sobre la expansión .....	119
5.5.4	Conclusiones .....	119
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>121</b>
6.1	Conclusiones generales.....	121
6.2	Recomendaciones generales.....	122
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>123</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1:</b> Reservas de carbón a nivel mundial. Modificada de [24].	3
<b>Figura 2:</b> Producción de carbón en Colombia [23].	4
<b>Figura 3:</b> Producción de carbón a nivel mundial. Modificada de [24].	4
<b>Figura 4:</b> Estructuras y fórmulas ideales de caolinita (a), illita (b) y montmorillonita (c) [35].	12
<b>Figura 5:</b> Asociación de mantos de carbón y material arcilloso en la formación geológica - Mina de carbón en Turquía. Modificado de [46].	14
<b>Figura 6:</b> Clasificación de los residuos sólidos de la minería del carbón de acuerdo al proceso de generación [47].	15
<b>Figura 7:</b> Clasificación de los residuos sólidos de la minería del carbón de acuerdo al tiempo de almacenamiento [47].	15
<b>Figura 8:</b> Histórico de investigaciones sobre uso de arcillas calcinadas (Scopus).	16
<b>Figura 9:</b> Histórico de investigaciones sobre uso de residuos de minería del carbón en cemento (Scopus).	17
<b>Figura 10:</b> Principales investigadores que estudian el uso de arcillas calcinadas en cemento (Scopus).	17
<b>Figura 11:</b> Principales técnicas de caracterización utilizadas en investigaciones de residuos de minería del carbón en cemento.	19
<b>Figura 12:</b> Variación en la composición de los óxidos principales en los RMC.	21
<b>Figura 13:</b> Variación en el contenido de caolinita en los RMC.	23
<b>Figura 14:</b> Efecto de la tasa de calentamiento sobre la actividad puzolánica de un residuo del carbón (Test de Chapelle). Temperatura de calentamiento final: 800 °C, tiempo de permanencia: 2 h. Modificado de [61].	25
<b>Figura 15:</b> Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad puzolánica de ganga de carbón tratada (Test de Chapelle). Tiempo de permanencia: 2 h; tasa de calentamiento: 50 °C/min. Modificado de [61].	25
<b>Figura 16:</b> Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad puzolánica de ganga de carbón tratada (Test de Chapelle). Temperatura de calcinación: 800 °C, tasa de calentamiento: 50 °C. Modificado de [61].	26
<b>Figura 17:</b> Metodología esquemática de la investigación. MDSC: Método químico de disolución saturada de cal. RCR: Resistencia a la compresión relativa. ASE: Área superficial relativa.	33
<b>Figura 18:</b> Origen geográfico del RCM. Municipio de Samacá - Colombia.	34
<b>Figura 19:</b> Fotografía del residuo de la minería de carbón estudiado.	35

<b>Figura 20:</b>	Fotografía de la arena estándar utilizada en la investigación.....	36
<b>Figura 21:</b>	Extracción de la fracción arcillosa. Probeta con muestra de RMC disuelta en medio dispersante (solución de hexametáfosfato de disodio) y muestra control (solución de hexametáfosfato de sodio únicamente). .....	39
<b>Figura 22:</b>	Fotografía del equipo de granulometría láser utilizado en el estudio.....	39
<b>Figura 23:</b>	Fotografía del equipo de fluorescencia de rayos X utilizado en la investigación. ....	40
<b>Figura 24:</b>	Fotografía del horno eléctrico utilizado en la investigación. ....	40
<b>Figura 25:</b>	Fotografía del difractómetro de rayos X utilizado en la investigación. ....	41
<b>Figura 26:</b>	Microscopio electrónico usado para el estudio morfológico del RMC.....	42
<b>Figura 27:</b>	Fotografía del espectrómetro de infrarrojo utilizado en la investigación. ...	43
<b>Figura 28:</b>	Analizador de ASE-BET usado en el estudio.....	46
<b>Figura 29:</b>	Resistivímetro empleado en el estudio. ....	50
<b>Figura 30:</b>	Representación gráfica del diseño de experimentos factorial $3^2$ . ....	51
<b>Figura 31:</b>	Distribución granulométrica del RMC en su estado natural.....	54
<b>Figura 32:</b>	Distribución granulométrica del cemento patrón (OPC) .....	55
<b>Figura 33:</b>	Patrón DRX de la fracción arcillosa del RMC. I: illita, M: mica: FS: hexametáfosfato de disodio, SS: sulfato de disodio (IV), K: caolinita, J: Jarosita, Q: cuarzo, F: feldespato, P: pirita, A: anatasa, Ma: magnetita.....	56
<b>Figura 34:</b>	Patrón DRX para determinación cualitativa de las fases mineralógicas del RMC.....	57
<b>Figura 35:</b>	Espectro FTIR para la muestra RMC (a) y bandas analizadas para el cálculo del índice de orden estructural $P_0$ y $P_2$ (b). Caolinita (K), Grafito (G), Illita (I), Mica (M), Cuarzo (Q), Pirita (P). ....	58
<b>Figura 36:</b>	Identificación por petrografía del RMC – Fotografía en nícoles paralelos 20x. Tiempo de exposición 1/25 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).....	60
<b>Figura 37:</b>	Identificación por petrografía del RMC – Fotografía fluorescencia 20x. Tiempo de exposición 1 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A). ....	61
<b>Figura 38:</b>	Identificación por petrografía del RMC – Foto en nicoles cruzados 20x. Tiempo de exposición 1/2 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).....	61
<b>Figura 39:</b>	Micrografía de SEM del RMC sin calcinar. Magnificación 2K (a), 5K (b) y 10K (c). La Figura 39b (magnificación 5K), muestra los puntos sobre los que se realizó el microanálisis químico por EDS.....	65
<b>Figura 40:</b>	Composición química por EDS de tres granos de caolinita del RMC sin calcinar. Magnificación 5K. Los puntos P.1, P.2 y P.3 corresponden a los puntos marcados en la Figura 39b, correspondiente al RMC sin calcinar con magnificación de 5K.....	65
<b>Figura 41:</b>	Patrón DRX del patrón interno (rutilo) usado para la cuantificación de fases mediante el método de Rietveld. R: rutilo, A: anatasa. ....	66

<b>Figura 42:</b> Ejemplo de curva de ajuste obtenido con TOPAS. Cuantificación de fases del estándar interno. Línea roja: curva calculada; Línea azul: curva experimental; Curva gris: residual. ....	67
<b>Figura 43:</b> Patrón DRX para refinamiento Rietveld del RMC. Anatasa (A), Feldespato (F), Illita (I), Jarosita (J), Caolinita (K), Magnetita (Ma), Mica (M), Pirita (P), Cuarzo (Q), Rutilo (R).....	68
<b>Figura 44:</b> Patrón DRX del cemento patrón usado en el estudio. ....	69
<b>Figura 45:</b> Parámetros para el cálculo de índices de orden/desorden estructural del CWR a partir de mediciones de DRX (HI y FWHM-001/FWHM-002). ....	71
<b>Figura 46:</b> Análisis térmico (TG y DSC) del RMC. ....	73
<b>Figura 47:</b> Granulometría Láser del RMC, RMCA600 y OPC. % Volumen (a) y acumulado (b).....	75
<b>Figura 48:</b> Patrón DRX cuantitativo del RMC calcinado a diferentes temperaturas. Anatasa (A), Hematita (He), Feldespato (F), Illita (I), Jarosita (J), Caolinita (K), Magnetita (Ma), Mica (M), Pirita (P), Cuarzo (Q), Rutile (R).....	77
<b>Figura 49:</b> Comparación de espectro FTIR del RMC y muestras calcinadas a 450, 650 y 800° C. Carbón (C), Grafito (G), Illita (I), Caolinita (K), Mica (M), Cuarzo (Q), Pirita (P), Espinela (S). ....	78
<b>Figura 50:</b> Identificación por petrografía del RMCA (450 °C/2h). Fotografía en nicoles paralelos 20x. Tiempo de exposición 1/25 s. Se muestra grano de Carbón (C), Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A). ....	80
<b>Figura 51:</b> Identificación por petrografía del RMCA (450 °C/2h). Fotografía con Nícoles cruzados 20x. Tiempo de exposición 1/2 s. Se muestra grano de Carbón (C), Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A). ....	80
<b>Figura 52:</b> Micrografías de SEM y EDS del RMCA tratado con diferentes tratamientos térmicos. Magnificación 5K. Micrografías de RMC sin calcinar (a), calcinada a 450 °C (b), 650 °C (c) y 800 °C (d).....	82
<b>Figura 53:</b> Cálculo aproximado del contenido de carbón mediante análisis próximos de las muestras calcinadas. El contenido aproximado de carbón se expresa como la suma de carbono fijo (CF) y material volátil (MV) determinado mediante análisis próximos. Muestras sometidas a 2h de calcinación.....	83
<b>Figura 54:</b> Comparación de curvas DTG para RMCA calcinado a 450, 650 y 800 °C. Incluye la deconvolución de la curva DTG del RMC, Pico 1 (descomposición primaria del carbón), Pico 2 (deshidroxilación de la caolinita) y Pico 3 (descomposición secundaria del carbón).....	85
<b>Figura 55:</b> Contenido de material amorfo en RMC y calcinada a diferentes temperaturas (RMCA). ....	86
<b>Figura 56:</b> Contenido de caolinita y material amorfo (medido por Rietveld) a diferentes temperaturas de calcinación. ....	87
<b>Figura 57:</b> Gráficos de interacción (a), efectos principales (b) y superficie de contorno (c) de la fijación de cal a 28d de reacción, variando la temperatura de calcinación (Tc) y el tiempo de residencia en el horno (Tr).....	89
<b>Figura 58:</b> Análisis del Tiempo de Calcinación - Muestras Calcinadas en Colombia (10°C/min) - DSC 28d (a) y 90d (b) de reacción.....	90

<b>Figura 59:</b> Gráficos de interacción (a), efectos principales (b) y superficie de contorno (c) de la Resistencia a la compresión Relativa (RCS)-28d de curado, variando la temperatura de calcinación ( $T_c$ ) y el tiempo de residencia en el horno ( $T_r$ ).	92
<b>Figura 60:</b> Fijación de cal y contenido de caolinita de diferentes puzolanas de origen industrial – 28 d de reacción.	94
<b>Figura 61:</b> Relación del contenido de amorfo y la resistencia a la compresión relativa (RCS) del CWR con la temperatura de calcinación.	95
<b>Figura 62:</b> Relación entre cal fijada y resistencia a la compresión relativa (RCS) para cada tratamiento térmico Se presentan los datos de cal fijada a 28 días de reacción, y valores de RCS a 28 días de curado.	95
<b>Figura 63:</b> Ensayo de Frattini de las muestras RMC y RMCA con diferente tratamiento térmico.	96
<b>Figura 64:</b> Efecto del tratamiento mecánico sobre la distribución granulométrica del residuo calcinado (RMCA600-2h).	99
<b>Figura 65:</b> Efecto de la molienda del RMCA sobre el ASE – BET.	100
<b>Figura 66:</b> Fijación de cal de muestras molidas. 28 y 90d de reacción.	101
<b>Figura 67:</b> Relación entre cal fijada y resistencia a la compresión relativa (RCS) para cada tratamiento mecánico. Tiempo de curado de 28 (a) y 90 días (b).	103
<b>Figura 68:</b> Ensayo de Frattini de las muestras RMCA sometidas a tratamiento mecánico.	104
<b>Figura 69:</b> Resistencia a la compresión de todos los tratamientos realizados sobre el RMC. 28 (a) y 90 (b) días de curado. Valores absolutos.	107
<b>Figura 70:</b> Resistencia a la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución del RMCA650-2h. 28 y 90 días de curado. RCS: Resistencia relativa a la compresión (comparada con el OPC a 28 y 90 días según corresponda).	107
<b>Figura 71:</b> Efecto del tratamiento térmico del RMCA sobre el escurrimiento del mortero.	109
<b>Figura 72:</b> Correlación entre el contenido de RMCA y el escurrimiento. RMCA sometido a diferentes grado de molienda (90 y 20 $\mu\text{m}$ ).	109
<b>Figura 73:</b> Efecto del tamaño tope de partícula del RMCA sobre el escurrimiento del mortero.	110
<b>Figura 74:</b> Resistividad eléctrica de barras de mortero adicionadas con RMC y RMCA.	111
<b>Figura 75:</b> Correlación entre la resistencia a la compresión y la resistividad eléctrica, con diferentes grados de sustitución del RMCA. Morteros curados a 28 días.	112
<b>Figura 76:</b> Efecto de la adición del RMC y RMCA (650 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ ) sobre el color del mortero.	113
<b>Figura 77:</b> Demanda de agua de pastas de cemento elaboradas con 20 % de RMCA650 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ , con tamaño tope de 90 y 20 $\mu\text{m}$ .	116
<b>Figura 78:</b> Efecto del porcentaje de sustitución del RMCA sobre la demanda de agua de pastas de cemento. Residuo calcinado a 650 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ -90 $\mu\text{m}$ .	117
<b>Figura 79:</b> Efecto de la adición del RMC sometido a diferentes tratamientos térmicos sobre el fraguado inicial y final de pastas de cemento.	118

---

<b>Figura 80:</b> Efecto del porcentaje de sustitución del RMCA (650 °C/2h) sobre el tiempo de fraguado de pastas de cemento.....	118
<b>Figura 81:</b> Efecto del tamaño de partícula tope (top size) del RMCA (650 °C/2h) sobre el tiempo de fraguado de pastas de cemento.....	119

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1:</b> Reservas de carbón en Colombia [22]. .....	5
<b>Tabla 2:</b> Minerales arcillosos, adaptado de [40]. .....	11
<b>Tabla 3:</b> Reacciones químicas desarrolladas durante la calcinación de un residuo base caolinita. ....	12
<b>Tabla 4:</b> Frecuencia de uso de técnicas de caracterización en estudios de incorporación de RMC en cemento. ....	18
<b>Tabla 5:</b> Variabilidad de la composición química de los RMC de acuerdo a su lugar de origen [47]. ....	20
<b>Tabla 6:</b> Variabilidad en la composición química de los residuos de minería del carbón (RMC) en estado natural usados en investigaciones científicas. ....	21
<b>Tabla 7:</b> Composición química de los RMC luego de ser calcinados. ....	22
<b>Tabla 8:</b> Composición mineralógica de los RMC en estado natural. ....	22
<b>Tabla 9:</b> Condiciones óptimas de calcinación reportadas por otros autores. ....	24
<b>Tabla 10:</b> Composición química por FRX del RMC y del OPC. ....	55
<b>Tabla 11:</b> Cuantificación de fase carbonosa y mineral mediante petrografía. ....	62
<b>Tabla 12:</b> Composición mineralógica del RMC y del OPC. ....	69
<b>Tabla 13:</b> Grado de orden-desorden estructural del RMC. ....	70
<b>Tabla 14:</b> Análisis próximos del RMC. ....	71
<b>Tabla 15:</b> Composición química por FRX del RMC y RMCA (calcinado por 2 h). ....	75
<b>Tabla 16:</b> Cuantificación de las fases mineralógicas del RMC calcinado a diferentes temperaturas. ....	77
<b>Tabla 17:</b> Cuantificación del contenido de materia mineral y carbón en la muestra de RMC tratada a 450 °C/2h. ....	81
<b>Tabla 18:</b> Resumen del análisis de varianza del diseño experimental. ....	92
<b>Tabla 19:</b> Efecto de la adición del RMC sometido a diferentes tratamientos térmicos sobre la relación agua/cemento en pastas (20 % de adición). 2 h de calcinación. ....	114

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$T_C$	Temperatura de calcinación	° C
$T_R$	Tiempo de residencia en el horno	h
$A_{BET}$	Área superficial específica	$\frac{m^2}{g}$

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
$\theta$	Ángulo (DRX)	° Grados
$\alpha$	Grado de significancia	Adimensional

### Abreviaturas

#### Abreviatura Término

$kg$	Kilogramo (Masa)
$T$	Tonelada métrica (Masa)
$Mt$	Megatonelada (Masa, equivale a $1 \times 10^6$ toneladas métricas)
$Gt$	Gigatonelada (Masa, equivalente a 1,000 millones de toneladas métricas)
$J$	Joule (Energía)
$MJ$	Megajoule (equivalente a 1.000 Joule)
$KWh$	Kilovatio-hora (Energía)

**Abreviatura Término**

---

<i>SCMs</i>	Material cementante suplementario (por sus siglas en inglés <i>Supplementary Cementitious Materials</i> )
<i>RMC</i>	Residuo de la minería del carbón
<i>RMCA</i>	Residuo de la minería del carbón activado
<i>OPC</i>	Cemento portland Ordinario



# Introducción

Hoy en día la industria del cemento se enfrenta al mayor de sus retos, la sostenibilidad económica y ambiental que le permitan ser competitiva y continuar generando productos de valor agregado en el futuro. Está comprobado que la industria del cemento produce un impacto ambiental significativo, especialmente en lo que respecta a generación de gases de efecto invernadero y agotamiento de recursos no renovables. Respecto a emisión de CO<sub>2</sub>, entre el 5 y el 7% de la emisión antrópica total es debida al proceso de fabricación del cemento, emitiendo alrededor de 866 kg de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de clínker producido [1], se podría decir que la relación es prácticamente de 1 a 1. Adicionalmente, la IEA (*International Energy Agency*), ha planteado metas concretas de reducción de CO<sub>2</sub>, 43% para el 2030 y un 86% para el 2050 [2], lo que obliga a la industria del cemento a reducir su emisión de CO<sub>2</sub> hasta 1.55 Gt en el 2050 [1]. Por otro lado, las bases del proceso tradicional de fabricación de cemento portland, en sus inicios sugerían el consumo de materias primas puras y extraídas de la corteza de terrestre, materias primas no renovables. Es necesario precisar, que hoy en día, el pensamiento del fabricante de cemento ha cambiado mucho, y el panorama de nuevas materias primas, especialmente generadas como residuos de otros procesos industriales, se ha convertido en el foco de interés para los industriales interesados en producir cementos eco-sostenibles.

La globalización y las políticas de protección del medio ambiente han llevado a toda la industria a invertir en tecnología y generación de conocimiento científico para ser más eficientes en sus procesos productivos y reducir cada vez más el impacto ambiental. Específicamente, la industria del cemento tiene tres retos principales en los que trabaja día a día, los cuales son: reducir la generación de CO<sub>2</sub>, reducir el consumo energético necesario para su proceso productivo, y finalmente, mejorar las propiedades del cemento para alcanzar mejores desempeños o nuevos productos; unido a esto, es evidente que el precio y la disponibilidad de las materias primas es otro factor clave que impacta directamente sobre la sostenibilidad económica de la industria cementera.

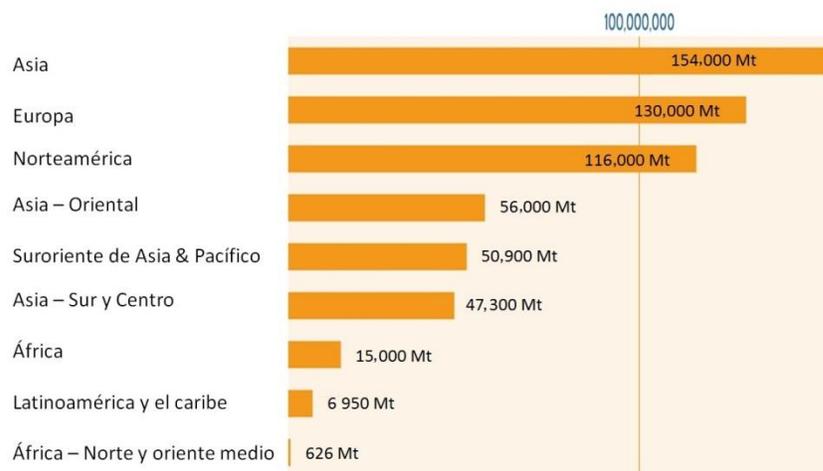
Para garantizar al mundo un proceso cementero sostenible, desde el punto de vista ambiental y económico, se ha venido trabajado en los siguientes temas [3]–[5]:

- Optimización energética del proceso, mediante creación de nuevos equipos, mejorando la tecnología actual y definiendo nuevas condiciones de proceso para tener el menor consumo de energía posible, incrementando la eficiencia energética, productiva y económica.
- Investigación de nuevas materias primas para fabricación de clínker. Esto incluye el uso de materias primas naturales de gran disponibilidad, y el uso de residuos de otras industrias.
- Desarrollo de nuevos métodos de síntesis de las fases minerales del clínker.
- Desarrollo de cementos alternativos, elaborados a partir de una base de materias primas diferente al cemento portland tradicional, tales como cementos binarios, ternarios, base sulfoaluminato de calcio, aluminatos cálcicos, activados alcalinamente (geopoliméricos), híbridos, inteligentes, entre otros.
- Uso de nuevas materias primas para emplearlas como adición activa en cemento. El mundo de los cementos adicionados permite contemplar el uso de materiales residuales provenientes de otras industrias, para adicionarlas durante la molienda de cemento, permitiendo sustituir clínker y mejorar muchas propiedades de la matriz.

Entre todas las soluciones que se han mencionado y que actualmente se están desarrollando para dar sostenibilidad al sector, las que contemplan el uso de materias primas como adición activa en cemento son de las más investigadas. Una gran cantidad de estudios se han desarrollado al respecto, en los cuales se ha investigado desde puzolanas y arcillas de origen natural [6], hasta materiales artificiales generados como subproductos de otras industrias, tal como: escorias de alto horno [7], [8], cenizas volantes [9]–[11], humo de sílice [12]–[14], etc. También adiciones de origen orgánico (biomasa), como las cenizas de la cascarilla de arroz [15], cenizas del bambú [16], cenizas de residuos municipales (biolodos y basuras) [11], [17], entre muchos otros. Esto es posible debido a

que la industria del cemento se está convirtiendo en el proceso que cierra el ciclo para muchos residuos que se generan en otros sectores.

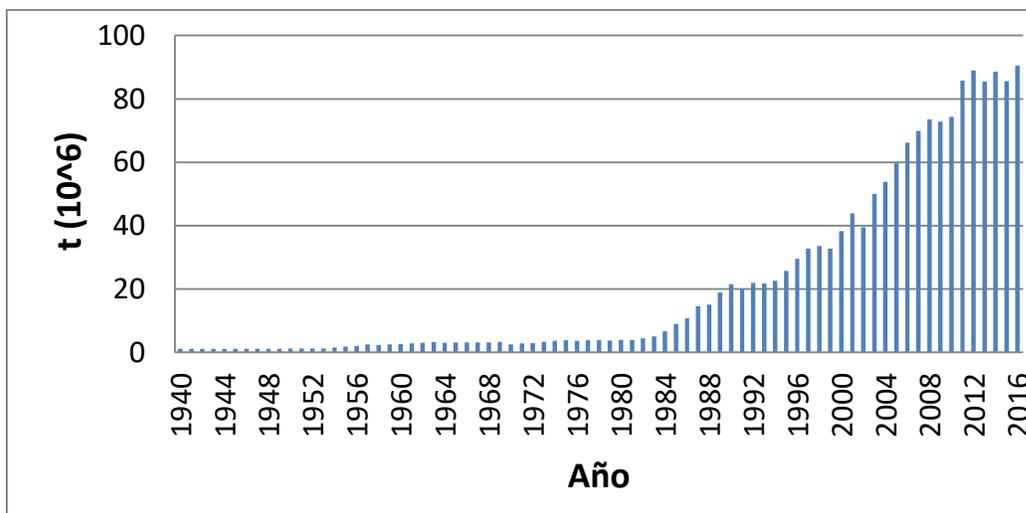
Por otro lado, se ha detectado que la industria de la minería del carbón es responsable por la generación de miles de toneladas de residuos minerales cada año, además de otros residuos como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y material particulado (PM10) [18]. Beltramini et al [19] en su trabajo, expone que aproximadamente entre el 40 y el 60% del peso bruto del carbón corresponden a residuos estériles no valorizados y enviados generalmente al botadero de la mina, incluso estos residuos llegan a ser manejados de manera ambientalmente inadecuada [20], [21]. Para contextualizar, a nivel mundial, las mayores reservas de carbón en el mundo están ubicadas en Asia (154,000 Mt), Europa (130,000 Mt) y Norteamérica (116,000 Mt), en la Figura 1 se observan las reservas de otros países. Específicamente en Colombia, las reservas totales medidas están alrededor de 6,647,9Mt [22], y la producción del año 2016 fue de 90,5Mt [23], en la Tabla 1 y en la Figura 2 se detalla esta información.



**Figura 1:** Reservas de carbón a nivel mundial. Modificada de [24].

Respecto a la producción de carbón, en la Figura 3 se presenta el listado de los mayores productores del mundo, liderado por China (2,480 Mt/año), Estados Unidos (764 Mt/año) e India (361 Mt/año) [24]. Partiendo que el clínker es la materia prima más costosa para fabricar cemento tradicional, esto lleva a que el propósito de usar adiciones activas sea, en primera instancia, sustituir el mayor porcentaje de clínker posible, manteniendo la calidad y desempeño del producto. Esto permite tener un ahorro energético considerable, ya que se requieren alrededor de 3,690 MJ/t de clínker [21, p. 8], mientras que usando

puzolana se puede llegar a reducir el consumo energético hasta en 600 MJ/t de cemento y el consumo eléctrico hasta en 25 KWh/t de cemento; por otro lado, adicionar el cemento con puzolana también genera una reducción de la huella de carbono del producto final obtenido, reduciéndose hasta en 140 kg de CO<sub>2</sub>/t de cemento (para cementos con adición de puzolana entre 15 y 35% en peso), y reducciones indirectas que pueden llegar a 18 kg de CO<sub>2</sub>/t cemento [21, p. 77]. Como se puede observar, es evidente que el uso de puzolanas permite reducir los costos de producción y, además, al disminuir el contenido de clínker en el cemento, se genera indirectamente una reducción de la tasa neta de emisión de CO<sub>2</sub>, material particulado, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>.



**Figura 2:** Producción de carbón en Colombia [23].



**Figura 3:** Producción de carbón a nivel mundial. Modificada de [24].

**Tabla 1:** Reservas de carbón en Colombia [22].

Zonas Carboníferas	Recursos y Reservas		Tipo de Carbón
	Medidas	Indicadas	
Antioquia	90	225	Térmico
Boyacá	170.4	682.7	Térmico y Coquizable
Cauca	16.4	66.8	Térmico
Cesar	1933	589	Térmico
Córdoba	381	257	Térmico
Cundinamarca	241.9	538.7	Térmico y Coquizable
Guajira	90	- <sup>1</sup>	Térmico
N. Santander	68	101	Térmico y Coquizable
Santander	57.1	114	Térmico y Coquizable
Valle del Cauca	20.1	22.4	Térmico
Total país	6647.9	2596.6	

<sup>1</sup> El Cerrejón (2014): reservas estimadas de 4,816 Mt.

Con las cifras anteriores de reservas y producciones de carbón, y el indicador de generación de residuo estéril por unidad de masa neta de carbón dada por Beltramini [19], que prácticamente es 1 a 1, evidencia que el volumen generado de residuos no aprovechados es realmente elevado. Tomando el caso de China, la cantidad acumulada de este residuo llegó a ser de 4.5 miles de millones de toneladas en el 2015 [26], y se contabiliza que la generación del residuo crece a una tasa de 150 a 200 millones de toneladas por año, manejados generalmente de manera ambientalmente inadecuada [20], [21].

Finalmente, estudios complementarios han confirmado que la mala gestión y disposición de este residuo genera problemas ambientales significativos, tales como [27]:

- Contaminación química del agua y suelo, debido al potencial de lixiviación, generando acidificación del suelo y de las fuentes hídricas, así como aporte de trazas de compuestos tóxicos.

- Impacto físico sobre el suelo, debido a un almacenamiento prolongado de grandes cantidades del residuo en pilas, causando inestabilidad y sobrecarga del suelo, afectación del nivel freático y pérdida de espacio útil que podría usarse para otros propósitos.
- Contaminación del aire y entorno, debido al material particulado arrastrado y como consecuencia de la combustión de pilas (autoignición).

Por otro lado, desde el punto de vista científico, se ha encontrado que este residuo de la minería del carbón, tiene potencial para ser usado como adición activa en el cemento, ya que generalmente presenta un alto contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presencia de caolinita y una granulometría muy fina por su carácter arcilloso [28], por lo que es probable que pueda llegar a tener propiedades puzolánicas. Sin embargo, estudios previos han mostrado que residuos similares se han llegado a transformar en puzolanas solo después de un tratamiento térmico adecuado [1], [29], [30]. La minería del carbón genera dos corrientes principales de residuos sólidos con potencial de aprovechamiento, en primer lugar la corriente asociada a la explotación primaria (antes del proceso de lavado), y los lodos y material estéril desechado durante el proceso de lavado. La mayoría de los estudios han mostrado interés por darle un aprovechamiento únicamente a los residuos de explotación primaria debido a que suelen tener mayores contenidos de caolinita y menor presencia de trazas de carbón [31], [32]. Por consiguiente, el aporte significativo de este trabajo fue estudiar desde un punto de vista científico, la corriente residual generada del proceso de lavado del carbón que actualmente no es valorizada, con el propósito de darle aprovechamiento como material cementante suplementario, y así generar beneficios ambientales y económicos para el sector industrial.

En conclusión, es evidente que hoy en día se genera un gran volumen de residuos estériles obtenidos a partir de la explotación del carbón, tanto en minería de cielo abierto como en minas subterráneas, y que no se está gestionando un adecuado aprovechamiento de estos materiales, por lo que se abre una gran oportunidad de investigación para conocer más a fondo este residuo y poder determinar cuál es el pre-tratamiento necesario al que se debe someter para poderlo usar como adición puzolánica en cemento.

# **1.Objetivos**

## **1.1 Objetivo general**

Analizar el efecto de la molienda sobre la actividad puzolánica de un residuo de la minería del carbón (RMC) que ya ha sido activado térmicamente.

## **1.2 Objetivos específicos**

Para cumplir el objetivo general, fue necesario cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las condiciones de calcinación (temperatura y tiempo de calcinación) del residuo de minería de carbón (RMC) que permitan obtener la mayor actividad puzolánica del residuo.
- Analizar el efecto del tamaño de partícula y área superficial específica sobre la reactividad puzolánica del residuo ya calcinado.
- Evaluar el efecto de la adición de residuos calcinados y molidos, sobre la resistencia a la compresión en una matriz de cemento.



## **2.Marco teórico**

Para poder contextualizar el estado del arte desde el punto de vista conceptual, es necesario introducir algunos conceptos básicos asociados al tema de puzolanas y arcillas activadas térmicamente.

### **2.1 Puzolana**

Las puzolanas son minerales de origen natural o materiales de origen artificial (industrial) que por sí solos no tienen actividad hidráulica pero que al tener contacto con las especies químicas generadas durante la hidratación del cemento, se activan y forman compuestos con características aglomerantes y conglomerantes. Entre las puzolanas naturales se pueden encontrar las cenizas volcánicas, tobas y diatomitas entre otros minerales; por otro lado, las puzolanas artificiales, son generalmente residuos de otros procesos industriales, como es el caso del humo de sílice que proviene del proceso de obtención del silicio metálico o aleaciones hierro-silicio, las cenizas volantes generalmente obtenidas de plantas termoeléctricas, y las escorias de alto horno que se generan del proceso siderúrgico de purificación del hierro y fabricación del acero. Existen otros materiales especiales que por sí solos tienen propiedades cementantes, es decir que no requieren reaccionar con la portlandita generada durante la hidratación del cemento para formar compuestos que aportan a la resistencia mecánica del mismo, este es el caso de las escorias básicas y cenizas tipo C, cuyas propiedades cementicias se deben a su alto contenido de óxido de calcio.

Para poder determinar desde un punto de vista científico, si un material, sea de origen natural o artificial, se puede categorizar como puzolana, se deben analizar con base a los lineamientos de algunos estándares internacionales y ajustarse a los requerimientos especificados. De acuerdo con su tipología, existen diferentes normas al respecto: ASTM C618 (ceniza volante, puzolanas naturales y arcillas calcinadas), ASTM C989 (escoria de

alto horno), ASTM C1240 (humo de sílice); pero en general, los parámetros principales a considerar son [33]:

- Composición química: La suma de los óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), debe ser igual o superior al 70%. Pero la sílice debe ser mayoritariamente amorfa, puesto que por su estado termodinámico meta-estable tiene mayor reactividad que la sílice cristalina o cuarzo, el cual es prácticamente inerte.
- Contenido de  $\text{SO}_3$  máximo entre un 4 - 5%, y humedad máxima del 3%.
- Retenido máximo del 34% en malla No. 325 (45  $\mu\text{m}$ ). Se desea el menor diámetro de partícula y la mayor área superficial posible.
- Pérdida por ignición menor al 6% (para puzolanas naturales menor al 10%).
- Tener un índice de actividad resistente mayor o igual al 75% (a 7 y/o 28 días).

Con base en estos criterios de evaluación es posible determinar si el material efectivamente se puede considerar como una puzolana.

## 2.2 Arcillas - Generalidades

Tal como lo describe el Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa [34], las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que se comporta de manera plástica cuando se hidrata, y que en su aspecto físico consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas con diámetro inferior a  $2\mu\text{m}$ . Respecto a su composición química, se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados.

Las arcillas están compuestas en su mayoría por minerales arcillosos, donde el mineral que predomine define las características de la arcilla. Para activación térmica, se desean arcillas con altos contenidos de caolinita.

## 2.3 Activación térmica de arcillas

A nivel geológico, existen múltiples grupos de minerales arcillosos (Tabla 2), pero de todos, los únicos minerales que han tenido muy buenos resultados a nivel puzolánico luego de una activación térmica, son los del grupo del caolín [35], [36].

La caolinita ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) es el principal constituyente del caolín, que son las mejores arcillas para calcinar, y esto se debe a que tienen el mayor contenido de radicales hidroxilo (OH-) en su estructura cristalina, por consiguiente, cuando se somete a calcinación, generalmente en el rango de 450 – 650 °C se presenta un fenómeno denominado deshidroxilación, donde las estructuras del mineral arcilloso pierden los hidroxilos por acción de la temperatura, y los tetraedros y octaedros de sílice y alúmina respectivamente, quedan organizadas de manera desordenada (estado meta-estable), incrementando la reactividad del material [35], [37]–[39].

**Tabla 2:** Minerales arcillosos, adaptado de [40].

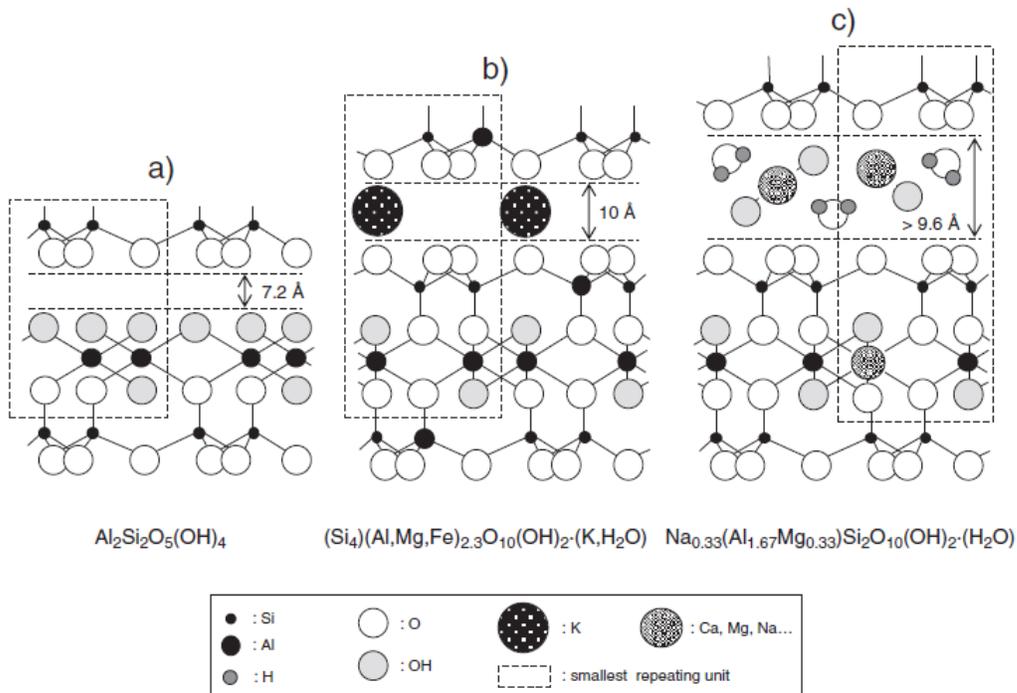
Estructura	Grupo		Especies
1:1 (t-o)	Caolín		Dickita Nacrita Halloisita Caolinita
2:1 (t-o-t)	Expansiva	Esmectita	Montmorillonita Hectorita Sauconita Saponita Bentonita
		Vermiculita	Vermiculita dioct. Vermiculita trioct.
	No expansiva	Illita	

Luego de calcinar los caolines en una temperatura entre 500 – 650 °C, por un periodo de 2h [39], [30-31], se obtiene un producto denominado metacaolín, el cual es ampliamente usado en cemento y genera excelentes resultados. Las transformaciones químicas que sufre el caolín a medida que se incrementa la temperatura se presentan en la Tabla 3 [43].

**Tabla 3:** Reacciones químicas desarrolladas durante la calcinación de un residuo base caolinita.

Temperatura (°C)	Reacción
500	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (caolinita) $\rightarrow$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (MC) (1)
925	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (espinela y sílice) (2)
1100	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] + \text{SiO}_2$ (1:1 fase tipo mulita y sílice) (3)
>1400	$3[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2] \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (3:2 mullita y sílice) (4)

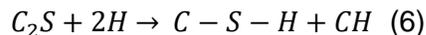
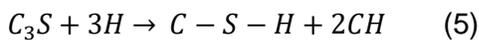
De todos los minerales arcillosos, los del grupo del caolín son los que presentan los mejores resultados respecto a reactividad, debido a su alto contenido de radicales hidroxilo, pero otros minerales como la montmorillonita y la illita, mediante tratamientos en rangos de mayor temperatura, también pueden llegar a ser activados [35]. En la Figura 4 se puede observar la estructura química y espacial de los compuestos que conforman estos minerales arcillosos, permite evidenciar que el mineral con la mayor proporción de grupos hidroxilos es la caolinita, y es por esta razón que se transforma en un material de alta reactividad puzolánica luego su calcinación.



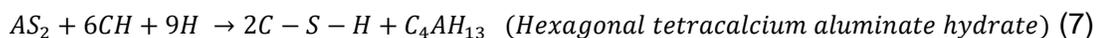
**Figura 4:** Estructuras y fórmulas ideales de caolinita (a), illita (b) y montmorillonita (c) [35].

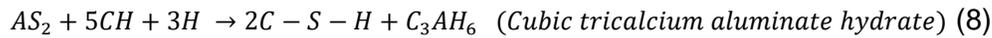
## 2.4 Actividad puzolánica

La característica primordial de una puzolana es el potencial latente de reactividad que tiene por su contenido de fases amorfas, conformadas por silicatos o silico-aluminatos principalmente. Este fenómeno se presenta debido al proceso mismo de formación geológica de la puzolana natural, y para el caso de materiales artificiales, debido a cambios bruscos de temperatura del proceso industrial asociado; estos choques térmicos generan que el material presente una elevada energía libre de Gibbs, adquiriendo un estado termodinámico meta-estable que propicia la elevada reactividad química [9]. Por consiguiente, antes de presentar los principios químicos que se llevan a cabo durante la actividad puzolánica, se puede concluir que la reactividad de una puzolana es función de múltiples variables, tales como: el contenido de sílice y alúmina reactiva, el área superficial específica (asociada con la porosidad del material), de la estructura o más específicamente, el grado de orden/desorden (ó grado de cristalinidad), y su condición termodinámica, comúnmente llamada estabilidad química, y como se mencionó anteriormente, se asocia a la energía libre de Gibbs [12], [14], [37]. Respecto al mecanismo desarrollado durante la reacción puzolánica, se conoce que el metacaolín (sílice y alúmina reactiva) reacciona con la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ , CH) que se libera por la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  (alita) y  $\text{C}_2\text{S}$  (belita) del cemento, formando gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) o gel de tobermorita, y estratlingita [44]. Las reacciones fundamentales de la hidratación se presentan a continuación:



Como se observa, la primera reacción que se presenta es la hidratación de la alita y belita presente en el cemento (ecuaciones 5 y 6), la cual genera silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) de estequiometría no definida, pero simultáneamente también se produce portlandita (CH). En un segundo plano, se comienza a dar lugar a las reacciones puzolánicas (ecuaciones 7-9), las cuales involucran a la fase amorfa o metacaolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  o  $\text{AS}_2$ ) y a la portlandita (CH), generando nuevamente C-S-H y aluminatos cálcicos hidratados [45].

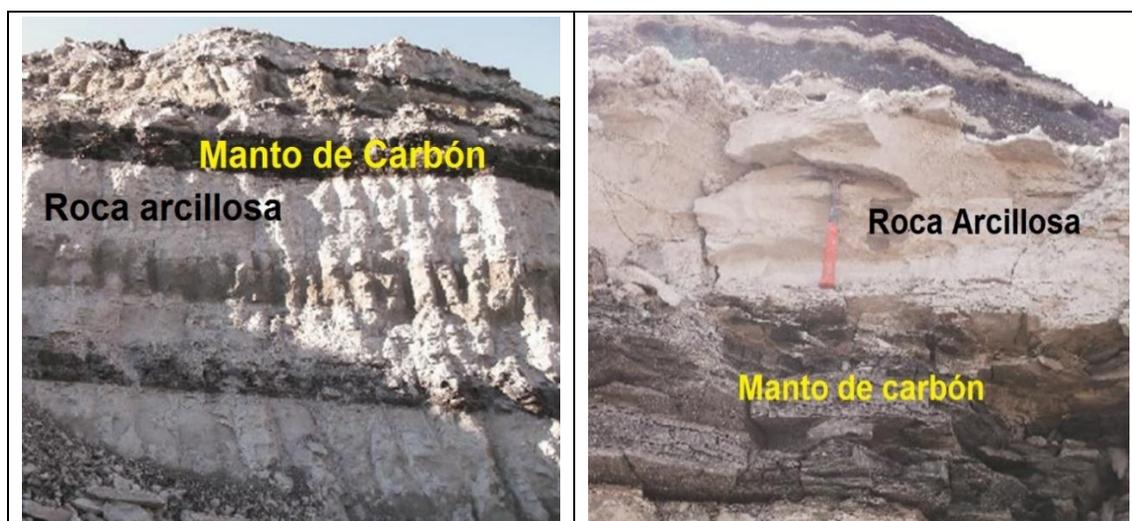




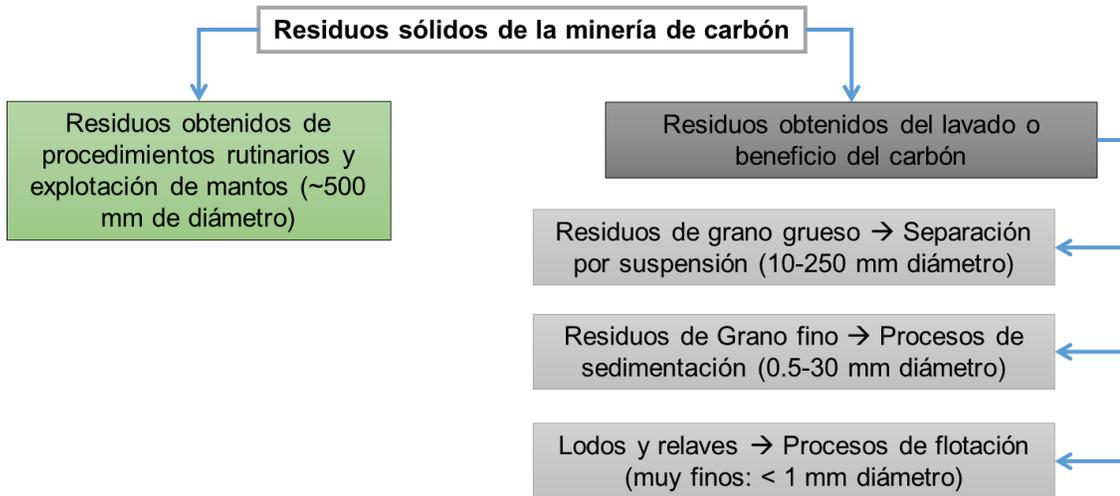
Ahora, teniendo claro que la puzolana consume portlandita, cabe mencionar que cada puzolana es capaz de reaccionar con la portlandita de manera diferente, por consiguiente se habla de tasa y capacidad de fijación. La tasa de fijación se refiere a la velocidad con la que la puzolana consume portlandita, y la capacidad, es más referida a la cantidad total de portlandita que el material es capaz de fijar o consumir.

## 2.5 Residuos de la minería del carbón (RMC)

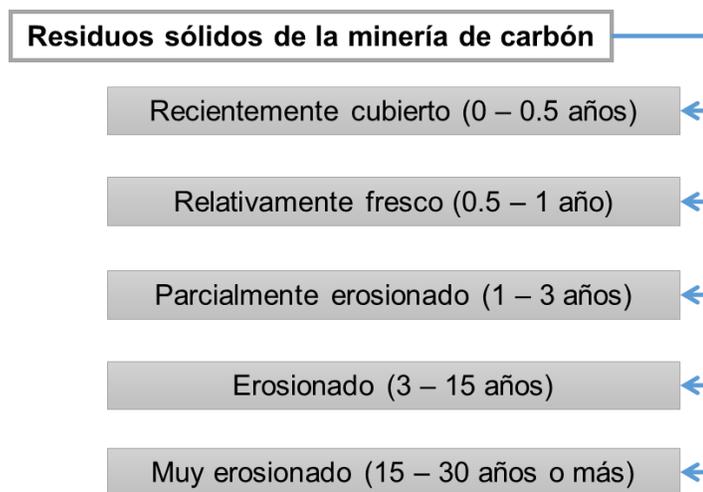
A lo largo de la cadena productiva del carbón, es decir desde la explotación primaria hasta el final del proceso de purificación o beneficio, se generan múltiples tipos de corrientes residuales. Los mantos de material arcilloso suelen ser parte de las capas que constituyen la columna estratigráfica de las formaciones de carbón; Erkoyun en su trabajo [46], presenta una fotografía de un frente de mina donde claramente se logra diferenciar los mantos de carbón y las capas o estratos de material arcilloso (Figura 5), evidenciando su asociación geológica. Por otro lado, Skarzynska en su trabajo [47], clasifica los residuos de la minería del carbón de acuerdo al proceso de generación (Figura 6) o al tiempo de almacenamiento (Figura 7).



**Figura 5:** Asociación de mantos de carbón y material arcilloso en la formación geológica - Mina de carbón en Turquía. Modificado de [46].



**Figura 6:** Clasificación de los residuos sólidos de la minería del carbón de acuerdo al proceso de generación [47].



**Figura 7:** Clasificación de los residuos sólidos de la minería del carbón de acuerdo al tiempo de almacenamiento [47].

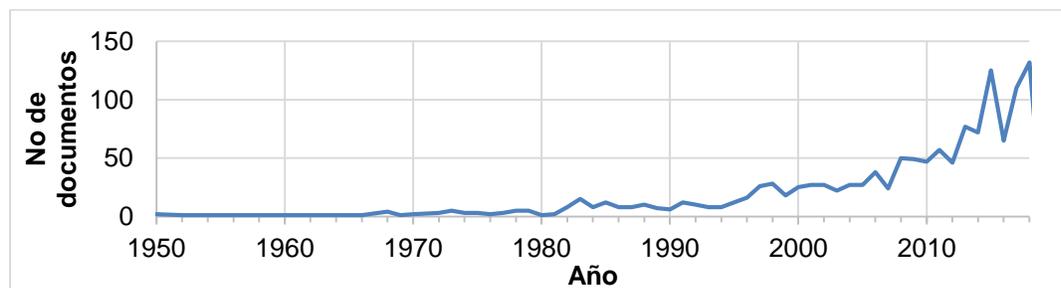
Actualmente, dado que no se ha dado un debido aprovechamiento a este residuo, se ha convertido en un gran problema ambiental a nivel mundial, llegando a reportar cantidades del residuo almacenado del orden de 4 mil millones de toneladas en China, y más de 175 millones de toneladas en Europa [32], [48].

## 3.Estado del Arte

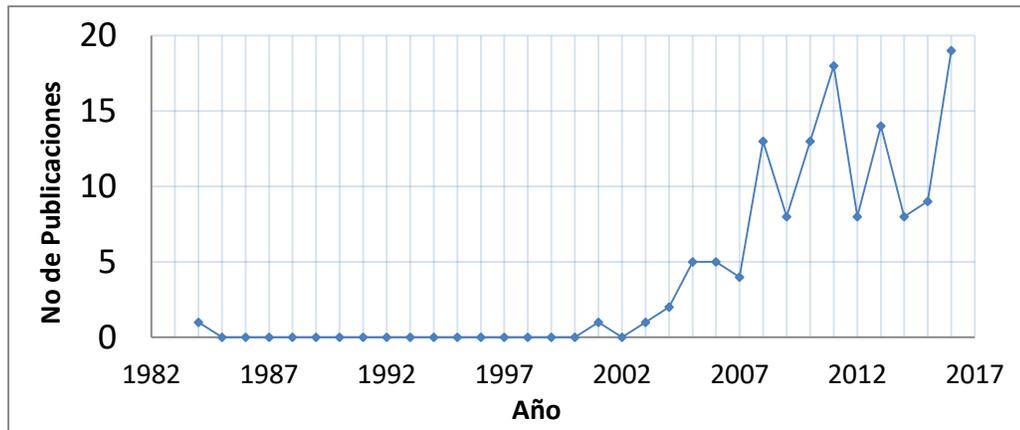
### 3.1 Generalidades

Muchos autores han trabajado el tema de arcillas calcinadas, para obtener metacaolín, pero generalmente lo hacen a partir de materias primas con alto contenido de caolinita, es decir caolines. El propósito de este trabajo, es estudiar un residuo considerado una *arcilla pobre o de bajo grado* debido a su bajo contenido de caolín, e investigar un método por el cuál, esta arcilla pobre pueda mejorar su reactividad puzolánica mediante una activación térmica y mecánica.

Este residuo ha sido estudiado principalmente en China, debido a que son los mayores productores de carbón, y cuentan con las mayores reservas. Pero también existen investigaciones muy relevantes en el tema, realizadas por científicos argentinos y españoles. En general, el tema de arcillas calcinadas adicionadas al cemento se ha convertido en un tema de interés para todo el mundo científico (Figura 8); y dentro de esta línea de investigación se encuentran los trabajos asociados al estudio de los RMC y su aplicación al mundo cementero (Figura 9). Se puede observar que el tema realmente cobró interés a partir del año 2002, y actualmente es un tema que se investiga arduamente, debido a que los residuos de la minería del carbón son una materia prima potencial para cemento y al mismo tiempo son un problema ambiental por la mala disposición de los mismos.

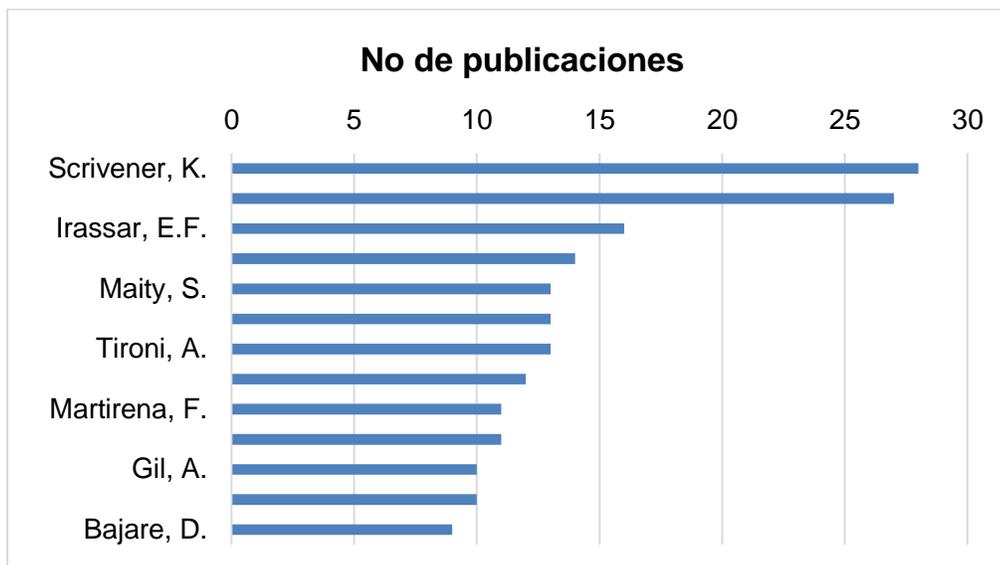


**Figura 8:** Histórico de investigaciones sobre uso de arcillas calcinadas (Scopus).



**Figura 9:** Histórico de investigaciones sobre uso de residuos de minería del carbón en cemento (Scopus).

Así mismo, los principales autores que han realizado estudios sobre cemento usando arcillas calcinadas, son presentados en la Figura 10. Esto comprueba que el interés por estudiar los fenómenos asociados al uso de arcillas calcinadas en cemento ha crecido año tras año, hasta convertirse en una línea de investigación de interés mundial.



**Figura 10:** Principales investigadores que estudian el uso de arcillas calcinadas en cemento (Scopus).

### 3.2 Técnicas instrumentales usadas para caracterización de los RMC

La mayoría de las investigaciones se inclinan hacia el estudio de la activación del RMC por métodos simples y combinados, principalmente activación térmica clásica [29], [31], [49]–[52], y activación térmica en compañía de fundentes y mineralizadores [53]–[56]. Basados en una muestra de estudios científicos relacionados, se elaboró un resumen de las principales técnicas usadas en estas investigaciones, esta información se presenta en la Tabla 4 y Figura 11.

**Tabla 4:** Frecuencia de uso de técnicas de caracterización en estudios de incorporación de RMC en cemento.

Artículo	Autor	FRX	DRX	FT-IR	RMN	Raman	SEM	EDS	EDX	TG/DTG	ATD	BET	Laser RD	Abs Agua Capil	Porosidad intr. de Hg
The Transformation of Coal-Mining Waste Minerals in the pozzolanic reactions of cements [32]	García et al (2016)	x	x	x		x	x		x						
The Influence of Activated Coal Mining Wastes on the Mineralogy of Blended Cement Pastes [1]	Frías et al (2015)	x	x	x		x	x		x	x		x			
Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement [57]	Frías et al (2012)	x	x												
Use of Coal Mining Waste as Pozzolanic Material in New Blended Cement Matrixes [31]	Vigil et al (2014)	x	x	x		x	x		x				x		
Coal Mining Waste as a Future Eco-Efficient Supplementary Cementing Material: Scientific Aspects [51]	Frías et al (2016)		x		x	x	x	x			x				
From coal-mining waste to construction material: a study of its mineral phases [58]	García et al (2016)	x	x	x			x		x						



### 3.3 Composición química y mineralógica de los RMC

El residuo que se desea trabajar son los remanentes del proceso tradicional de beneficio del carbón mediante el lavado con medios acuosos. Para la industria del carbón, todo componente mineral que aumente su contenido de cenizas y azufre es considerado impureza, lo que incluye arcillas, areniscas, piritas, entre otros materiales de origen mineral. Por consiguiente, el propósito del lavado del carbón es retirarle todas estas impurezas, concentrando el material carbonoso e incrementando su poder calorífico por unidad de masa. La corriente de carbón bruto que se alimenta a la planta de lavado lleva consigo trazas de residuos minerales procedentes del techo y piso asociados al manto explotado, así como intercapas de materia mineral ubicadas dentro del manto mismo. La distribución, cantidad y tipo de respaldos de materia mineral asociados a los mantos de carbón, varían de acuerdo con el origen geológico de cada mina. En el trabajo de Erkoyun *et al* [46], se hace un estudio detallado de los respaldos que están entre los mantos de carbón en minas de Turquía, los resultados arrojaron que la mayoría de los respaldos junto a los mantos de carbón presentaban altos contenidos de caolinita.

En el estudio de Skarzynska (1995) [47], donde se analizaron muestras de Brasil, Checoslovaquia, España, Polonia y Reino Unido, se encontró que la composición química de este residuo presenta gran variabilidad con respecto al origen de la muestra, en la Tabla 5 se resumen los rangos composicionales encontrados por cada óxido. Por otro lado, en la Tabla 6 y Figura 12 se presenta una comparación de la composición química de diferentes residuos del carbón estudiados en investigaciones previas recientes.

**Tabla 5:** Variabilidad de la composición química de los RMC de acuerdo a su lugar de origen [47].

Óxido	Brasil	Checoslovaquia	España	Polonia	Reino Unido
SiO <sub>2</sub>	43-59	42-52	38-67	35-60	19-67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33-34	15-24	8-30	17-28	15-27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-13	3.5-6.7	2.4-9.7	1.5-5.5	3-10
K <sub>2</sub> O	-	1.8-3.4	1.8-4.4	0.1-5.5	1-5
CaO	-	0.4-2.8	0.4-5.0	0.03-1.8	0.2-4
SO <sub>3</sub>	0.8-3.0	0.2-1.0	0.6-1.0	0.04-1.8	0.2-7.5

**Tabla 6:** Variabilidad en la composición química de los residuos de minería del carbón (RMC) en estado natural usados en investigaciones científicas.

Óxido	(Cao, 2016) [61] <sup>1</sup>	(Vigil, 2014) [28] <sup>1</sup>	(García, 2016) [32] <sup>2</sup>	(Li, 2013) [56] <sup>1</sup>	(Frias, 2012)-1 [57] <sup>3</sup>	(Frias, 2012)-2 [57] <sup>1</sup>	(Frias, 2012)-3 [57] <sup>1</sup>	(Vigil, 2014) [28] <sup>3</sup>	Promedio	Desv Stand
SiO <sub>2</sub>	39.08	49.8	57.0	45.57	43.7	57.2	46.86	32.99	46.5	8.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.06	21.8	25.0	16.35	21.35	18.69	17.15	19.9	21.4	4.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20	4.07	5.0	6.02	5.57	6.25	7.67	4.09	5.0	1.9
CaO	0.38	3.84	4.0	1.93	0.89	1.86	7.6	11.44	4.0	3.8
MgO	0.24	0.64		1.56	0.77	1.42	0.99	0.87	10.9	0.5
K <sub>2</sub> O	0.26	2.74	3.0	2.85	0.16	3.59	2.4	2.11	2.1	1.3
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.13		1.44	0.11	0.46	0.15	0.35	0.4	0.5
SO <sub>3</sub>		0.27	0.29	0.04	1.02	0.08	0.34	0.83	0.4	0.4
PPC <sup>4</sup>	26.60	15.18	15.0	24.24	25.18	9.28	15.80	26.47	19.70	6.7

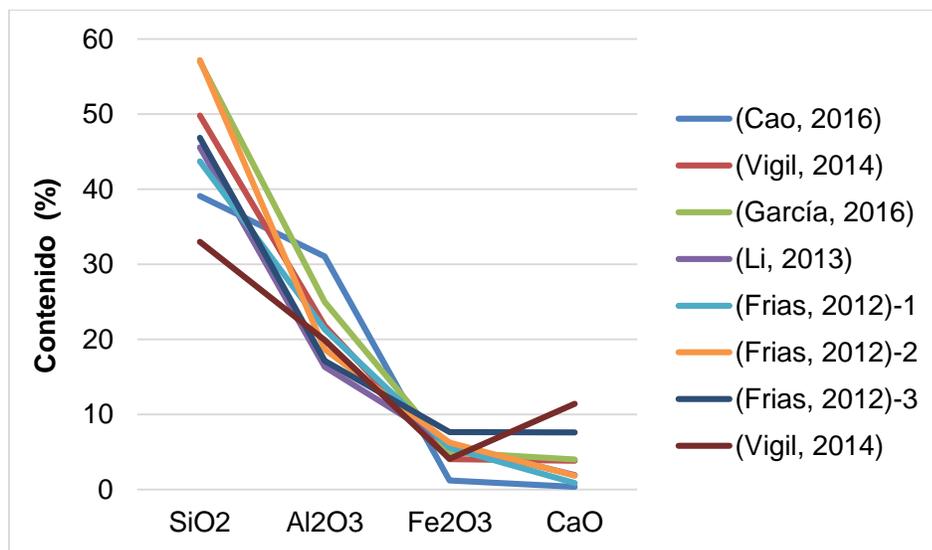
<sup>1</sup> Ganga de carbón tomado en pila. Generado durante la minería primaria.

<sup>2</sup> Residuo de la minería del carbón, tomado directamente de los respaldos antes del lavado. Generado durante la minería primaria.

<sup>3</sup> Lodo de carbón. Generado del proceso de lavado o purificación del carbón.

<sup>4</sup> PPC: Pérdidas por calcinación.

Se observa que aunque se encuentra variación en las composiciones de cada óxido dependiendo del origen y tipo de RMC, es claro que existe una tendencia en la proporción de los mismos, estando compuestos mayoritariamente por sílice (SiO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y en menor grado por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO, respectivamente.



**Figura 12:** Variación en la composición de los óxidos principales en los RMC.

Cuando el residuo es calcinado, la quema de materia orgánica (mayoritariamente carbón remanente), la pérdida de humedad y la deshidroxilación de las arcillas genera una pérdida considerable del peso de la muestra, por lo que la composición química de cada óxido se redistribuye de manera ponderada (Tabla 7).

**Tabla 7:** Composición química de los RMC luego de ser calcinados.

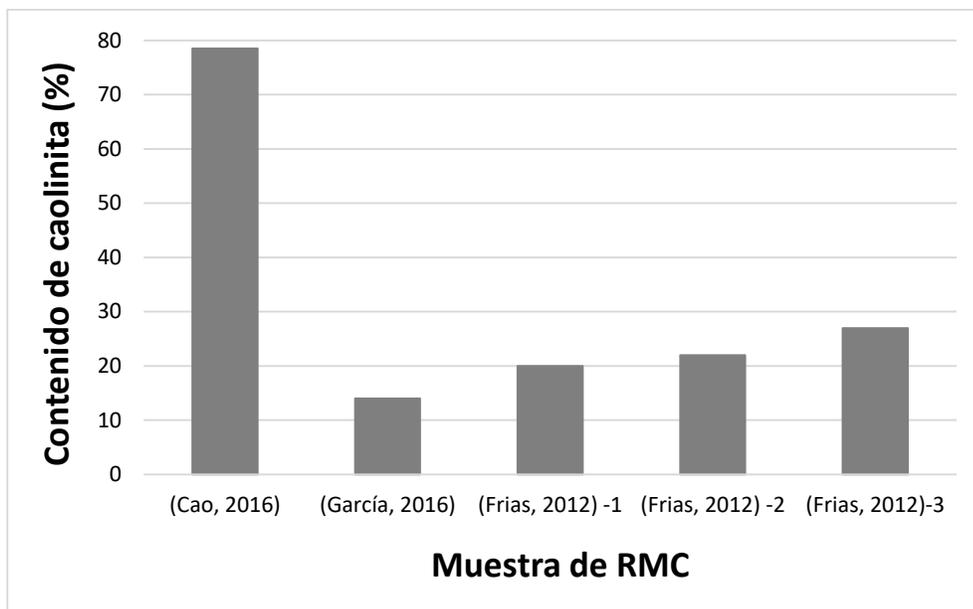
Óxido	(Frías, 2015) [1]	(Frías, 2012) 20% Caolín [57]	(Frías, 2012) 22% Caolín [57]	(Frías, 2012) 27% Caolín [57]	(Liu, 2017) [64]	Promedio	Desv Stand
SiO <sub>2</sub>	52.63	56.40	61.92	52.34	52.38	55.8	4.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.29	26.34	20.23	19.50	42.23	22.8	3.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.64	6.42	6.77	8.35	0.89	6.5	1.5
CaO	4.20	1.06	2.00	8.41	0.20	3.9	3.3
MgO	0.77	1.07	1.57	1.21	-	1.2	0.3
K <sub>2</sub> O	3.09	4.02	3.78	2.65	0.17	3.4	0.6
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.17	0.53	0.20	-	0.3	0.2
SO <sub>3</sub>	0.27	0.65	0.11	0.49	0.27	0.4	0.2

Respecto a la composición mineralógica, también se encontró alta variabilidad, tanto en los minerales presentes, como en la proporción de los mismos (Tabla 8). Adicionalmente, se observa que el contenido de caolinita también es muy variable (Figura 13), confirmando que aunque todas las muestras corresponden a RCM, el origen geológico influye drásticamente sobre su composición química y mineralógica. Por ejemplo, los residuos obtenidos a partir de minas de carbón en China tienden a tener un contenido de caolinita más alto que en otros países.

**Tabla 8:** Composición mineralógica de los RMC en estado natural.

Mineral	(Cao, 2016) [61] <sup>1</sup>	(García, 2016) [32]	(Frías, 2012) -1 [57]	(Frías, 2012) -2 [57]	(Frías, 2012)-3 [57]	Promedio	DesvSt
Caolinita	79	14	20	22	27	32	26
Quarzo	3	37	7	15	16	16	13
Illita			69	52	45	55	12
Mica		25				25	-
Calcita		17	-	2	12	10	8
Clorita			4	3			
Feldespato				4			
Dolomita		5		2	-	4	2

<sup>1</sup> Residuo de ganga de carbón originario de China.



**Figura 13:** Variación en el contenido de caolinita en los RMC.

### 3.4 Activación térmica del RMC

En general, se encontró que los factores que se han estudiado para determinar las condiciones óptimas del tratamiento térmico son la temperatura de calcinación, el tiempo de residencia en el horno, la tasa de calentamiento y la granulometría de partida. Se encontró que las condiciones de activación del RMC difieren de un autor a otro, encontrando condiciones promedio de temperatura de calcinación entre 600 y 850 °C, tiempos de calcinación de 1 a 3 horas, y curva de calentamiento entre 10 y 20 °C/min, pero las condiciones cambian especialmente dependiendo de la composición mineralógica del material [9], [65], [66]. Al someter la caolinita a las condiciones de calcinación apropiadas, se genera un colapso de su estructura cristalina por rompimiento de los enlaces de Van der Waals (OH-) que unen los tetraedros de sílice y los octaedros de alúmina [44], presentándose la pérdida de hidroxilos y desordenando su estructura [43], [67], [68]. Este fenómeno se conoce como deshidroxilación, y está asociado con el grado de orden/desorden estructural de la arcilla, en este caso de la caolinita [39], y el compuesto meta-estable formado se conoce como metacaolín. La temperatura debe ser lo suficiente para que se complete el proceso de deshidroxilación de la caolinita pero no mayor a los 925 °C ya que se empiezan a formar nuevas estructuras cristalinas estables, como espinela [43] y mulita [69], ocasionando un descenso en la reactividad [39], [67], [68], [70].

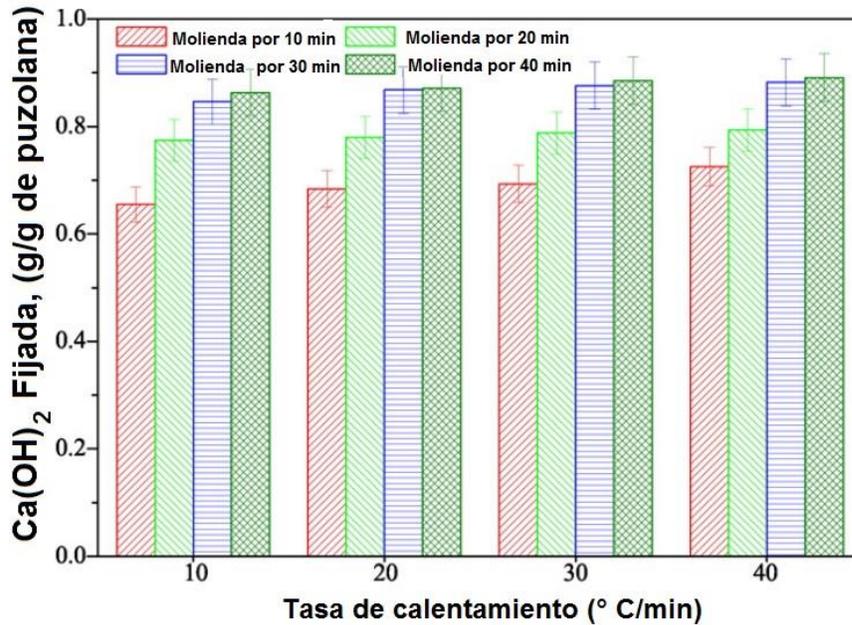
Sin embargo, también es conocido que la deshidroxilación completa de otros minerales arcillosos como illita y montmorillonita ocurre arriba de los 800 °C, pero la cantidad de material reactivo suele ser poco significativa debido a su reducida proporción de OH<sup>-</sup> en su estructura molecular, comparada con la caolinita [35].

Con el propósito de evidenciar la variabilidad que se presenta respecto a las condiciones de calcinación óptima encontradas por otros autores, en la Tabla 9 se presenta una comparación de los parámetros asociados a la activación térmica de residuos similares.

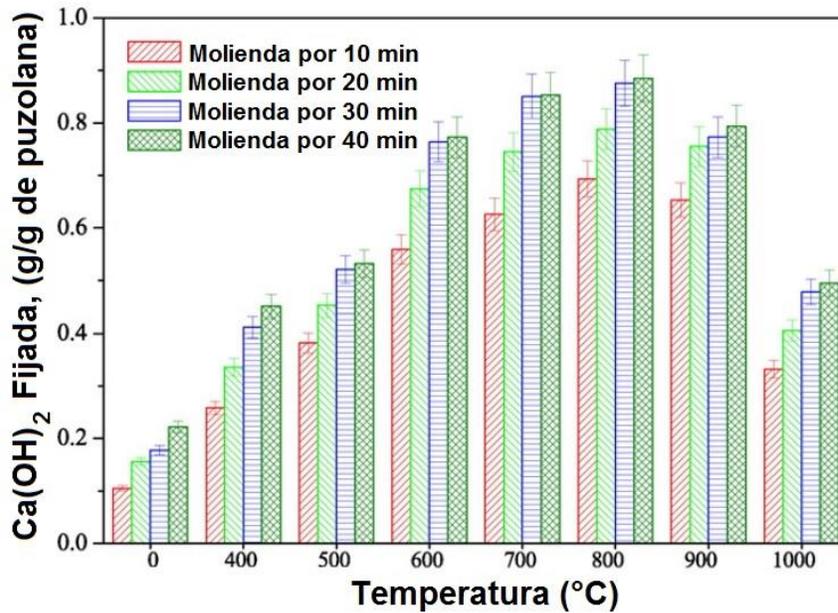
**Tabla 9:** Condiciones óptimas de calcinación reportadas por otros autores.

Autor	Tipo de material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
(Cao, 2016) [61]	Coal gangue - China	500	2
(Vigil de la Villa, 2014) [28]	RMC - España	600	2
(García, 2016) [32]	RMC - España	600	2
(Liu, 2011) [62]	Coal gangue - China	820	2
(Mohammed, 2016) [71]	Arcilla caolinítica – Argelia	700	5
(Moodi, 2011) [42]	Arcilla caolinítica – Irán (3 caolines: 50, 41 y 27% de caolinita)	750 - 850	1

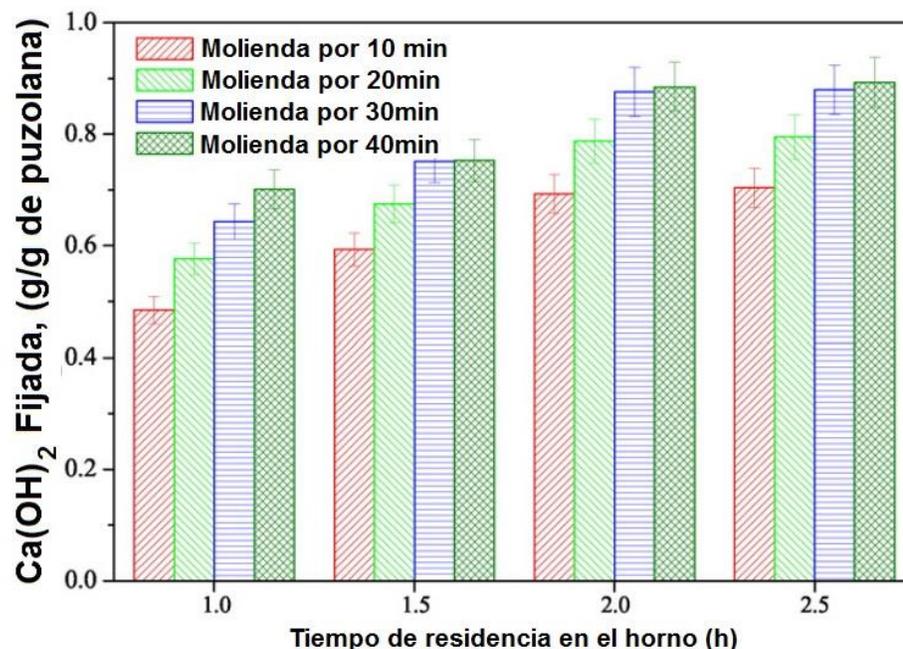
Con base en estudios previos sobre activación térmica de RMC, se encontró que la tasa de calentamiento no tiene un efecto significativo sobre la actividad puzolánica del mismo [61]; por ejemplo, en la Figura 14, se puede observar que para un mismo tiempo de molienda, el incremento en la tasa de calentamiento (° C/min) prácticamente no afecta la fijación de cal. Así mismo, investigaciones previas muestran que la temperatura final de calcinación y el tiempo de residencia en el horno si tienen un efecto considerable sobre las propiedades puzolánicas del residuo (Figuras 15 y 16). Como la variable de respuesta también es afectada por la granulometría del material antes de la calcinación, en este estudio se realizaron todos los ensayos asociados al estudio térmico, a partir de muestras de granulometría similar, molidas hasta garantizar que todas las partículas pasen en un 100% el tamiz de 90 µm.



**Figura 14:** Efecto de la tasa de calentamiento sobre la actividad puzolánica de un residuo del carbón (Test de Chapelle). Temperatura de calentamiento final: 800 °C, tiempo de permanencia: 2 h. Modificado de [61].



**Figura 15:** Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad puzolánica de ganga de carbón tratada (Test de Chapelle). Tiempo de permanencia: 2 h; tasa de calentamiento: 50 °C/min. Modificado de [61].



**Figura 16:** Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad puzolánica de ganga de carbón tratada (Test de Chapelle). Temperatura de calcinación: 800 °C, tasa de calentamiento: 50 °C. Modificado de [61].

### 3.5 Mejoramiento de la actividad puzolánica de arcillas de bajo grado

Ya es conocido que las puzolanas obtenidas a partir de caolines puros generalmente son más reactivos que los obtenidos a partir de arcillas pobres o de bajo grado de caolinita, sin embargo, estos materiales que suelen ser residuos industriales de múltiples industrias, suelen tener alta disponibilidad y bajo costo. Por consiguiente, con el propósito de poder incorporar este tipo de materiales, se ha tratado de mejorar su reactividad para lograr transformarlos en puzolanas de un rendimiento adecuado. En general, las arcillas caoliníticas han sido sometidas a múltiples tratamientos físico-químicos tales como: activación térmica, re-calcinación [72], procesos de molienda luego de la calcinación [11], activación química, mediante tratamientos básicos y/o ácidos [11], o tratamientos combinados. Por ejemplo, investigaciones previas han encontrado que moliendo un RMC originario de China, procedente de respaldos de arcilla caolinítica, y con un muy bajo contenido de carbón inquemado, logró altos rendimientos calcinando el residuo a 800 °C y luego sometiéndolo a 4 y 8 h de molienda [64], alcanzando un índice de actividad

resistente (IAR, ASTM C311) del orden de 1.41 y 1.47, a 28 días de curado, respectivamente. Sin embargo, esta activación mecánica por molienda no se ha estudiado en residuos procedentes del lavado del carbón activados previamente mediante vía térmica, debido a que tienden a tener menor contenido de caolinita, descartando la posibilidad de ampliar el conocimiento de su naturaleza química y mineralógica, y su comportamiento físico-mecánico luego del tratamiento combinado.

Incluso, mediante el uso de fundentes y mineralizadores como CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaCl y CaSO<sub>4</sub>, han tratado de reducir los requerimientos térmicos necesarios para activar completamente el residuo, sin descuidar la reactividad de la puzolana; esto ha permitido reemplazar parcialmente cemento o clínker, por residuos activados [56]. Se han reportado otros tratamientos térmicos alternativos de activación. Zhao *et al* [73] en su estudio, emplearon microondas para activar RMCs, y lograron obtener resistencias mecánicas considerables a 28 días de curado, con valores cercanos de 38, 38 y 37 MPa, haciendo reemplazos de cemento del 20, 25 y 30%, respectivamente; encontrando para su estudio, que el IAR de morteros adicionados con este RMC (ganga de carbón) activado por microondas, disminuye conforme se incrementa el nivel de sustitución, y tiende a ser inversamente proporcional al área superficial específica. Otros tratamientos propuestos toman rutas no convencionales, como es el caso del proceso hidro-termal compuesto, que consiste en un tratamiento combinado de molienda (vía húmeda), incorporando cal viva (CaO) en valores menores (cerca del 8%), un tratamiento hidrotermal (80 °C/6 h) tradicional, proceso de granulación y finalmente calcinación (800 °C/2 h); logrando incrementar considerablemente la actividad puzolánica del material [55].

### **3.6 Conclusiones del estado del arte**

Se encontró que los RMC varían drásticamente tanto en su composición química como en su mineralogía, dependiendo de su origen geológico y del tipo de residuo, es decir si fue extraído de los respaldos del carbón o del proceso de beneficio [47]. A nivel de investigación científica, aunque su caracterización en estado natural y calcinado ha sido muy estudiada, su activación térmica aún no está completamente establecida, puesto que debido a su alta variabilidad química y mineralógica, aún no hay un acuerdo de las condiciones óptimas de calcinación que generen un material cementante suplementario eficiente.

Luego de la revisión bibliográfica, se encontró que las investigaciones previas mayoritariamente están dirigidas a los estériles de carbón obtenidos en el momento de la extracción del crudo de carbón, principalmente en la extracción de carbón a cielo abierto; mientras que los residuos procedentes de los procesos de purificación y concentración del carbón comercial constituye un campo poco conocido en la actualidad, por presentar alta variabilidad en su composición química y mineralógica por su origen geológico, el tipo de minería y las condiciones del proceso de lavado (eficiencia de la planta y reactivos usados en los procesos de gravimetría y/o flotación); esto genera que las condiciones óptimas de activación térmica varíen de un estudio a otro [19], [47], [51], [61], presentando grandes diferencias con respecto a la activación térmica de RMC ricos en caolinita [42], [68], [74], [75]. Por otro lado, existen pocos estudios referentes al mejoramiento puzolánico, mediante molienda, de un residuo generado del beneficio del carbón que ya ha sido activado térmicamente; lo que incluye el estudio de propiedades tales como el área superficial específica y el tamaño de partícula, y su relación con la actividad puzolánica y propiedades físico-mecánicas.

Por este motivo, el propósito de este estudio es generar conocimiento para establecer un protocolo de actuación para transformar estos residuos del lavado del carbón inertes en materiales cementantes suplementarios para la fabricación de cementos binarios, mediante la evaluación de las condiciones de activación en las propiedades puzolánicas y propiedades físico-mecánicas. Adicionalmente, como se trata de una arcilla de bajo grado en su contenido de caolinita, es indispensable determinar si el contenido de minerales arcillosos con potencial de activación es suficiente para obtener una puzolana con un balance costo-beneficio positivo, por ello se estudiaron aspectos como el grado de orden/desorden estructural de la caolinita en su estado natural, área superficial específica, contenido de material amorfo medido por diferentes métodos, evaluación de actividad puzolánica por métodos directos e indirectos, y ensayos mecánicos en morteros de cementos con incorporación del residuo, con el propósito de dar respuestas de carácter científico a este vacío de conocimiento.

## 4. Materiales y métodos

### 4.1 Descripción general de la metodología

El presente trabajo estudia un residuo generado del lavado del carbón de una mina subterránea Colombiana. Se estudió el potencial puzolánico del material en estado natural y activado termo-mecánicamente, mediante la determinación de las condiciones óptimas de calcinación, temperatura y tiempo de residencia en el horno. Se realiza una caracterización completa a nivel físico, químico y mineralógico del material en estado natural y de las diferentes muestras calcinadas y molidas. Finalmente, se realizaron ensayos físicos y de actividad puzolánica con el propósito de evaluar la eficiencia del tratamiento térmico y relacionarlo con su comportamiento mecánico.

Para el cumplimiento del estudio, se realizó el siguiente procedimiento descrito de manera general:

- a. Toma de muestra en pila de material residual (planta generadora).
- b. Análisis de la fracción arcillosa, mediante el cumplimiento de la norma ASTM D422-63. Esta norma exige realizar un estudio granulométrico mediante tamizado a la fracción mayor a 75  $\mu\text{m}$ , y un estudio de granulometría de finos mediante uso de hidrómetro.
- c. Con base al estudio granulométrico anterior, se extrajo la fracción arcillosa de la muestra de RMC para su respectivo análisis mediante Difracción de Rayos-X (DRX) de muestra orientada, trabajando bajo ángulo rasante para lograr una adecuada determinación de minerales arcillosos. La fracción arcillosa corresponde a las partículas de tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$ , teniendo en cuenta la curva obtenida mediante aplicación del método descrito en la norma ASTM D422-63.

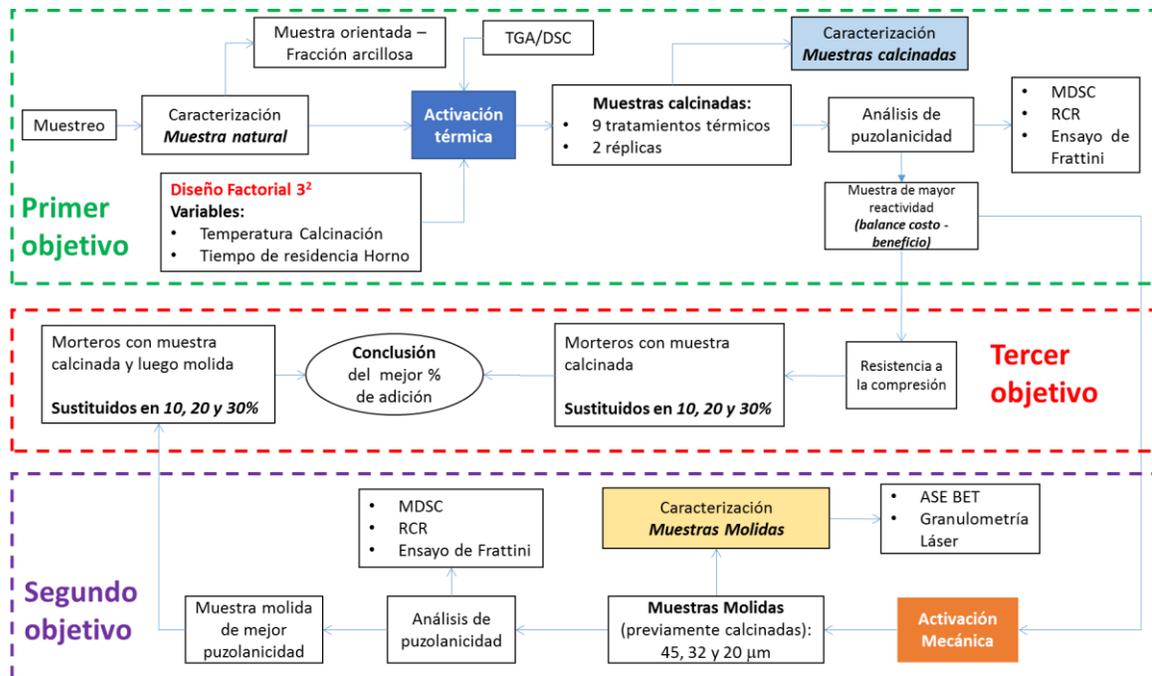
- d. Debido a que es un residuo generado de la minería del carbón, se realizaron los respectivos análisis próximos del carbón. La muestra para análisis fue 100% pasante malla 60 (250  $\mu\text{m}$ ).
- e. Preparación de muestra para análisis y técnicas de caracterización del material. Para determinar las características físicas, químicas y mineralógicas del RMC, en su estado natural se molió hasta 100% pasante 90  $\mu\text{m}$ . Los ensayos de caracterización realizados fueron:
- Análisis granulométrico mediante granulometría láser.
  - Área superficial específica mediante el método BET
  - Fluorescencia de rayos-X (FRX), para determinar la composición química.
  - Difracción de rayos X (DRX), muestra bulk. Brindó información de la composición mineralógica y el contenido de amorfo. Se realizó con estándar interno para cuantificar el contenido de amorfos.
  - Petrografía para identificación mediante microscopio óptico de luz reflejada.
  - Microscopía electrónica de barrido (SEM), de electrones secundarios, para conocer morfología de la microestructura y poder realizar comparaciones.
  - Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para complementar la identificación de las fases minerales inicialmente detectadas con DRX.
  - Determinación del grado de orden/desorden de la arcilla mediante índices de cristalinidad basados en DRX y FTIR. Se realizará solo a la muestra en estado natural.
  - Determinación de sílice reactiva por vía química y contenido de material amorfo mediante cuantificación por el método de Rietveld basado en DRX y uso de estándar interno (rutilo).
- f. Análisis térmico. Para poder definir el intervalo de temperatura a evaluar en el diseño de experimentos, se realizó un análisis térmico (TG/DTG/DSC) para determinar el rango donde ocurre la deshidroxilación del residuo.

- 
- g. Activación térmica del residuo. Mediante un diseño de experimentos, se estudió el comportamiento del material respecto a su reactividad como puzolana luego de los diferentes tratamientos térmicos. Se evaluaron los resultados analizando el costo beneficio de su activación, y se procedió a moler la muestra calcinada bajo el tratamiento de menor temperatura que genere resultados de puzolanidad adecuados.
- h. Caracterizar los productos calcinados (activados térmicamente) de igual forma que se hizo para el material en estado natural. Las técnicas a realizar fueron:
- Granulometría laser para definir distribución granulométrica
  - Área superficial específica mediante el método BET.
  - Fluorescencia (FRX), para determinar la composición química.
  - Difracción de rayos-X (DRX), brindó información de la composición mineralógica. Se realizó con estándar interno para cuantificar el contenido de amorfos.
  - Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDX), para hacer un mapeo composicional y confirmar la mineralogía.
  - Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para complementar el análisis realizado por DRX.
  - Determinación de sílice reactiva por vía química y contenido de material amorfo mediante cuantificación por el método de Rietveld basado en DRX y uso de estándar interno (rutilo).
- i. Determinación de la actividad puzolánica del residuo, mediante métodos directos e indirectos. Específicamente, fijación de cal por medio del método químico acelerado de disolución saturada de cal, ensayo de Frattini, resistividad eléctrica, y resistencia a la compresión relativa.
- j. Una vez realizado el análisis de los resultados de la activación térmica y su efecto sobre las propiedades puzolánicas, se seleccionó la muestra que presentó el mejor comportamiento puzolánico. Para ello, se contempló un equilibrio de costo-

beneficio, asumiendo que entre mayor es la temperatura de activación mayor es el costo de la calcinación, y al mismo tiempo, teniendo en cuenta el comportamiento puzolánico de la misma.

- k. El residuo calcinado seleccionado por ser el de mejor comportamiento costo vs potencial puzolánico, se sometió a un proceso de molienda y tamizado fino para mejorar su puzolanidad. Para ello, la muestra se molió hasta pasar en un 100% por los tamices de 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente; garantizando el tamaño máximo de partícula.
- l. Las muestras molidas fueron caracterizadas estudiando su área superficial específica y su distribución granulométrica por granulometría láser.
- m. A cada muestra molida se le realizarán pruebas de actividad puzolánica (DSC, IAR y Frattini) para poder correlacionar su actividad con los valores de tamaño de partícula y área superficial específica.
- n. Se realizaron ensayos mecánicos (resistencia mecánica, fraguado, expansión, demanda de agua, entre otros) en morteros con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por el residuo activado (10, 20 y 30 %). Los morteros de cemento se elaboraron con sustituciones de las muestras de RMC tratado a las mejores condiciones de activación térmica y mecánica.
- o. Finalmente, se analizó el color de los morteros, para definir de manera general, el efecto del grado de sustitución sobre el carácter estético del mortero aplicado.

La metodología se resume en el diagrama de flujo de la Figura 17. Finalmente, se realizaron correlaciones entre los resultados obtenidos en la caracterización del material, los resultados de los ensayos para evaluar actividad puzolánica, y las pruebas físico-mecánicas a las que fueron sometidos los morteros sustituidos con el residuo.



**Figura 17:** Metodología esquemática de la investigación. MDSC: Método químico de disolución saturada de cal. RCR: Resistencia a la compresión relativa. ASE: Área superficial relativa.

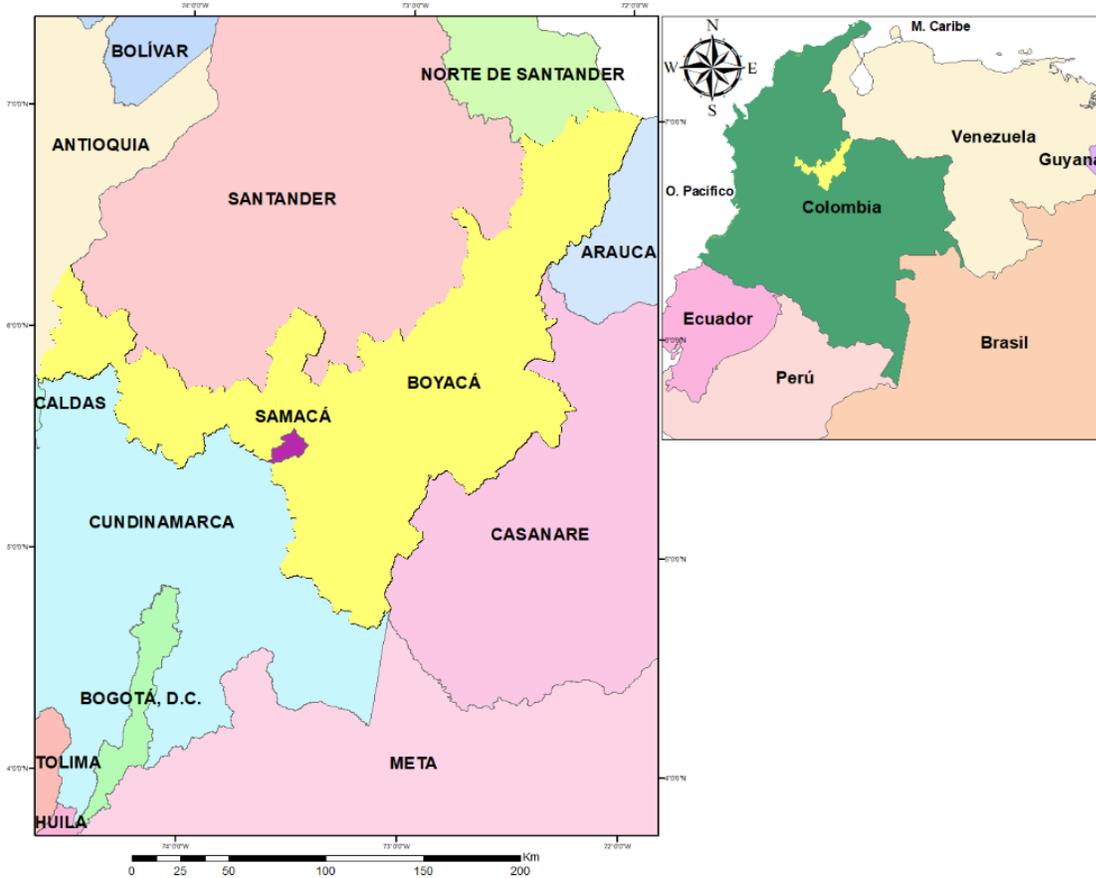
## 4.2 Elección de los materiales

A continuación se describe cada uno de los materiales usados en este trabajo de investigación.

### 4.2.1 Residuo de la minería del carbón (RMC)

Se estudió un residuo estéril generado en el proceso de lavado o beneficio del carbón. La muestra se extrajo de este proceso en una mina del municipio de Samacá, Boyacá-Colombia (Figura 18). El carbón de esta zona pertenece a la Formación Guaduas, la cual contiene carbones de rango bituminoso [76]. El residuo se compone de material estéril de techo y piso del manto de carbón, materia mineral de las intercapas del manto, restos de carbón, y trazas de impurezas de minerales e insumos químicos utilizados en el proceso de flotación y gravimetría. Posteriormente, el RMC fue activado térmicamente (RMCA) mediante calcinación en un horno eléctrico de lecho fijo, marca Hobersal, modelo PR400. Los tratamientos térmicos realizados se detallan en el diseño de experimentos descrito en

la sección 4.8. Para su caracterización, las muestras fueron tamizadas antes y después de la calcinación, garantizando que todas las partículas fueran inferiores a 90  $\mu\text{m}$ .



**Figura 18:** Origen geográfico del RCM. Municipio de Samacá - Colombia.

### **Criterio de selección del material**

Las investigaciones previas sobre este tipo de residuo se orientan al estudio de los estériles generados durante la explotación primaria del carbón, constituido por el material que se encuentra sobre el manto del carbón y que es generado principalmente en minería a cielo abierto. En cambio, este trabajo estudió un residuo diferente que se genera del proceso de lavado del carbón (Figura 19), el cuál es química y mineralógicamente diferente y que incluye trazas de mineral arcilloso que han estado en contacto por tiempos muy prolongados con el carbón y que resultan de la separación directa en los tanques de flotación.



**Figura 19:** Fotografía del residuo de la minería de carbón estudiado

### **Origen geológico**

Solo de manera general, para dar un contexto introductorio del origen geológico, a continuación se realizará una breve descripción de la formación geológica de la cual fue extraído el residuo. La Formación Guaduas nombrada por Hettner (1892) en [77], es una unidad sedimentaria que aflora en la parte central de la Cordillera Oriental de los Andes de Colombia datada según Van Der Hammen [78] entre el Maestrichtiano – Paleoceno (72.1 – 56 ma). Su litología está comprendida por arcillolitas laminadas a no laminadas con intercalaciones de cuarzoarenitas de grano fino a medio y algunas capas de carbón. Para [79], la deposición de la Formación Guaduas está relacionado con ambientes de costa clástica la cual contó con subambientes de llanura deltáica fluvial, llanura de marea, albufera y barra paralela.

Según Nigrinis (1975) en [80] la Formación Guaduas puede considerarse subdividida en 5 niveles denominados K2E1g1, K2E1g2, K2E1g3, K2E1g4 y K2E1g5 de los cuales el nivel K2E1g3 hace parte de este estudio (ver columna estratigráfica realizada por [81]). Si se desea profundizar al detalle en los mantos geológicos de donde fue tomada la muestra de residuo de carbón, se recomienda consultar la columna estratigráfica elaborada por *Parra et al* [81], donde se estudia la formación Guaduas NivelK2E1g3, Mina Carbonera, Vereda Loma Redonda, Samacá, Colombia. Un estudio realizado por Gómez *et. al.* [76] sobre los carbones de la Formación Guaduas determinó que estos varían entre bituminosos C a bituminosos A. Su composición maceral se encuentra determinada predominantemente por el grupo de la Vitrinita (51.4% - 87%), el cual es seguido por el grupo de la Inertinita (5.4% - 43.8%) y en menor grado el grupo de la Liptinita (0.2% - 14%). La materia mineral

que varía entre 0.4% - 18% está compuesta en orden de importancia por arcillas, minerales de hierro y cuarzo.

#### 4.2.2 Cemento patrón

Los morteros fueron elaborados con cemento portland ordinario (OPC) gris de origen español, Tipo CEM I 42.5R, de resistencia media – alta, comercializado por Lafarge-Holcim (Villaluenga de la Sagra, Toledo). El cemento cumple con las especificaciones descritas en la norma europea UNE EN 197-1. Este cemento fue seleccionado debido a su bajo contenido de adición, ya que la norma española EN 197-1, estipula que debe contener mínimo 95% de clínker y máximo un 5% de caliza, generando la menor interferencia al momento de evaluar el desempeño del residuo de carbón activado como puzolana. También fue usado para la evaluación de puzolanidad mediante del ensayo de Frattini.

#### 4.2.3 Arena

La elaboración de morteros para determinar resistencia a la compresión, así como para el estudio colorimétrico, se realizó usando arena estándar CEN según DIN EN 196-1 de origen alemán. Se caracteriza por ser producida de manera artificial, cuyo tamaño de grano está entre 0,08 y 2,00 mm.



**Figura 20:** Fotografía de la arena estándar utilizada en la investigación.

#### 4.2.4 Agua

Para todos los ensayos se utilizó agua desionizada, con el propósito de evitar ruido especialmente en ensayos gravimétricos y de evaluación de actividad puzolánica, con conductividad eléctrica menor a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### **4.2.5 Otros reactivos**

Para la cuantificación de la composición mineralógica del residuo y del cemento, se empleó dióxido de titanio (IV) (rutilo, con 99.98% de pureza) como estándar interno. Para la elaboración de las pastillas usadas para el análisis de espectroscopia por infrarrojo, se empleó bromuro de potasio (KBr - grado FT-IR, 99% de pureza).

## **4.3 Pre-tratamiento de la muestra**

### **4.3.1 Muestreo**

Se realizó un muestreo en pila, tomando incrementos (muestras parciales) en múltiples puntos de la pila desde la base hasta la punta, hasta formar una muestra representativa. Para evitar tomar material superficial que ha sido expuesto a fenómenos de oxidación y posible contaminación externa, cada muestra se extrajo a una profundidad de al menos 40 cm. A continuación, de la muestra bruta tomada (alrededor de 250 kg), se mezcló y se realizó un cuarteo manual junto a la pila para reducir el tamaño de muestra hasta 60 kg. La muestra se empacó en bolsas plásticas para su traslado.

### **4.3.2 Preparación y molienda preliminar del material**

Posteriormente, una vez trasladada la muestra al laboratorio, el residuo se secó hasta peso constante en horno eléctrico, y se trató de la siguiente manera: una parte se dejó en su estado natural para análisis granulométrico y extracción de fracción arcillosa (método del hidrómetro), otra parte se trituró y molió en seco hasta 100% pasante malla No. 60 (250  $\mu\text{m}$ ) para realizar los análisis próximos de carbón, el resto se molió en un molino de bolas hasta obtener una finura de 100% pasante tamiz de 90  $\mu\text{m}$ , para ensayos de puzolanicidad y ensayos mecánicos. No se molió hasta una granulometría más fina debido a que uno de los objetivos de esta investigación fue estudiar la actividad puzolánica del residuo a diferentes tamaños de partícula y valores de área superficial específica, por lo que se requería un rango de tamaño amplio para el estudio de este fenómeno.

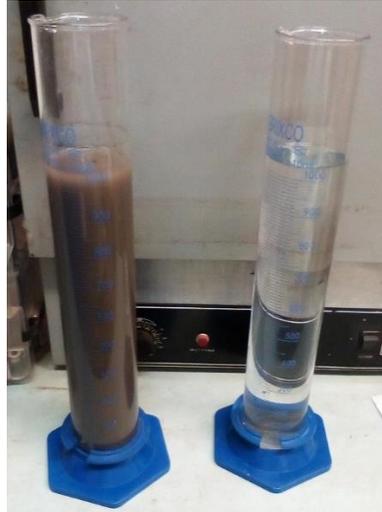
Las muestras tomadas para realizar técnicas de caracterización como DRX, FRX, TG, etc, se prepararon de acuerdo con las exigencias de cada equipo.

## **4.4 Caracterización físico – química de los materiales**

A continuación se presentan las condiciones de análisis de cada uno de las técnicas de caracterización empleadas para determinar características físicas, químicas y mineralógicas del residuo natural, calcinado, molido y del cemento patrón utilizado. Posteriormente, se presentan los resultados parciales obtenidos hasta el momento. Adicionalmente, se incluye una breve descripción de los equipos utilizados, indicando especificaciones técnicas generales y fotografía del mismo.

### **4.4.1 Análisis de la fracción arcillosa – Muestra orientada**

Se analizó una muestra orientada con DRX en ángulo rasante para determinación de minerales arcillosos, tomando un rango  $2\theta$  de 2 a  $60^\circ$  y un paso de  $0.02^\circ$ , las demás condiciones de operación del equipo se describen en la sección 4.4.5 “Difracción de Rayos-X (DRX)”. La muestra de fracción arcillosa se extrajo mediante la aplicación del método del hidrómetro descrito en la norma ASTM D422-63. El método divide la muestra total mediante el tamiz de  $75\ \mu\text{m}$ , donde el material retenido se somete a un análisis granulométrico por tamices, y el pasante (partículas inferiores a  $75\ \mu\text{m}$ ) se analizó mediante el método del hidrómetro descrito en la misma norma. Para ello, teniendo en cuenta la curva obtenida mediante aplicación del método, se determinó el tiempo de sedimentación necesario para extraer las partículas de tamaño inferior a  $2\ \mu\text{m}$  asociadas mayoritariamente a materiales arcillosos, de una disolución acuosa de hexametáfosfato de sodio. Se extrajo un volumen adecuado de solución con el material objetivo (inferior a  $2\ \mu\text{m}$ ) disperso en el agua (Figura 21), el cual se evaporó al ambiente directamente sobre el portamuestras. Esta muestra orientada se utilizó únicamente para la identificación cualitativa preliminar de las fases arcillosas del RMC. La aplicación de la norma ASTM D422-63, además de permitir extraer la fracción arcillosa, también brinda información importante sobre la distribución granulométrica del RMC en su estado natural, sin pretratamiento alguno.



**Figura 21:** Extracción de la fracción arcillosa. Probeta con muestra de RMC disuelta en medio dispersante (solución de hexametáfosfato de disodio) y muestra control (solución de hexametáfosfato de sodio únicamente).

#### 4.4.2 Granulometría Láser

En primer lugar se realizó el análisis granulométrico del RMC, RMCA y del OPC mediante granulometría láser, empleando un equipo Mastersizer 2000 de la marca Malvern Instruments, Modelo Hydro2000 MU (Figura 22). Los ensayos se realizaron con una velocidad de bombeo de 2450 rpm y 15 segundos de ultrasonido. Se usó agua desionizada como medio dispersante.



**Figura 22:** Fotografía del equipo de granulometría láser utilizado en el estudio.

#### 4.4.3 Fluorescencia de rayos-X (FRX)

Se desarrolló en un equipo de fluorescencia de rayos X, Marca Bruker, modelo S8 Tiger (Figura 23) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – España. Los análisis se desarrollaron mediante perla fundida a nivel semicuantitativo.



**Figura 23:** Fotografía del equipo de fluorescencia de rayos X utilizado en la investigación.

#### 4.4.4 Pérdida por calcinación

La determinación de la pérdida por calcinación se realizó en un horno eléctrico, marca Hobersal, modelo PR400 (Figura 24). Siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D7348-13. La calcinación se realizó a 950 °C por 1 hora. El valor obtenido se tomó para el análisis de FRX para cada una de las muestras.



**Figura 24:** Fotografía del horno eléctrico utilizado en la investigación.

#### 4.4.5 Difracción de rayos-X (DRX)

Se realizó análisis mineralógico del residuo en estado natural, del material calcinado y del cemento patrón. Tanto a nivel cualitativo, como a nivel cuantitativo usando rutilo como estándar interno. El análisis se efectuó con el propósito de identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes, así como una cuantificación del material amorfo.

La identificación de fases mineralógicas se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), a nivel semi-cuantitativo, usando un difractómetro Bruker, modelo AXS (Figura 25), con detector ultra rápido de RX “Lynxeye” compuesto por una rendija anti-scatter de 3 mm, rendija Soller 2ª de 2.5° y un filtro de Ni K-beta (0,5%). Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones del equipo, usando radiación Cu-K $\alpha$ , tamaño de paso de 0.02°, tiempo de conteo de 1s (detector ultra rápido de RX Lynxeye), intervalo 2 $\theta$  de 5 a 70°, rendija de divergencia fija en 0.5°, tensión de 40 kV y corriente de 30 mA.



**Figura 25:** Fotografía del difractómetro de rayos X utilizado en la investigación.

La identificación de las fases mineralógicas del RMC y del RMCA, se realizó usando el Software *DIFFRAC.EVA* versión 4.2.1.10 de la empresa Bruker, y la base de datos Crystallography Open Database (COD) (Rev. 173445, 2016.01.04). Por su parte, las fases del OPC se identificaron mediante el software *HigScorePlus* de PANalytical B.V., versión 3.0.5, usando la base de datos ICSD (2016). La cuantificación de las fases mineralógicas y del contenido de amorfo se logró aplicando el método Rietveld, en el caso del RMC y RMCA se usó el software *TOPAS* versión 5.0 de la empresa Bruker, y para la cuantificación del OPC, mediante el software libre *General Structure Analysis System* (GSAS, 2001). En todas las muestras, incluyendo el OPC, se incorporó 15% en peso del estándar interno

rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), con 99.98% de pureza, el cuál fue previamente caracterizado por DRX, comprobándose que incluía un 5.37% del polimorfo anatasa. Por limitaciones de la técnica, no se puede discriminar entre sílice y alúmina reactiva, se trata todo como un material amorfo de manera general.

#### 4.4.6 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Para confirmar la existencia de la caolinita en la muestra en estado natural de RMC, fue realizado un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) detallando de modo cualitativo la morfología superficial del material. La composición química fue estimada mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*). El equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM y el microanálisis, fue un microscopio ZEISS, modelo EVO MA10, equipado con un detector EDS de marca OXFORD Instruments (Figura 26). Los análisis se realizaron metalizando las muestras con un baño superficial de oro, un voltaje de operación de 15 kV, con magnificaciones de 2K y 5K, respectivamente.



**Figura 26:** Microscopio electrónico usado para el estudio morfológico del RMC.

#### 4.4.7 Sílice reactiva

Este procedimiento se realizó mediante vía química cumpliendo la norma europea *UNE 80225*, con la cual se determina el dióxido de silicio reactivo en los cementos, en las

puzolanas y en las cenizas volantes. Adicionalmente, el procedimiento también se menciona en la norma *UNE-EN 196-7* (Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes, sección 3.2 de esa norma), y la determinación de la sílice total en la norma *UNE-EN 196-2*, que establece los lineamientos para el análisis químico de cementos. El propósito es cuantificar la cantidad de sílice que es soluble después de una digestión con HCl hasta temperatura de ebullición y con disolución de KOH. Por tanto, la cantidad de sílice reactiva es el resultado de restarle al valor de sílice total (obtenida según *UNE-EN 196-2*), el valor de la fracción de sílice contenida en el residuo insoluble en HCl y KOH. Se realizó para complementar correlaciones entre el contenido de material amorfo con la actividad puzolánica del material, así como validar los resultados de contenido de amorfo obtenidos mediante el método de Rietveld. Como resultado final de este ensayo, se obtiene el porcentaje de sílice reactiva, sílice bruta, residuo insoluble y sílice presente en el residuo insoluble.

#### 4.4.8 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para completar la identificación de las fases mineralógicas del RMC y ARMC se realizó el estudio del espectro FT-IR en el rango medio ( $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ), usando el modo de transmitancia. Se elaboraron pastillas mezclando  $250$  mg de KBr con  $1$  mg de cada muestra, aproximadamente. El análisis se desarrolló en un espectrómetro FT-IR, marca Thermo Electron, modelo Nicolet 6700 (Figura 27). Los análisis se corrieron con una resolución espectral de  $4$   $\text{cm}^{-1}$  y  $64$  barridos por muestra. La identificación de las principales bandas se realizó mediante el software OMNIC versión 8.2.0.387 de Thermo Fisher Scientific Inc.



**Figura 27:** Fotografía del espectrómetro de infrarrojo utilizado en la investigación.

#### 4.4.9 Grado de orden-desorden estructural de la caolinita

El grado de orden/desorden estructural de la caolinita en su estado natural se determinó mediante el cálculo del Índice de Hinckley (HI) y los índices FWHM-001 y FWHM-002 [82], estos métodos están basados en mediciones de la técnica de DRX. De manera complementaria, también se estudió el nivel de orden estructural mediante el cálculo de los índices  $P_0$  y  $P_2$ , que se calculan a partir del espectro de FTIR [83]. El índice HI o también conocido como “Índice de cristalinidad” es una relación empírica muy usada planteada por Hinckley (1963) que permite medir el grado de desorden estructural de la caolinita a partir de una expresión matemática que relaciona en su numerador, la suma de las intensidades relativas de los picos  $1\bar{1}0$  (A) ( $20,4^\circ 2\theta$ ) y  $11\bar{1}$  (B) ( $21,3^\circ 2\theta$ ), medidas sobre la línea que se forma a partir del ruido de fondo entre los picos  $020$  ( $19,9^\circ 2\theta$ ) y  $1\bar{1}0$ , y el ruido de fondo ubicado después del pico  $11\bar{1}$  [84] [85], mientras que el denominador es la intensidad relativa del pico  $1\bar{1}0$  ( $A_T$ ) pero medida a partir del ruido de fondo general (Figura 45) [86]. Este índice es un número adimensional que generalmente oscila entre 0.2 y 1.5, entre mayor es su valor, mayor es la cristalinidad [87]. Los índices FWHM (001 y 002) fueron planteados por Amigó et al [88], y se obtienen midiendo el ancho a la mitad de la altura máxima en grados  $2\theta$  de los picos de la caolinita 001 ( $12,3^\circ 2\theta$ ) y 002 ( $24,9^\circ 2\theta$ ). El rango de valores de este índice oscila entre  $<0.3$  (ordenado) a  $>0.4$  (desordenado). Finalmente, los índices  $P_0$  y  $P_2$ , se calculan con base al espectro obtenido por FTIR, en la región asociada al estiramiento del grupo  $\text{OH}^-$ , donde  $P_0$  equivale al cociente de las intensidades relativas de las bandas  $3620$  y  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , y  $P_2$  al cociente de las bandas  $3670$  y  $3650 \text{ cm}^{-1}$  [89]. Fue establecido que la estructura de una caolinita es ordenada cuando  $P_0 > 1$  y  $P_2 < 1$ , y es desordenada cuando  $P_0 < 1$ , siendo mayor el grado de desorden entre menor sea el valor. Es típico que en las caolinitas desordenadas que la banda ubicada en  $3670 \text{ cm}^{-1}$  desaparezca y así  $P_2$  no puede ser definido [39].

#### 4.4.10 Análisis próximos

Debido a que es un residuo estéril con contenido de carbón inquemado, se realizaron los siguientes análisis próximos: Humedad Residual (ASTM D3173-11), Humedad Total (ASTM D3302/ ASTM D3302M-12), Cenizas (ASTM D3174-12), Material volátil (ISO 562-10), Carbono fijo (ASTM D3172-13), Azufre total (ASTM D4239-14 Método A) y poder

calorífico bruto (ASTM D5865-13). Mediante el valor de carbono fijo y materia volátil, que son las fases principales del carbón, se pudo hacer una estimación aproximada del contenido de carbón en la muestra, el cual se complementó con los resultados del análisis petrográfico de la sección 4.4.11.

#### **4.4.11 Análisis petrográfico por microscopía óptica**

Con el objetivo de confirmar las fases mineralógicas identificadas con DRX y FTIR, y también cuantificar de manera aproximada el contenido de carbón real en la muestra, se realizó un análisis petrográfico con ayuda de un microscopio óptico de luz reflejada. La muestra de RMC fue molida hasta un 100% pasante malla No 20, con el propósito de no destruir completamente los granos, y así poder lograr identificar las diferentes fases por medios ópticos; por otro lado, las muestras calcinadas fueron analizadas a la misma granulometría en la que se desarrollaron los respectivos tratamientos térmicos (100% pasante malla de 90  $\mu\text{m}$ ). Las secciones pulidas se elaboraron a partir de probetas de resina con el material disperso. El equipo utilizado fue un microscopio óptico marca Nikon ECLIPSE - LV100, con cámara marca Pixera modelo Pro150ES, fuente de luz blanca Nikon modelo UN2-PSu100. Con el propósito de realizar un análisis semi-cuantitativo, se analizaron 30 campos visuales completos barriendo toda la sección pulida. Las imágenes se procesaron usando el software InStudio, y el conteo de granos se realizó mediante un análisis de imagen utilizando la herramienta para detección de píxeles ImageJ. Con el propósito de poder determinar el carbón en la muestra, las fotografías también fueron tomadas con fluorescencia, permitiendo identificar claramente los aceites y volátiles asociados a la matriz carbonosa, y así poder realizar el conteo semicuantitativo de las fases; para ello se empleó una fuente de luz fluorescente marca Nikon modelo C-SHG1. Por limitaciones del método, el conteo semi-cuantitativo solo incluyó la determinación aproximada de carbón y materia mineral en general. Sin embargo, la identificación cualitativa si incluyó fases más específicas, tales como carbón, pirita, cuarzo y filosilicatos, dado que no fue posible diferenciar entre mica y arcilla.

#### **4.4.12 Análisis térmico (ATG, DTG, DSC)**

El RMC fue sometido a un análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), usando un analizador termogravimétrico marca SDT Q600 TA Instruments. El rango de temperatura evaluado fue de 20 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , aplicando una rampa

de calentamiento de 10 °C/min, atmósfera de N<sub>2</sub> y flujo de gas de 100 mL/min. Adicionalmente, se calculó la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) de las muestras RMC y RMCA, para identificar fácilmente las variaciones en el peso de la muestra durante el tratamiento térmico. Mediante el software OriginPro 8.5.1. se realizó la deconvolución de la curva DTG del RMC en el rango de 200 a 900 °C, con el propósito de lograr diferenciar las curvas de pérdida de peso asociada a la quema del carbón, y a la deshidroxilación de la caolinita. La deconvolución se realizó teniendo en cuenta únicamente el modelo gaussiano, y el ajuste se determinó con los parámetros R<sup>2</sup> y Chi<sup>2</sup>.

#### 4.4.13 Área superficial específica – BET de muestras molidas

Para estudiar el efecto de la molienda sobre el área superficial específica (ASE) del RMC y ARMC, se realizó un análisis de fisisorción mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Para ello se empleó un equipo ASAP 2010, de la casa Micromeritics con dos puertos de desgasificación y uno de análisis (Figura 28). Se realizó el análisis de la estructura porosa de materiales en un rango de poros entre 1 y 100 nm, mediante la obtención de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, determinando la superficie específica BET-N<sub>2</sub>.



**Figura 28:** Analizador de ASE-BET usado en el estudio.

## 4.5 Activación térmica del residuo natural

Se ha demostrado que los factores más influyentes en la transformación térmica del caolín en un metacaolín de alta reactividad, son la temperatura y el tiempo de calcinación, incluso sobre factores como la tasa de calentamiento y el diámetro de partícula del material de partida [61]. Por consiguiente, para esta investigación se varió únicamente la temperatura de calcinación y el tiempo de permanencia en el horno, mientras que la tasa de calentamiento fue constante e igual a 10 °C/min en todos los casos, usando aire como atmósfera de combustión. Con base en los resultados de los análisis térmicos del RMC (TG y DSC), se establecieron los valores de temperatura de deshidroxilación de la caolinita a evaluar, permitiendo compararlos en el diseño de experimentos (ver sección 4.8). Las calcinaciones de los materiales de acuerdo a cada tratamiento se desarrollaron en el horno eléctrico descrito en la sección 4.4.4.

## 4.6 Activación mecánica del residuo calcinado

La muestra sometida al tratamiento térmico que generó el mejor potencial puzolánico y mejor equilibrio costo-beneficio, se molió con ayuda de mortero, hasta lograr pasar en un 100% los tamices de 45, 32 y 20 micras, garantizando el tamaño máximo. Posteriormente, el objetivo consistió en determinar el efecto de este tratamiento mecánico sobre la actividad puzolánica y las propiedades físicas.

## 4.7 Evaluación de la actividad puzolánica

### 4.7.1 Método químico acelerado por disolución saturada de cal

La actividad puzolánica del RMC y RMCA se evaluó mediante un método químico acelerado basado en el estudio de un sistema Puzolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal) [25]. Se disuelve 1 g del material a evaluar en 75 mL de una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y se determina la concentración de CaO resultante en la solución a la edad de reacción deseada (28 y 90 días, para este estudio). El ensayo se realiza a 40 °C para acelerar la cinética de reacción. Para evitar la carbonatación, además de realizar de manera rápida las titulaciones, el agua con la que se prepara la solución saturada de cal se calienta casi hasta punto de ebullición, y el frasco donde se incorpora el material a evaluar y la solución saturada, siempre está herméticamente tapado. Si el material es puzolánico, la concentración de CaO de la

solución con la muestra debe ser menor a la concentración de la solución control (17.69 mmol/L), y el valor diferencia equivale a la cal fijada por la puzolana. Este análisis se realizó a todas las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos y mecánicos.

#### **4.7.2 Resistencia a la compresión relativa**

Se evaluó la puzolanidad de manera indirecta, mediante la determinación de resistencias a la compresión relativas, a 28 y 90 días de curado. Los morteros adicionados se elaboraron con cementos sustituidos con 20% de RMC y RMCA, y los valores relativos se calcularon de acuerdo con el valor de resistencia a compresión del mortero control (100% OPC). Los morteros se prepararon y curaron bajo la norma UNE EN 196-1, que exige trabajar con una relación agua/material cementante constante e igual a 0.5, relación de arena/material cementante de 3:1, y probetas prismáticas de 4x4x16 cm.

#### **4.7.3 Ensayo de Frattini**

El ensayo de Frattini también se empleó como medición directa de la puzolanidad del RMC y RMCA. Se realizó bajo el cumplimiento de la norma UNE-EN-196-5. Las mezclas estudiadas contenían 80% de OPC y 20% de RMC o RMCA. De manera general, el método evalúa la concentración de  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{CaO}]$  en el volumen de agua que estuvo en contacto con la muestra evaluada. Las muestras se almacenan a 40 °C por 8 y 15 días, y se compara con la isoterma de solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en una solución alcalina a la misma temperatura. Se considera que existió reacción puzolánica cuando las coordenadas  $[\text{CaO}]$  y  $[\text{OH}^-]$  se encuentran por debajo de la curva de solubilidad. Si se desea profundizar en el método, por favor remitirse a la norma EN-196-5. Este análisis fue realizado sobre todas las muestras tratadas térmicamente, pero fijando el tiempo de residencia en el horno en 2h, con el objetivo de estudiar únicamente el efecto de la temperatura de calcinación sobre la puzolanidad. Igualmente, las muestras calcinadas y molidas (90, 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ ), también fueron analizadas.

#### **4.7.4 Resistividad Eléctrica**

De acuerdo con la norma UNE-83988, la resistividad eléctrica es una medida indirecta de la conectividad y tamaño de los poros en el hormigón. Estudios previos han comprobado que es posible usar medidas de resistividad eléctrica con el propósito de evaluar diferentes

propiedades físico-mecánicas en cementos y morteros [90], por lo que el propósito de este ensayo es evaluar el efecto de la adición del RMCA sobre la resistividad eléctrica del mortero, mediante el método de las cuatro puntas o de Wenner. Es conocido que los materiales cementantes suplementarios, inciden directamente sobre el refinamiento de poros, dado que reduce el volumen poros grandes como consecuencia de la formación de fases hidratadas durante la reacción puzolánica, por lo que es posible relacionar la evolución de la resistividad eléctrica de los morteros con el efecto de la actividad puzolánica del RMCA, dado que entre menor sea la conectividad de los poros, mayor será la resistividad eléctrica [91]. El método originalmente fue desarrollado para hormigón, bajo la norma UNE-83988, por lo que el procedimiento solo se toma como referencia para poderlo usar en los morteros evaluados en este estudio. Las medidas de resistividad se tomaron directamente sobre las barras de mortero de 4x4x16 cm elaboradas para el ensayo de resistencia a la compresión de acuerdo a la norma EN 196-1, usando un resistímetro o comprobador de resistividad de 23 ohm – 23 kohm.

Para evaluar el efecto de la adición del RMC, las medidas de resistividad se tomaron sobre las barras de mortero elaboradas con OPC (control) y OPC + RMC (sustitución del 20%). Por otro lado, para evaluar el efecto del porcentaje de adición del ARMC sobre la resistividad, las medidas se tomaron sobre barras de mortero elaboradas con OPC + ACRM, activado a 650 °C/2h (con 10, 20 y 30% de sustitución). Para poder calcular la resistividad eléctrica de la probeta (barra de mortero), la norma UNE-83988 exige calcular un factor de forma y aplicar la siguiente ecuación:

$$\rho_{Probeta} = \rho_W * F_f \quad (10)$$

Donde  $\rho_{Probeta}$  corresponde a la resistividad eléctrica de la barra de mortero,  $\rho_w$  es la resistividad del mortero calculado con el resistímetro, y  $F_f$  es el factor de forma que depende del tamaño de la probeta y de la distancia entre las puntas del resistímetro. El procedimiento consistió en colocar la barra de mortero sobre una superficie aislada, la barra debía estar húmeda pero no demasiado saturada, el resistímetro se posiciona sobre la barra de tal forma que sus cuatro puntas queden en contacto sobre la superficie; en cada una de las puntas del resistímetro debe colocarse una espuma humectada con agua, para garantizar el flujo de la corriente eléctrica por las terminales del equipo (Figura

29). Para cada barra se realizaron tres medidas por cada uno de los 46 días que duró el ensayo.



**Figura 29:** Resistivímetro empleado en el estudio.

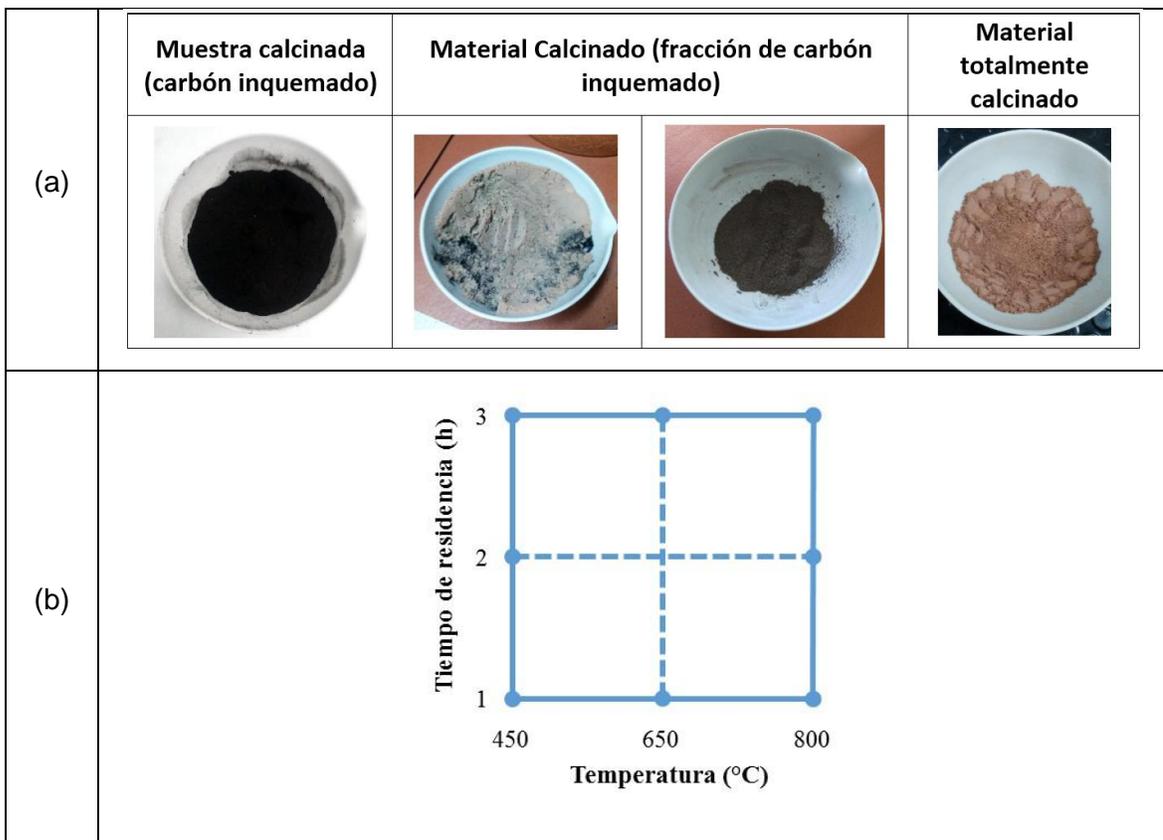
## 4.8 Diseño de experimentos planteado

Se realizó el estudio comparativo de diferentes condiciones de calcinación, mediante el empleo de un diseño factorial  $3^2$ , que contempla 2 factores, 3 niveles por cada factor y 2 repeticiones por tratamiento. Los factores a variar fueron la temperatura de calcinación ( $T_c$ ) y el tiempo de residencia en el horno ( $T_r$ ). Las variables de respuesta evaluadas fueron la fijación de cal a 28 días de reacción mediante el método químico acelerado de fijación de cal, y la resistencia a la compresión relativa a 28 días de curado, ambos procedimientos descritos en la sección 4.7. La evaluación de los 9 tratamientos resultantes permite determinar la mejor condición de activación del RMC. De acuerdo con los resultados del análisis térmico (Figura 46 y 54), se seleccionó un valor de temperatura baja de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se inicia el proceso de deshidroxilación, una temperatura promedio de los valores óptimos reportada por otros autores [32]-[71], de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , y una temperatura alta de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , que garantiza una deshidroxilación completa, pero sin que llegue a formarse fases espinela o mullita. Los tiempos de residencia en el horno evaluados fueron 1, 2 y 3 h. Para garantizar una combustión completa del carbón, se realizaron varias pruebas variando el ancho de capa, cantidad de material y recipiente contenedor, hasta obtener la condición de quema adecuada (ver figura 30a); mediante inspección visual y análisis térmicos. La mejor condición de quema se realizó con 5 mm aproximadamente de capa, 30 g/muestra

calcinada y crisol de porcelana refractaria cóncavo de 30 cm de diámetro. Por otro lado, en la Figura 30b se muestra el diseño esquemático del experimento. El modelo de este diseño considera el efecto individual de cada factor y la interacción entre ambos, de esta forma:

$$Y_{ijk} = \mu + \gamma_i + \delta_j + (\gamma\delta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde Y = variable de respuesta, i = temperatura (450, 650 y 800 °C), j = tiempo de residencia (1, 2, 3 h), k=2 (número de repeticiones),  $\gamma_i$  es el efecto de Tc en su nivel i,  $\delta_j$  es el efecto de Tr en su nivel j,  $(\gamma\delta)_{ij}$  representa el efecto de la interacción de los dos factores en los niveles ij.



**Figura 30:** (a) Grado de calcinación de la muestra de RMC según condiciones de quema inicial. (b) Representación gráfica del diseño de experimentos factorial  $3^2$ .

## **4.9 Determinación de propiedades físico-mecánicas en morteros**

### **4.9.1 Resistencia a la compresión**

Al igual que se mencionó en la metodología realizada para la determinación de la resistencia relativa a la compresión, los morteros se prepararon y curaron bajo la norma UNE EN 196-1, que exige trabajar con una relación agua/material cementante constante e igual a 0.5, relación de arena/material cementante de 3:1, y probetas prismáticas de 4x4x16 cm. En esta sección, en lugar de reportar los datos relativos como indicador indirecto de puzolanidad, se reportan los datos absolutos de la resistencia a la compresión a 28 y 90 días de curado. Se reporta la resistencia a la compresión de morteros sustituidos con 20% de adición del RMCA sometido a cada uno de los 9 tratamientos planteado en el diseño de experimentos. Finalmente, se realizaron morteros de cemento con 10, 20 y 30% de sustitución para determinar el porcentaje de adición más adecuado conforme a su comportamiento mecánico.

### **4.9.2 Determinación de la consistencia**

Mediante la aplicación de la norma UNE 83 811:1992, para determinación de la consistencia de morteros en mesa de sacudidas, se encontró el escurrimiento asociado a cada uno de los morteros elaborados con OPC y 20% de RMC o RMCA, esta misma mezcla de mortero fue la empleada para determinación de resistencias a la compresión. Adicionalmente, se evaluó el efecto del porcentaje de adición (10, 20 y 30%) de la muestra con el mejor tratamiento térmico, así como de las muestras sometidas al tratamiento térmico y luego mecánico (90, 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ ).

### **4.9.3 Colorimetría**

Con el propósito de estudiar el efecto estético que podría generar la adición del RMC y RMCA sobre el color final del mortero, se realizaron medidas de coordenadas colorimétricas tomando como referencia la norma UNE 80117, usada para determinación del color en cemento y clinker blancos. La medición se realizó con ayuda de un espectrofotómetro portátil marca Minolta CM-2500d, con procesador de datos. Las medidas se realizaron en el rango de longitud de onda del espectro visible (780-380 nm).

El equipo mide la reflectancia, donde para un observador, un valor de reflectancia igual a cero indicaría un negro perfecto, y por su parte un valor de 100, indicaría un blanco perfecto. Para medir el color se implementó la metodología CIE  $L^*a^*b$  definida por la Comisión internacional del color (CIE, por sus siglas en francés *Commission Internationale de l'Éclairage*), donde “L” corresponde a la luminosidad, y “a\*” (medida del contenido de rojo o verde) y “b\*” (medida del contenido de amarillo o azul), ambas indican las coordenadas cromáticas para un valor de luminosidad dado.

Las medidas de color fueron tomadas sobre barras de mortero luego de una edad de curado de curado de 28 días, y secadas al aire libre para simular las condiciones que tendrían en un ambiente real de mampostería. Se estudió el efecto de la adición de muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos propuestos en este estudio, así como morteros con 10, 20 y 30% de adición del RMCA activado a 650 °C/2h.

#### **4.10 Determinación de propiedades físico-mecánicas en pastas**

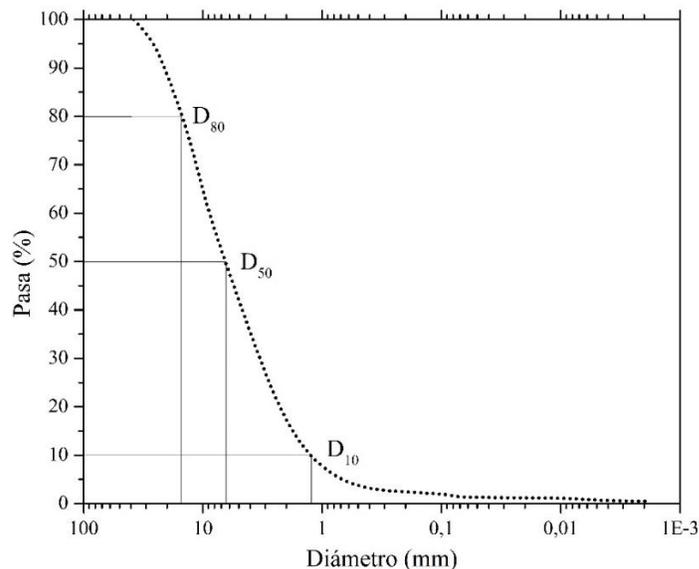
Los estudios de expansión (mediante agujas de Lechatelier), demanda de agua y tiempo de fraguado se realizaron con base a los lineamientos descritos en la norma europea UNE EN 196-3, y se desarrollaron sobre pastas elaboradas con OPC, OPC+RMC (20%) y OPC+RMCA-650 °C/2h (20%). Adicionalmente, para evaluar el efecto del porcentaje de adición sobre estas propiedades mecánicas, también se realizaron medidas de expansión, demanda de agua y fraguado sobre pastas elaborados con OPC y RMCA (activado a 650 °C/2h), con 10, 20 y 30 % de adición.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización de los materiales de partida

#### 5.1.1 Distribución granulométrica del RMC y OPC

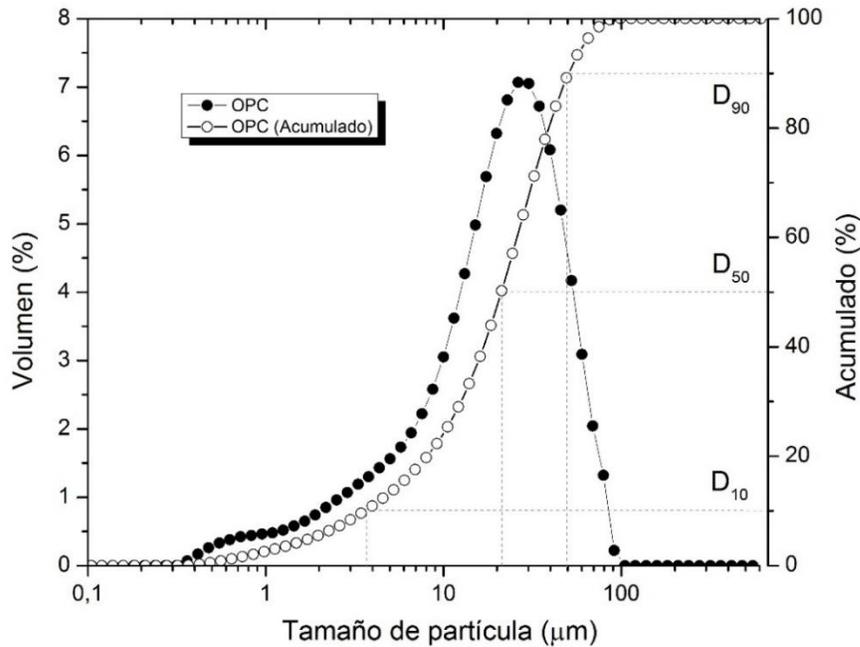
Con base en los resultados del ensayo de granulometría por hidrómetro y tamizado (ASTM D422-63), se presenta en la Figura 31 la distribución granulométrica del RMC en su estado natural. Se observó que la muestra originalmente presenta un tamaño máximo cercano a los 40 mm, un  $D_{80}$  y  $D_{50}$ , cercanos a 15 y 6 mm, respectivamente.



**Figura 31:** Distribución granulométrica del RMC en su estado natural.

Adicionalmente, solo un 10% de los tamaños de partícula presentes en la muestra natural, fueron inferiores a 1 mm, y dado que las arcillas presentan tamaños de partículas inferiores a  $2 \mu\text{m}$  [92], es posible que parte la fracción arcillosa del residuo pueda encontrarse mayoritariamente en este rango granulométrico; sin embargo, la arcilla también puede

estar aglomerada en fragmentos grandes de arcillolita. Por su parte, la distribución granulométrica del OPC obtenida por granulometría láser se presenta en la Figura 32, se observa que presenta una distribución unimodal con moda cercana a 27.78  $\mu\text{m}$ , donde los valores de  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{10}$  de este cemento fueron 49.98, 21.44 y 3.74  $\mu\text{m}$ .



**Figura 32:** Distribución granulométrica del cemento patrón (OPC)

### 5.1.2 Composición química del RMC y OPC (FRX)

La composición química del residuo en su estado natural RMC, así como la composición del OPC, se presentan en la Tabla 10. Se observa que el RMC está compuesto mayoritariamente por  $\text{SiO}_2$  (33.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.54%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3.49%), con un contenido significativo de  $\text{SO}_3$  (4.47%) y una elevada pérdida por calcinación del 40.82%, debido a la descomposición de la materia orgánica presente en la muestra, evaporación del agua libre, fenómenos de deshidroxilación y descomposición del carbón. Por su parte, el OPC está compuesto principalmente por  $\text{CaO}$  (62.05%),  $\text{SiO}_2$  (18,71%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4.29%),  $\text{SO}_3$  (3.23%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2.53%) y un LOI de 3.06%; indicando que éste es un cemento con muy bajo nivel de adición mineral.

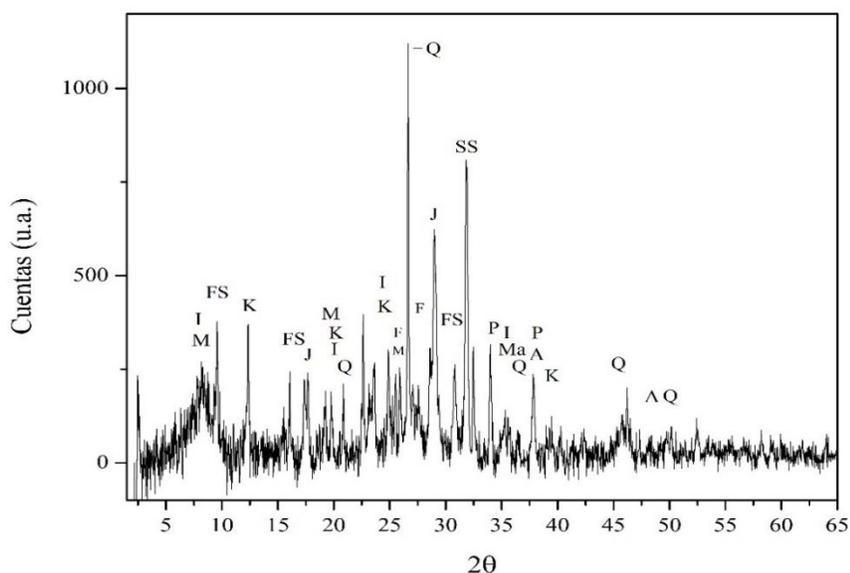
**Tabla 10:** Composición química por FRX del RMC y del OPC.

Elemento	RMC (%)	OPC (%)
$\text{SiO}_2$	33.99	18.71
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.54	4.29

SO <sub>3</sub>	4.97	3.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.49	2.53
K <sub>2</sub> O	1.19	0.73
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.23
MgO	0.51	1.95
CaO	0.34	62.05
Na <sub>2</sub> O	0.25	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.15
Cl	0.06	0.04
MnO	0.02	0.09
ZnO	0.01	0.04
LOI	40.82	3.06

### 5.1.3 Estudio de la fracción arcillosa del RMC – Muestra orientada

Con el propósito de realizar un sondeo preliminar del potencial de minerales arcillosos presentes en el RMC, se realizó un análisis cualitativo de la fracción arcillosa extraída mediante el método del hidrómetro descrito en la norma ASTM D422-63, el patrón de difracción se presenta en la Figura 33.



**Figura 33:** Patrón DRX de la fracción arcillosa del RMC. I: illita, M: mica; FS: hexametafostato de disodio, SS: sulfato de disodio (IV), K: caolinita, J: Jarosita, Q: cuarzo, F: feldespato, P: pirita, A: anatasa, Ma: magnetita.

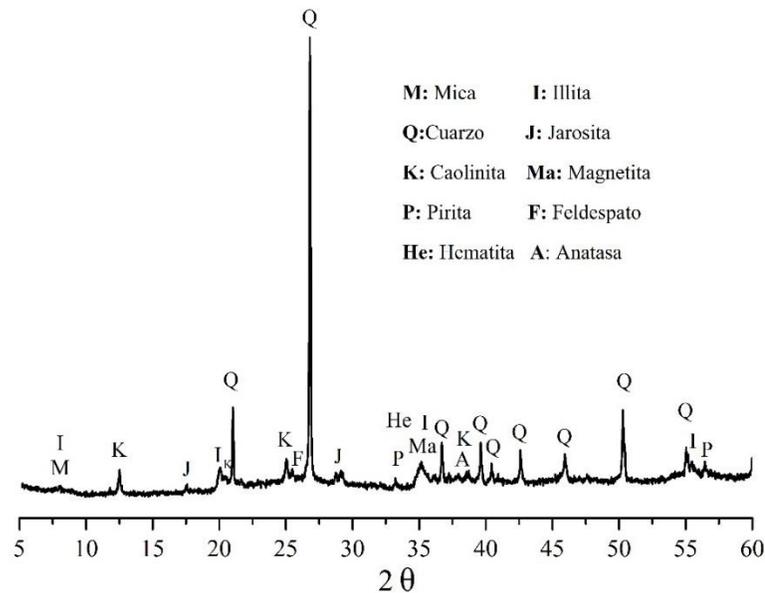
Se encontró que efectivamente existen minerales arcillosos potencialmente activables, como es el caso de la caolinita y la illita. Adicionalmente, se encontraron algunos picos asociados a estados cristalinos del compuesto químico hexametafostato de sodio (FS y

SS), ya que la norma ASTM D422-63 exige utilizarlo como defloculante con el propósito de lograr la separación completa de las partículas. La composición cualitativa y cuantitativa de las demás fases presentes en el RMC se detalla en secciones posteriores.

### 5.1.4 Identificación cualitativa de fases mineralógicas del RMC mediante DRX

Así como se realizó un análisis de DRX preliminar para sondear los minerales arcillosos (muestra orientada), también se realizó un análisis cualitativo básico sobre la muestra bruta del RMC (Figura 34), antes de realizar una cuantificación por el método Rietveld; esto con el propósito de poder verificar la distribución de picos y seleccionar el patrón interno adecuado para el refinamiento, de tal forma que no presentara solapes en las fases principales de estudio.

**Figura 34:** Patrón DRX para determinación cualitativa de las fases mineralógicas del RMC.

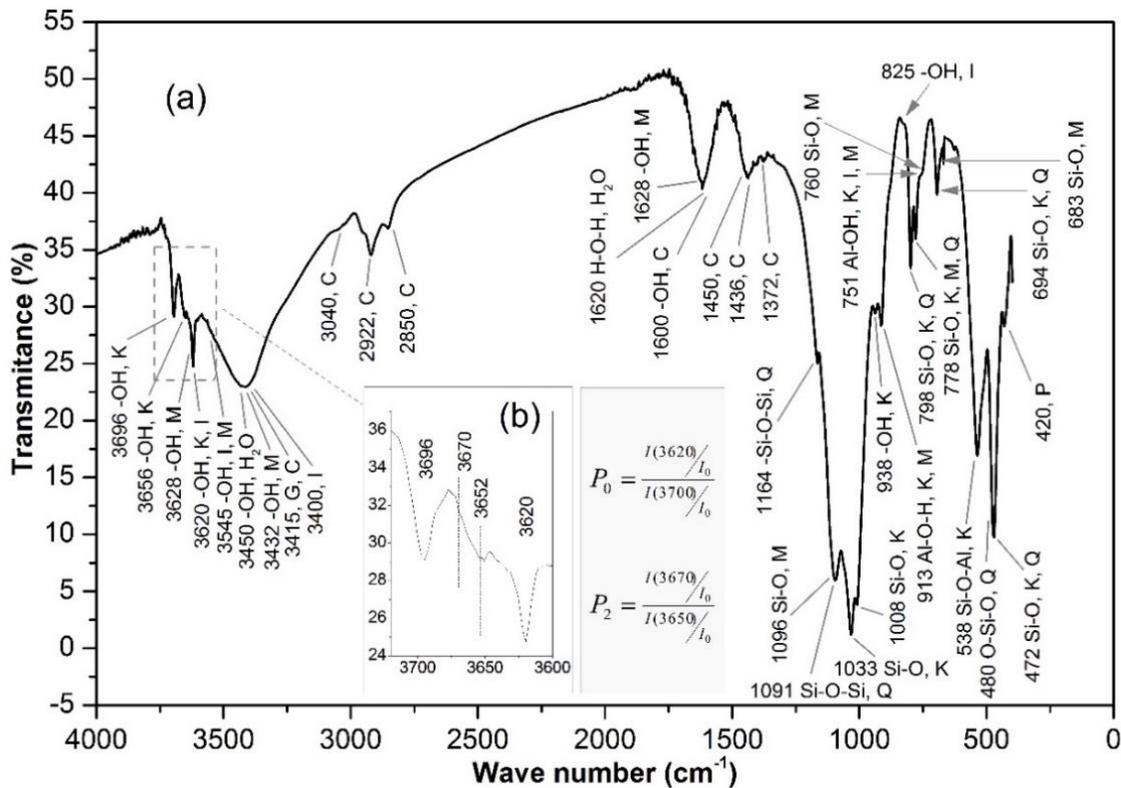


A manera cualitativa, se encontró presencia de Mica, illita, caolinita, jarosita, cuarzo y feldespato. Minerales típicos asociados a la estratigrafía de los mantos de carbón y que han sido reportados por otros autores en estudios previos [93]. Con base en el análisis de este patrón de DRX, se decidió seleccionar rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) como patrón interno para realizar el refinamiento, dado que aunque se presenta algunos solapes con cuarzo, no se solapa con las fases arcillosas que se desean estudiar. Un análisis más profundo y detallado del

soporte científico de las fases detectadas mediante la técnica DRX, se presenta en la sección 5.1.7 “Cuantificación de fases mineralógicas mediante el método Rietveld”.

### 5.1.5 Identificación cualitativa de fases mineralógicas del RMC mediante FTIR

De manera complementaria, el espectro FTIR del RMC confirma la presencia de las fases minerales determinadas mediante difracción de rayos-X (Figura 35a). La presencia de caolinita, se evidencia por las bandas características asociadas a las vibraciones de los hidroxilos de la superficie interna y a las frecuencias de estiramiento de O-H ( $3696$  y  $3656$   $\text{cm}^{-1}$ ), al modo vibracional de los grupos hidroxilos internos ( $3620$   $\text{cm}^{-1}$ ), además por bandas de vibración de O-H ubicadas en  $938$ ,  $913$  (también son asociadas a la mica, pero en menor proporción) y  $751$   $\text{cm}^{-1}$  debido a modos de deformación de hidroxilos internos y de superficie interna [64], [94], [95].



**Figura 35:** Espectro FTIR para la muestra RMC (a) y bandas analizadas para el cálculo del índice de orden estructural  $P_0$  y  $P_2$  (b). Caolinita (K), Grafito (G), Illita (I), Mica (M), Cuarzo (Q), Pirita (P).

También se identificó el modo de deformación Si-O-Al<sup>IV</sup> con banda en 538 cm<sup>-1</sup> [74]. Los grupos SiO<sub>4</sub> asociados a la caolinita se evidencian por vibraciones de Si-O en sitios tetraedrales (T-O) en las bandas de frecuencia 1033 y 1008 cm<sup>-1</sup> [64]. La presencia de bandas de vibración O-H en 3620, 3545 y 3400 cm<sup>-1</sup>, así como el doblete en 825 y 751 cm<sup>-1</sup>, confirman la presencia de illita [94], [50]. Los minerales asociados al grupo de la mica, tienen bandas que se superponen con bandas correspondientes a la caolinita y el agua, en 3628 y 3545 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, y una banda asociada a vibraciones de O-H correspondiente a agua no combinada químicamente en 3423 cm<sup>-1</sup> [28]. Adicionalmente, en 3432 cm<sup>-1</sup> se presentan bandas de vibración en la región de estiramiento del OH asociadas a la mayoría de las micas [32]. También se asocian a la mica bandas de frecuencias de O-H estructural en 1628 cm<sup>-1</sup> y bandas correspondientes a vibraciones Si-O presentes en 1096, 760, 778, 683 y 472 cm<sup>-1</sup>, siendo frecuencias con alto grado de variabilidad debido a sustituciones de Al por Si, atribuido a las micas [96].

Investigaciones previas [97] han demostrado que los tectosilicatos tienen un conjunto de bandas de vibración por estiramientos del enlace Si-O-Si entre 950 y 1200 cm<sup>-1</sup>, en este caso en 1091 y 1164 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a sitios tetraedrales (SiO<sub>4</sub>) [98], y vibraciones de flexión del enlace O-Si-O entre 400 y 550 cm<sup>-1</sup> (480 cm<sup>-1</sup>). Adicionalmente, el cuarzo se evidenció por vibraciones del enlace Si-O en el rango de baja frecuencia, específicamente en las bandas 798, 778, 694, 683 y 472 cm<sup>-1</sup> [32].

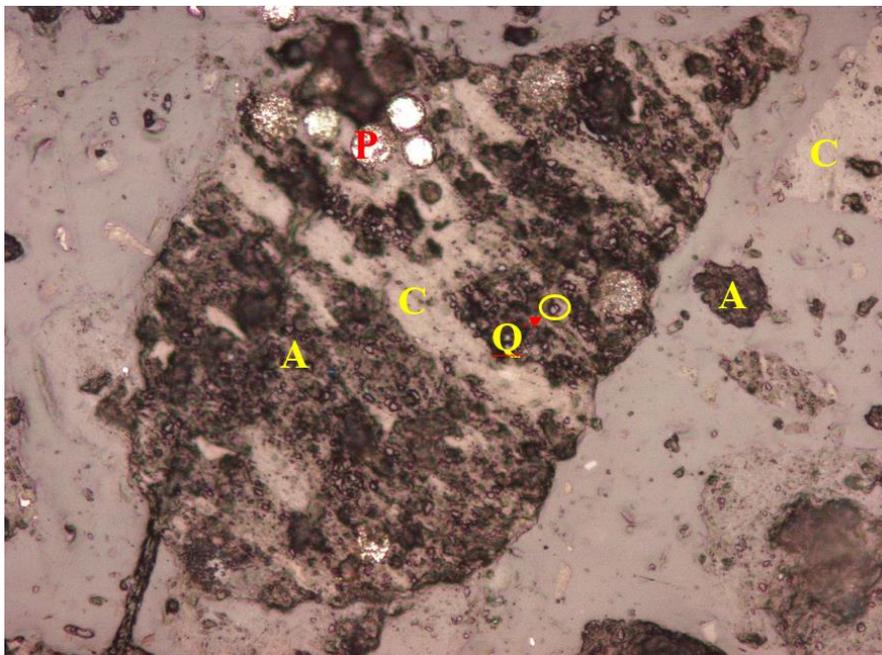
Por otro lado, se presenta bandas de alta intensidad localizadas en 3450 cm<sup>-1</sup> asociada con grupos O-H estructurales, y en 1620 cm<sup>-1</sup> asociada a la vibración de deformación del grupo H-O-H, asignada a agua coordinada y absorbida [99], [100]. Como se observa, en la región comprendida entre 3400 y 3600 cm<sup>-1</sup>, se presentó un solape de bandas principales asociadas a la caolinita, mica, illita y agua estructural.

Una banda débil en 420 cm<sup>-1</sup>, se asoció a la presencia de pirita (P, FeS<sub>2</sub>) en la muestra [101]. Posiblemente exista presencia de grafito debido a la banda en 3415 cm<sup>-1</sup> [50]. El contenido de carbón inquemado en la muestra se comprueba por la banda ancha entre 3800 y 3200 cm<sup>-1</sup> asociada a grupos N-H y O-H (solapada con bandas de la caolinita y mica), una banda ancha y débil en 3040 cm<sup>-1</sup> atribuida a hidrógeno aromático, el doblete de bandas en 2922 y 2850 cm<sup>-1</sup> correspondiente a grupos alicíclicos y alifáticos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> y CH (principalmente CH<sub>2</sub>), una banda en 1600 cm<sup>-1</sup> asociada a vibraciones de estiramiento de grupos aromáticos C=C, vinílicos C=C y posiblemente a otros grupos funcionales que

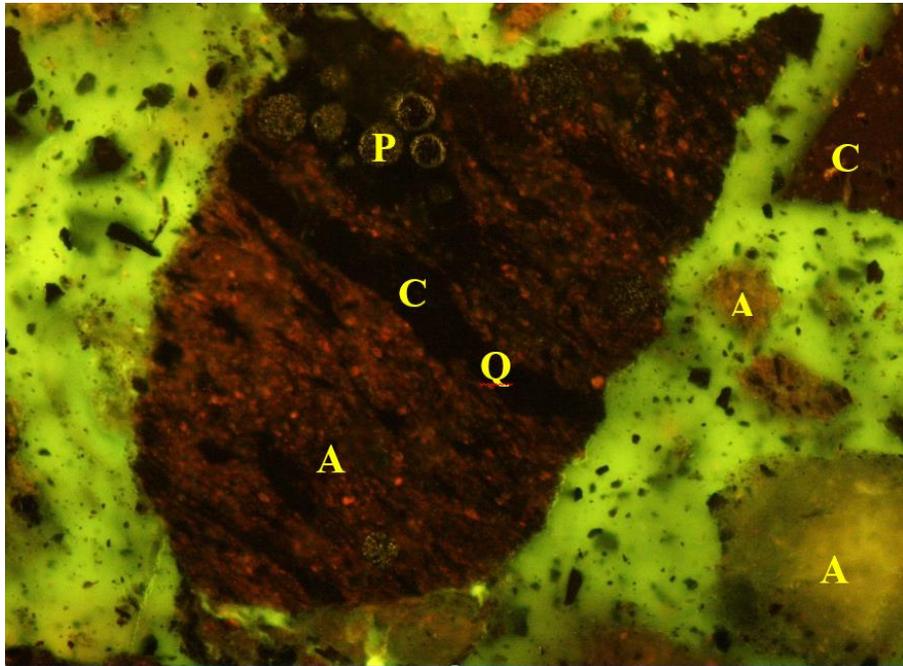
incluyen oxígeno (fenoles, alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos o carbonilos), una banda cercana a  $1450\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibraciones de flexión de  $-\text{CH}$ , una banda fuerte en  $1436\text{ cm}^{-1}$  generalmente debida a deformaciones asimétricas de  $\text{CH}_3$  y grupos  $\text{CH}_2$  en puentes (aunque también se puede deber a enlaces aromáticos  $\text{C}=\text{C}$  y grupos  $\text{O}-\text{H}$ ) y una banda en  $1372\text{ cm}^{-1}$  debida principalmente a deformaciones simétricas de  $\text{CH}_3$  [102], [103].

### 5.1.6 Identificación cualitativa de fases mineralógicas mediante análisis petrográfico por microscopía óptica y SEM

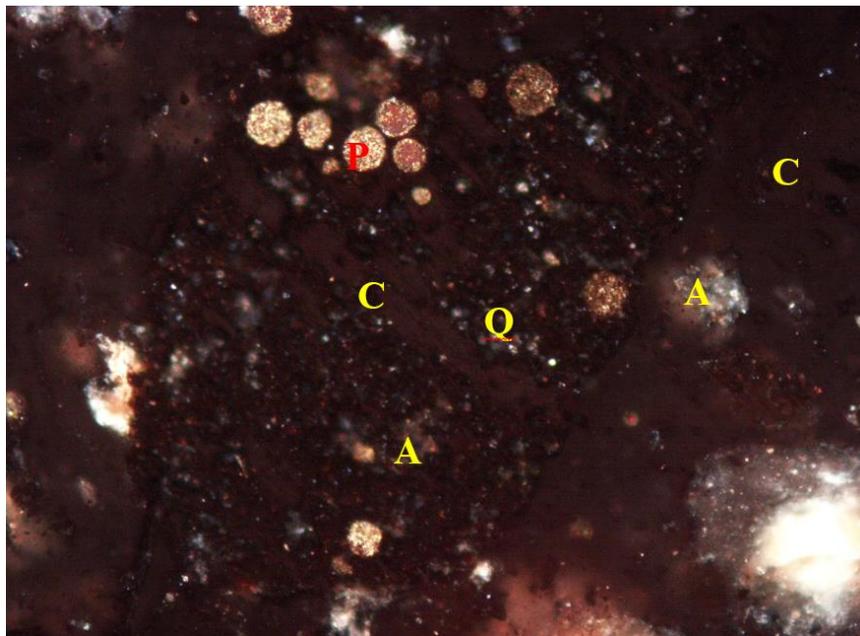
El estudio petrográfico de la muestra mediante uso del microscopio óptico fue principalmente útil para realizar una aproximación al contenido real de carbón y adicionalmente, junto con el análisis de SEM y el microanálisis por EDS, se terminó de confirmar la identificación de las fases mineralógicas detectadas previamente por otras técnicas. La petrografía se realizó analizando fotografías tomadas usando nícoles paralelos, fluorescencia y nícoles cruzados, con el propósito de lograr identificar mediante evidencias ópticas la materia mineral y el carbón. Las fotografías del RMC se presentan en las Figuras 36, 37 y 38, respectivamente.



**Figura 36:** Identificación por petrografía del RMC – Fotografía en nícoles paralelos 20x. Tiempo de exposición 1/25 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).



**Figura 37:** Identificación por petrografía del RMC – Fotografía fluorescencia 20x. Tiempo de exposición 1 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).



**Figura 38:** Identificación por petrografía del RMC – Foto en nicols cruzados 20x. Tiempo de exposición 1/2 s. Se muestra grano de Carbón (C) con inclusiones de Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).

Fue posible identificar granos de pirita debido a que presenta alta reflexión de la luz (brillo) tanto con y sin polarizador. El cuarzo, bajo nícoles paralelos tiende a tener una coloración de color blanco, sin embargo es muy difícil de apreciar de esta manera; sin embargo, se confirma puesto que al cruzar nícoles, estos granos incrementan su brillo y resaltan más que sin el polarizador. Los filosilicatos, en este caso arcilla y mica, se identificó debido a que bajo nícoles paralelos, se observa presencia de granos de tonalidades oscuras, distribuidos sobre toda la muestra, y al cruzar los nícoles cambian a tonalidades amarillosas, relieve alto y puntos blancos en medio de los granos. Por otro lado, observando la muestra bajo nícoles paralelos, el carbón se reconoce por matices grises o blancos, superficies definidas, bordes regulares y alto relieve, y se confirma mediante las fotografías tomadas con nícoles cruzados, puesto que los granos cambian a tonalidad oscura (tendencia a un negro o marrón oscuro) y con fluorescencia, los granos adquieren tonos de color pardo o rojizo. Bajo nícoles paralelos, se logró identificar algunos macerales asociados principalmente a vitrinita y Liptinita, evidenciada por curvas irregulares de coloración oscura, con tonos rojizos, y que son típicas en carbones de rango bituminoso.

Debido a que las muestras estaban en polvo y presentan una granulometría muy fina, no fue posible elaborar una sección delgada, lo que impidió poder analizar la muestra mediante luz transmitida. Al faltar este análisis, se complica la identificación precisa de las fases minerales, por lo que la cuantificación se realizó únicamente diferenciando la fase carbonosa (carbón) de la fase mineral, con el propósito de no entrar en grandes imprecisiones. Para ello, se analizaron 31 campos visuales que cubrieron toda la superficie de la sección pulida, cuantificando la fase carbonosa y la fase mineral. Los resultados del análisis de imagen se presentan en la Tabla 11.

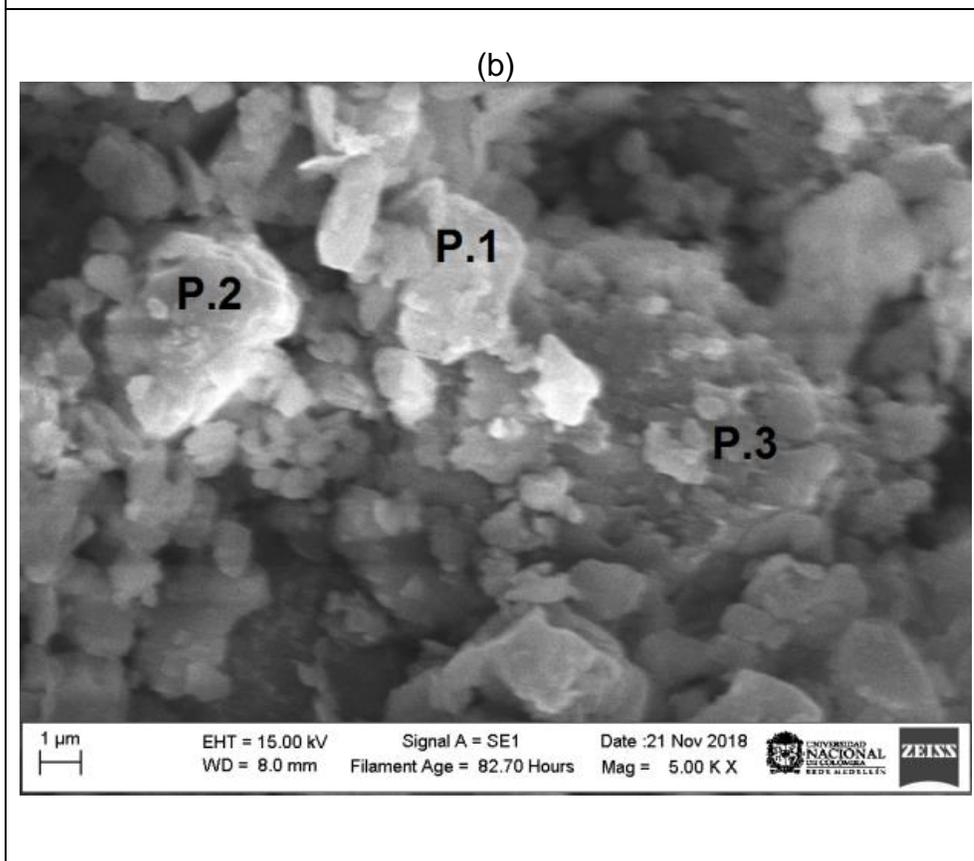
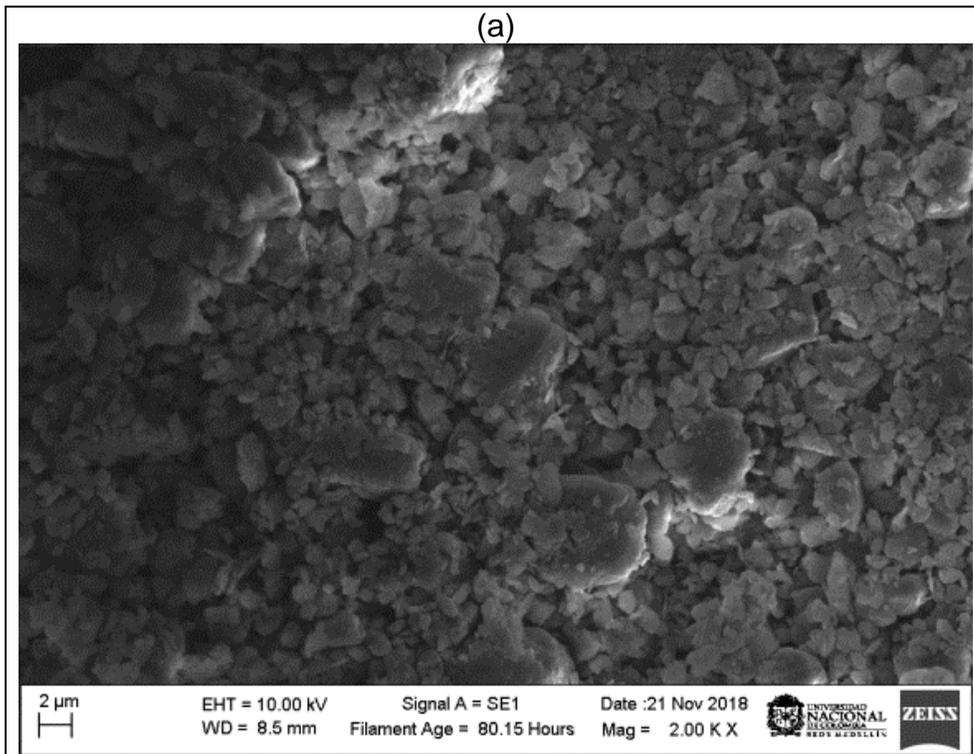
**Tabla 11:** Cuantificación de fase carbonosa y mineral mediante petrografía.

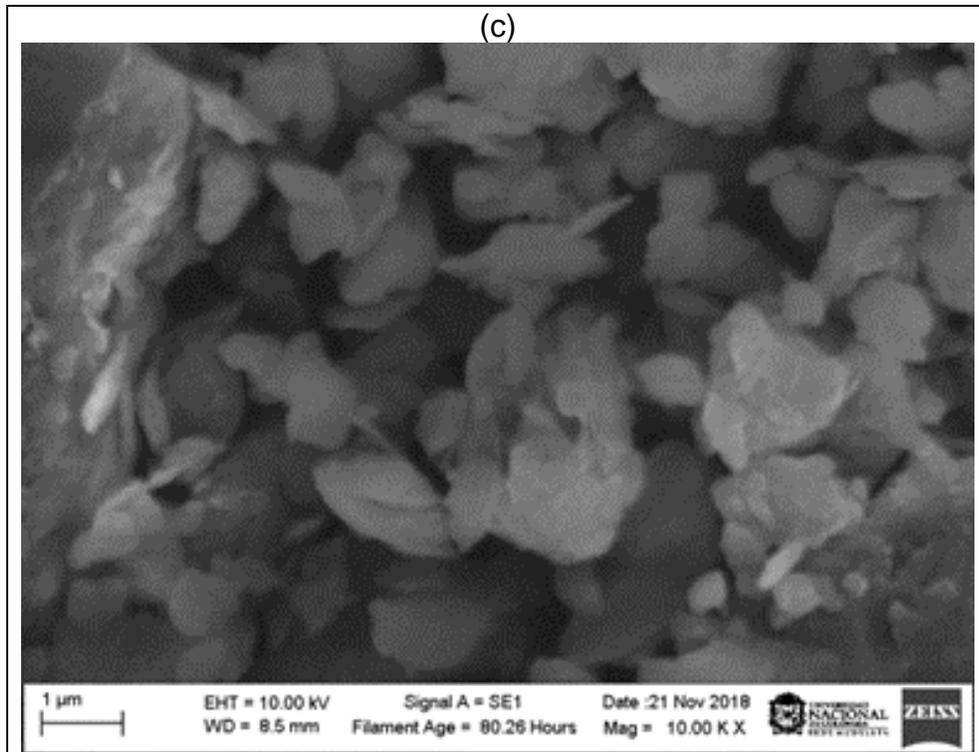
Fotografía	Materia carbonosa (%)	Materia mineral (%)
1	96	4
2	23	77
3	22	78
4	13	87
5	72	28
6	86	14
7	5	95

8	13	87
9	57	43
10	93	7
11	32	68
12	0	100
13	3	97
14	86	14
15	10	90
16	88	12
17	11	89
18	0	100
19	11	89
20	36	64
21	46	54
22	21	79
23	86	14
24	44	56
25	97	3
26	17	83
27	4	96
28	6	94
29	63	37
30	29	71
31	92	8
<b>Promedio</b>	<b>41</b>	<b>59</b>

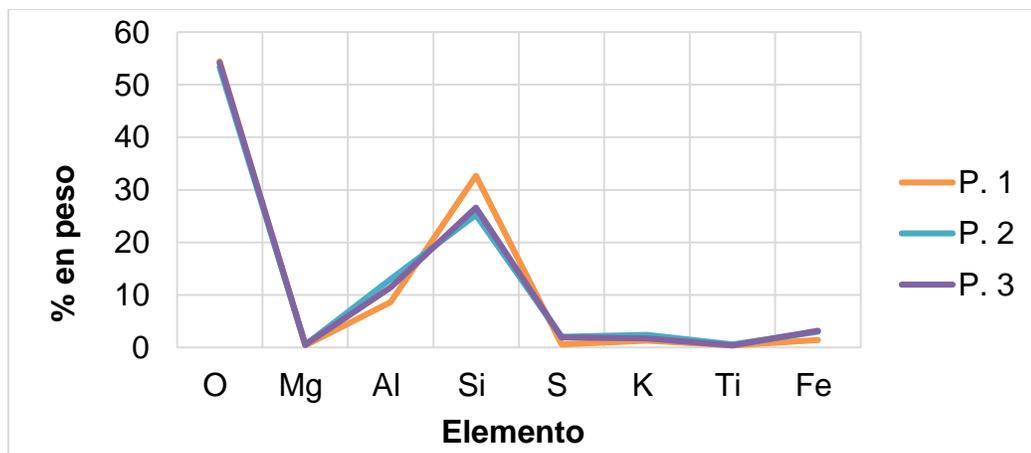
Como se observa, el resultado de esta cuantificación indicó, que de acuerdo a esta técnica, el residuo está compuesto aproximadamente de 40% de carbón y 60 % de materia mineral. En las posteriores técnicas de caracterización en las que se desarrolló cuantificación, se obtienen resultados coherentes con los obtenidos mediante esta técnica.

Por otra parte, se empleó la técnica de microscopía electrónica SEM para identificar morfológica y químicamente la caolinita en el RMC en su estado natural sin calcinar. Las fotografías con una magnificación de 2K, 5K y 10K se presentan en la Figura 39; por su parte, la composición química promedio de diferentes granos de caolinita, obtenida por EDS en diferentes puntos del mismo campo visual, se presenta en la Figura 40.





**Figura 39:** Micrografía de SEM del RMC sin calcinar. Magnificación 2K (a), 5K (b) y 10K (c). La Figura 39b (magnificación 5K), muestra los puntos sobre los que se realizó el microanálisis químico por EDS.

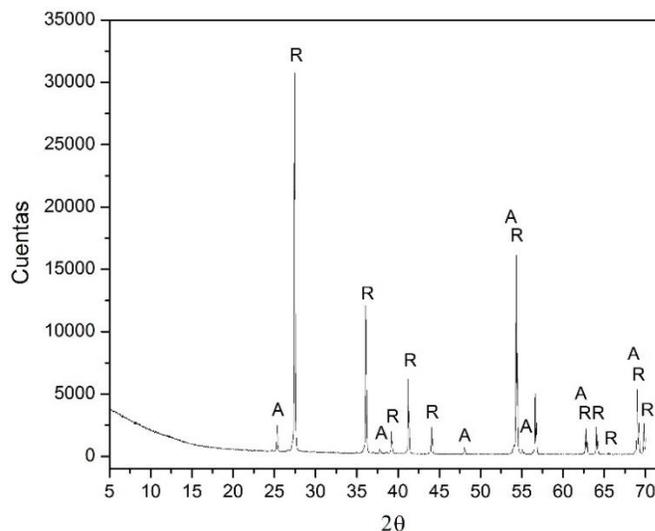


**Figura 40:** Composición química por EDS de tres granos de caolinita del RMC sin calcinar. Magnificación 5K. Los puntos P.1, P.2 y P.3 corresponden a los puntos marcados en la Figura 39b, correspondiente al RMC sin calcinar con magnificación de 5K.

Las micrografías de SEM se presentan con fines cualitativos, para mostrar la morfología general de la muestra. Se observa una textura en forma de hojuelas, de diferentes tamaños y bordes irregulares. Algunas formas multilaminares, en forma de hojas, con apariencia de filosilicatos, fueron analizadas mediante EDS, resultando una proporción elemental similar a la de la caolinita, compuestas mayoritariamente por Oxígeno (O), Silicio (Si) y aluminio (Al), respectivamente. En conclusión mediante la petrografía, imágenes de SEM y demás técnicas presentadas anteriormente, se presenta un soporte científico consistente para realizar un consolidado de las fases mineralógicas que contiene el RMC, y así fue posible continuar con el refinamiento Rietveld para su respectiva cuantificación.

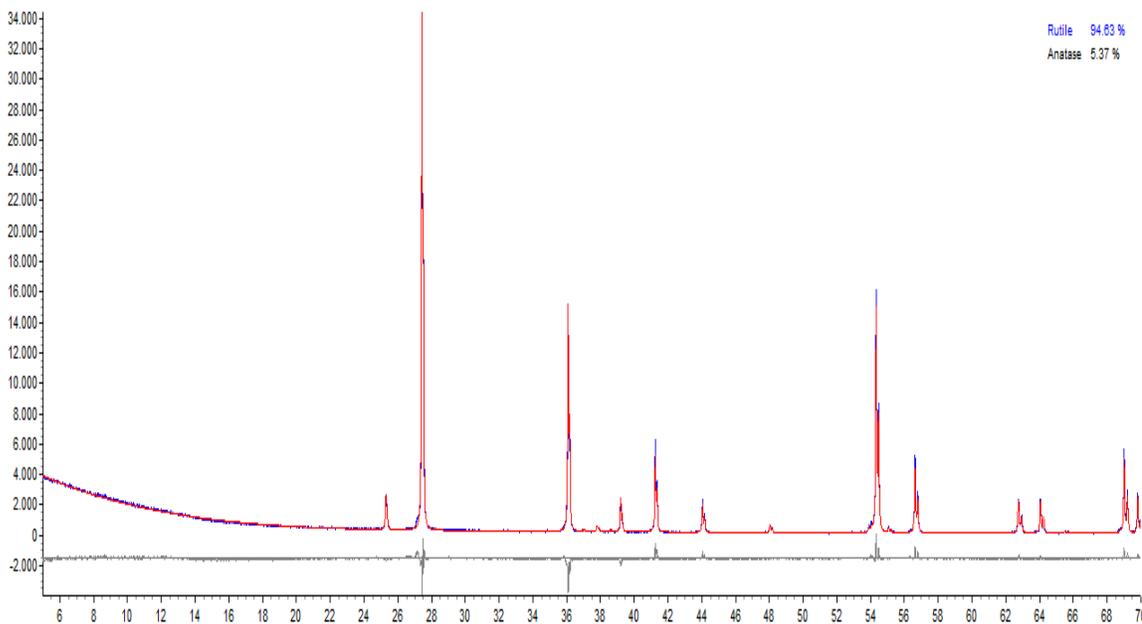
### 5.1.7 Cuantificación de fases mineralógicas mediante el método Rietveld

Como se mencionó anteriormente, la determinación cuantitativa de la composición mineralógica del RMC se realizó mediante refinamiento por el método de Rietveld de muestras en polvo y teniendo en cuenta las fases previamente identificadas. Previo al refinamiento del RMC, fue necesario caracterizar adecuadamente el patrón interno (rutilo,  $\text{TiO}_2$ ), con el propósito de confirmar su pureza y tener en cuenta las fases presentes en este antes de cuantificar las fases del RMC. El patrón de DRX del rutilo se presenta en la Figura 41.



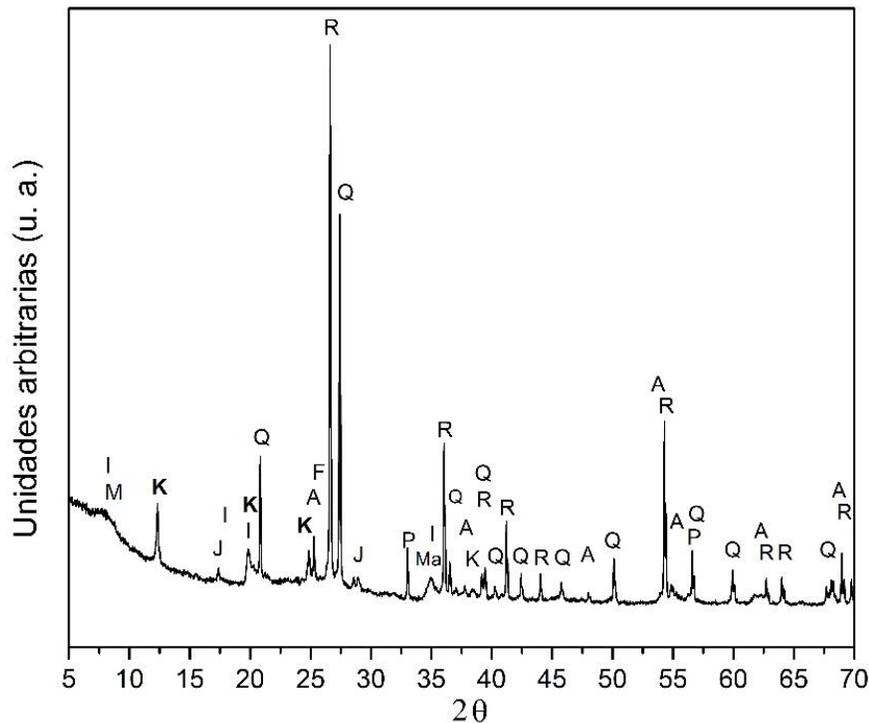
**Figura 41:** Patrón DRX del patrón interno (rutilo) usado para la cuantificación de fases mediante el método de Rietveld. R: rutilo, A: anatasa.

Con ayuda del software TOPAS se realizó una identificación y cuantificación de las fases del rutilo, encontrando que contiene 94.63% de rutilo, y un contenido menor del polimorfo anatasa del 5.37%. Como ejemplo, se presenta la curva de ajuste de la cuantificación del rutilo (Figura 42), generando un Rwp de 7.815. De igual manera, el refinamiento de las demás muestras de RMC, OPC, y muestras calcinadas, se desarrollaron hasta obtener curvas de ajuste muy aproximadas ( $R_{wp} < 10$ ).



**Figura 42:** Ejemplo de curva de ajuste obtenido con TOPAS. Cuantificación de fases del estándar interno. Línea roja: curva calculada; Línea azul: curva experimental; Curva gris: residual.

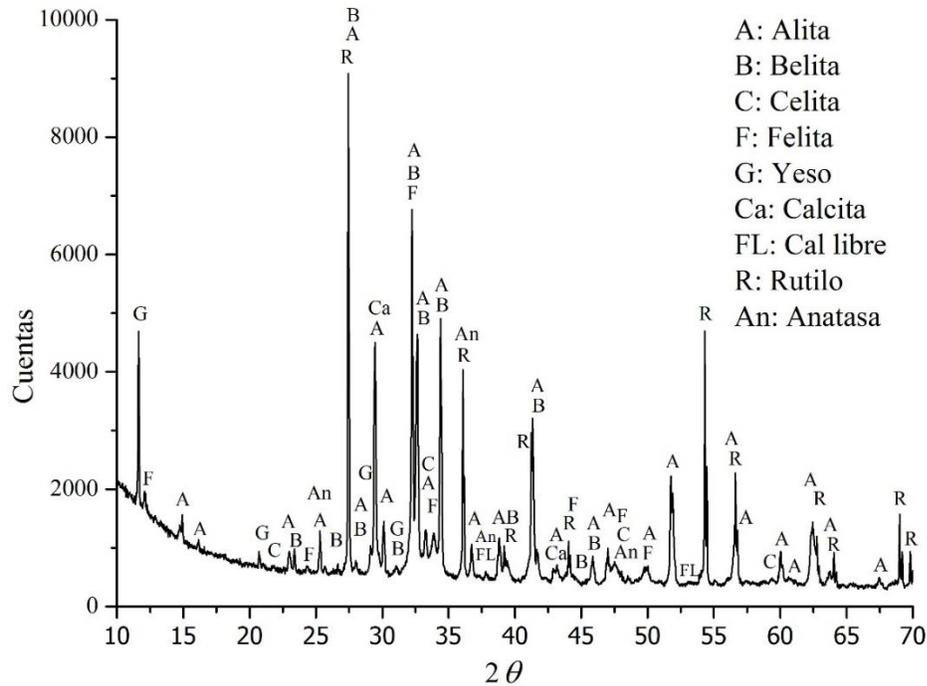
Ahora, analizando el patrón de DRX del RMC (Figura 43), que incluye picos asociados al patrón interno, se encontró presencia mayoritaria de cuarzo (29.60%) y mica (15.50%), así como de los minerales arcillosos caolinita (14.00%) e illita (6.51%). También fueron encontrados compuestos minoritarios como jarosita, piritita y hematita, resultando coherente con el contenido de  $SO_3$  obtenido mediante FRX. Otros minerales encontrados fueron feldespato y anatasa, que son minerales típicos asociados a los mantos de carbón [93]. Debido a que el carbón es sometido a procesos de separación gravimétrica y de flotación, se detectó presencia de magnetita (muy utilizado para densificar el medio acuoso).



**Figura 43:** Patrón DRX para refinamiento Rietveld del RMC. Anatasa (A), Feldespato (F), Illita (I), Jarosita (J), Caolinita (K), Magnetita (Ma), Mica (M), Pirita (P), Cuarzo (Q), Rutilo (R).

Se encontró un contenido considerable de material amorfo en el RMC, posiblemente sea consecuencia del carbón presente en la muestra, ya que estudios previos de análisis por DRX de carbones han mostrado que muestras desmineralizadas de carbón exhiben alta intensidad en el ruido de fondo, indicando que el carbón contiene una proporción elevada de materiales desordenados en forma de carbón amorfo [103], [104]. Por consiguiente, el contenido total de material amorfo calculado mediante el refinamiento Rietveld, no corresponde únicamente a la sílice y alúmina amorfa generada por el tratamiento térmico de minerales arcillosos (cuyos resultados se presentan posteriormente), sino también por la presencia de carbón inquemado y cenizas que afectan el patrón DRX. Por otro lado, los resultados mostraron que el OPC está compuesto principalmente por alita (68.71%) y belita (5.68%), con un bajo contenido de calcita (1.88%), corroborando que es un cemento tipo I sin adiciones mayoritarias (< 6%); el difractograma del cemento patrón se presenta en la Figura 44, incluye picos del estándar interno rutilo. En la Tabla 12, se presenta la composición completa del RMC y del OPC calculada por Rietveld, incluyendo una

comparación con los resultados de las fases del OPC calculados mediante las ecuaciones de Bogue.



**Figura 44:** Patrón DRX del cemento patrón usado en el estudio.

**Tabla 12:** Composición mineralógica del RMC y del OPC.

Fase Cristalina	RMC	OPC - DRX	OPC - Bogue
Quarzo	29.60	-	-
Mica	15.50	-	-
Caolinita	14.00	-	-
Illita	6.51	-	-
Jarosita	3.40	-	-
Pirita	1.70	-	-
Magnetita	1.33	-	-
Hematita	0.89	-	-
Anatasa	0.80	-	-
Feldespato	0.57	-	-
Alite	-	68.71	68.8
Belite	-	5.68	1.8
Gypsum	-	2.44	-
Felite	-	2.39	7.7
Calcite	-	1.88	-
Celite	-	1.37	7.1
Amorfo	25.70	17.53	-
<i>Rwp:</i>	<i>6.509</i>	<i>7.5</i>	-

### 5.1.8 Grado de orden-desorden estructural de la caolinita

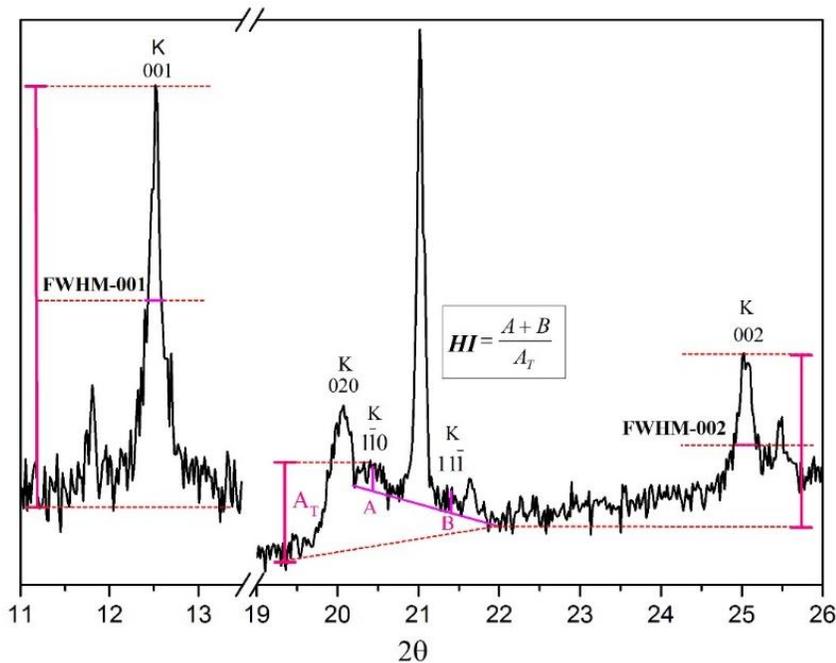
El grado de orden estructural calculado mediante los índices basados en DRX y FTIR, tales como HI, FWHM-001, FWHM-002, P<sub>0</sub> y P<sub>2</sub> se presenta en la Tabla 13.

**Tabla 13:** Grado de orden-desorden estructural del RMC.

Técnica instrumental	Índice de cristalinidad	Valor	Rango	Resultado <sup>1</sup>
DRX	HI	0.5	<0,5 (D) a 1,5 (O)	Desordenado
	FWHM-001	0.2	>0.4 (D) a <0.3 (O)	Ordenado
	FWHM-002	0.4	>0.4 (D) a <0.3 (O)	Desordenado
FTIR	P <sub>0</sub>	0.8	Si P <sub>0</sub> >1 y P <sub>2</sub> <1, (O) Si P <sub>2</sub> no puede ser definido (banda en 3670 cm <sup>-1</sup> desaparece), (D)	Desordenado
	P <sub>2</sub>	-		

<sup>1</sup> Desordenado (D), Ordenado (O).

El índice P<sub>2</sub> no pudo ser definido debido a la inexistencia de la banda en 3670 cm<sup>-1</sup>, característica típica de una caolinita estructuralmente desordenada [39]. En las Figuras 35b y 45 se presentan los parámetros necesarios para el cálculo de los índices basados en mediciones de FTIR y DRX, respectivamente.



**Figura 45:** Parámetros para el cálculo de índices de orden/desorden estructural del CWR a partir de mediciones de DRX (HI y FWHM-001/FWHM-002).

Por los resultados de cristalinidad obtenidos (Tabla 13) se puede asumir que la caolinita presente en el RMC tiene una estructura desordenada. La medida del grado de orden/desorden de la caolinita mediante FWHM-001 no se afecta por la presencia de cuarzo pero puede verse afectado por la presencia de feldespato, afectando la resolución de los picos de la caolinita que son usados para tomar las mediciones y por consiguiente pueden generarse conclusiones imprecisas de sus características estructurales [88], [82], [105]; posiblemente esto generó que el índice FWHM-001 evaluara la caolinita de la muestra como ordenada estructuralmente, mientras que los otros índices indicaron que se trataba de una estructura desordenada. Adicionalmente es necesario aclarar que aunque el índice  $P_0$  no es afectado por la presencia de cuarzo o feldespato, si puede llegar a ser afectado por la presencia de illita, debido a que las vibraciones asociadas al enlace O-H de este mineral se solapan con las de la caolinita cerca de  $3625\text{ cm}^{-1}$  [89], [106], afectando el valor final del índice.

### 5.1.9 Análisis próximos del carbón

Los análisis próximos del residuo permitieron comprobar que existe un contenido aproximado de carbón del 34%, como resultado de sumar los porcentajes de carbono fijo y materia volátil (Tabla 14). Este contenido de carbón se debe a que la planta de lavado no tiene una eficiencia de separación del 100%, y una fracción de carbón se escapa junto con los residuos generados durante los procesos de separación gravimétrica y por flotación. Adicionalmente, la muestra presentó un poder calorífico equivalente a un carbón de bajo grado (2674 cal/g).

**Tabla 14:** Análisis próximos del RMC.

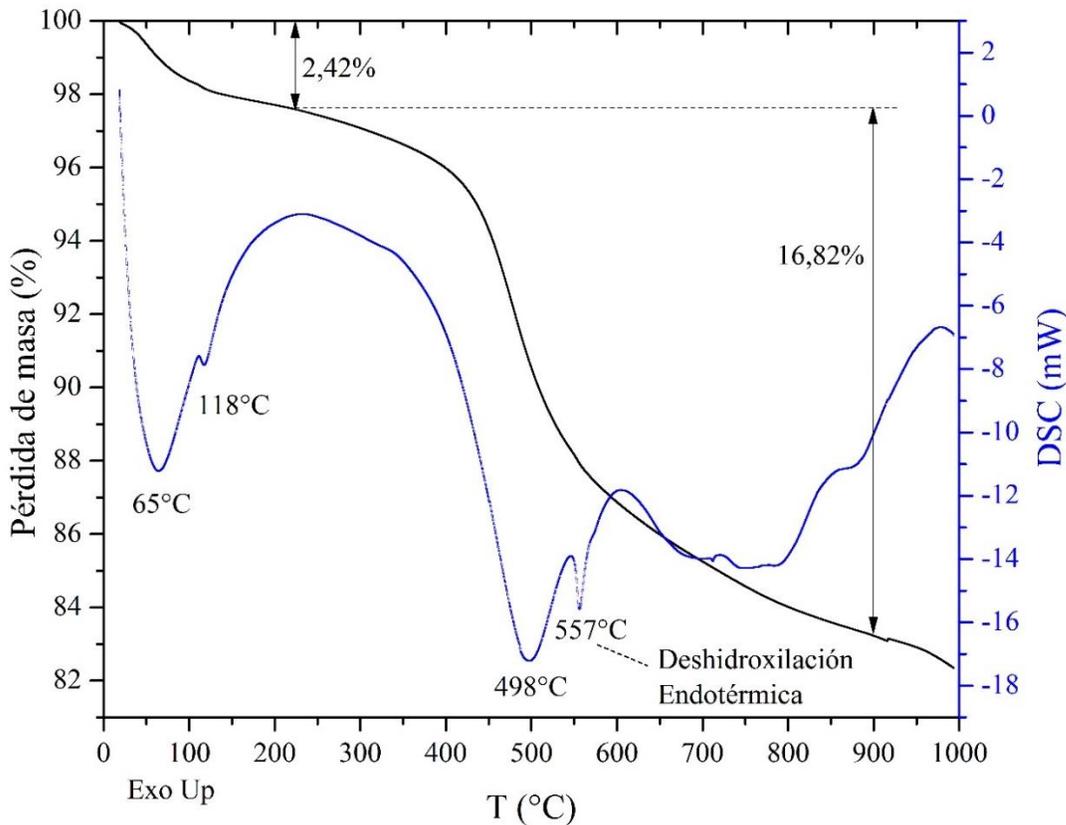
Carbono fijo (%)	Material volátil (%)	Azufre Total (%)	Humedad Total (%)	Cenizas (%)	Poder Calorífico (cal/g)
19.95	14.13	2.74	4.13	59.05	2674

Los resultados obtenidos por los análisis próximos están de acuerdo con los resultados de la cuantificación por Rietveld mediante DRX y a la cuantificación por petrografía. En primer lugar, el contenido de azufre determinado mediante los análisis próximos del carbón (2.74 %) es muy cercano al valor de la piritita ( $\text{FeS}_2$ ) obtenido mediante el análisis de Rietveld

luego de analizar el patrón DRX del RMC (1.70 %). Igualmente, el valor de cenizas determinado por análisis próximos fue de 59 %, mientras que la petrografía reportó un valor muy similar de contenido de material mineral cercano al 60 %, el cual fue determinado mediante conteo por técnicas ópticas. Finalmente, es coherente afirmar que el contenido de carbón presente en el RMC sin calcinar es equivalente a la suma de la matriz carbonosa (carbono fijo, 19.95 %) y de la materia volátil (aceites e hidrocarburos ligeros, 14.13 %), siendo equivalente a un total aproximado de 34 % de acuerdo a los análisis próximos realizados sobre el RMC; esto es sumamente coherente con la cuantificación realizada mediante petrografía óptica, que arrojó un valor real de carbón cercano al 40 %.

### 5.1.10 Análisis térmico (ATG, DSC)

Los resultados del análisis térmico del RMC permitieron observar el comportamiento del material a medida que se incrementó la temperatura. En la Figura 46 se presenta la curva termogravimétrica (TG) y el comportamiento de los flujos de energía (DSC) correspondientes al tratamiento térmico del RMC en el rango de temperatura estudiado.



**Figura 46:** Análisis térmico (TG y DSC) del RMC.

Se observa una pérdida de masa cercana al 2.42% (a temperaturas inferiores a 200 °C), con dos picos endotérmicos en 65 y 118 °C, lo cual se atribuye a la evaporación del agua contenida en poros o sobre la superficie [107], y posiblemente a la descomposición de reactivos orgánicos usados para facilitar la separación del carbón durante el lavado, en los procesos gravimétricos y de flotación (densificantes, espumantes y tensoactivos), cuya identificación no se realizó en este estudio.

La mayor pérdida de peso se presentó aproximadamente entre 200 y 900 °C, equivalente a 16.82%, y fue atribuida a la descomposición térmica del carbón (principalmente) [108], a la etapa de pre-deshidratación como consecuencia de la reorganización de las capas octaédricas de los minerales arcillosos presentes en la muestra (entre 200 y 450°C), y a la deshidroxilación de la caolinita (entre 450 y 650°C) [74], [109]. Según Wanzl (1988) [110], la descomposición térmica del carbón se divide en dos etapas, la primera inicia alrededor de los 200 °C y hasta cerca de los 550 °C, conocida como descomposición primaria del carbón, y se debe a la pérdida elevada de volátiles; posteriormente, entre 550 y 1000 °C (aproximadamente), se termina de quemar el carbón restante, periodo conocido como descomposición secundaria.

### 5.1.11 Conclusiones

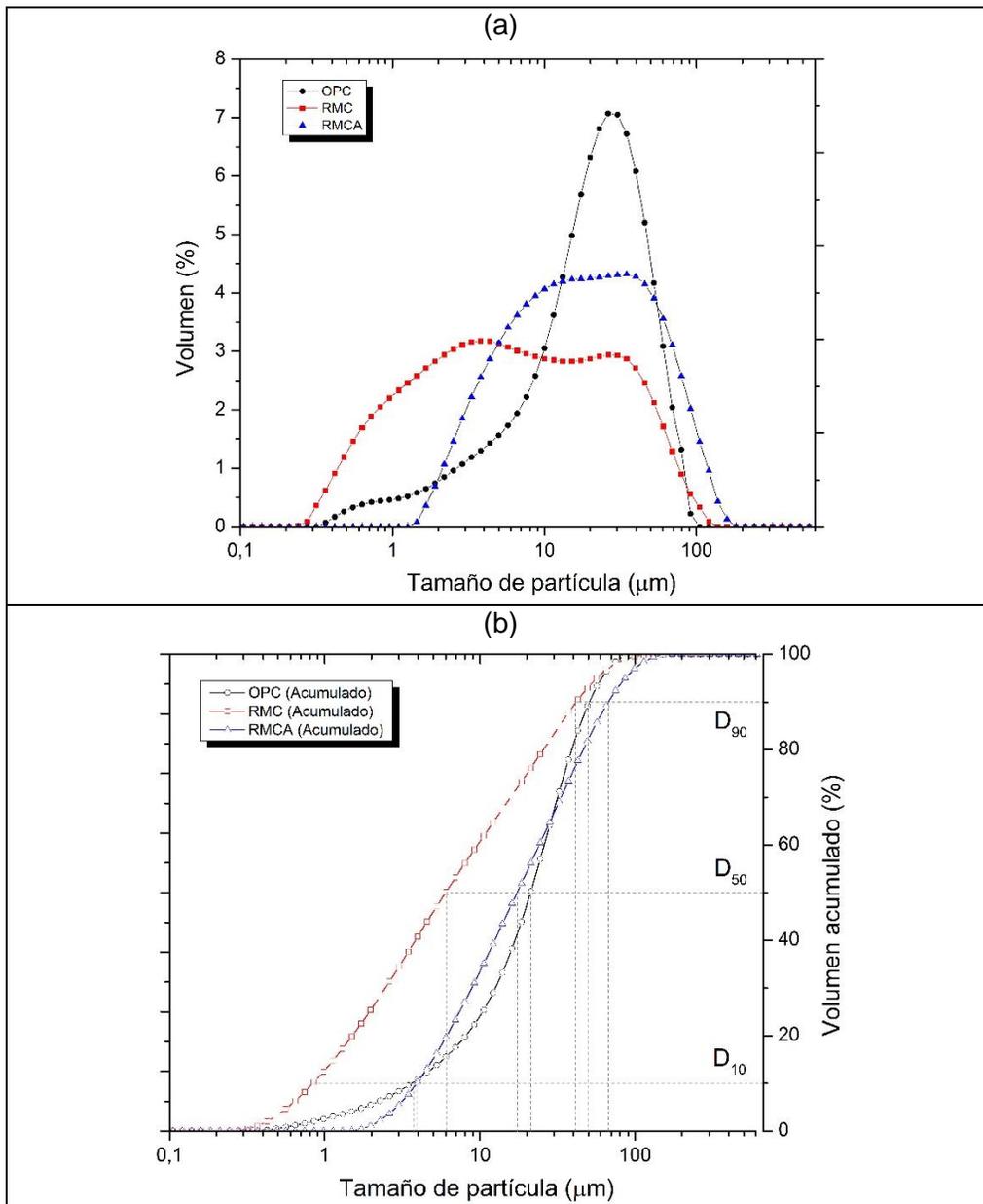
De acuerdo con las técnicas de caracterización realizadas, el estudio petrográfico y los análisis próximos de carbón, fue posible determinar que la muestra de RMC en estado natural está compuesta aproximadamente por 40% de carbón remanente y 60 % de materia mineral. La composición química de la materia mineral del RMC está compuesta principalmente por los óxidos de silicio, aluminio y hierro. Finalmente, su composición mineralógica está formado mayoritariamente por cuarzo y mica, con un bajo contenido de minerales arcillosos potencialmente activables como caolinita (14%) e illita (6.51%).

## 5.2 Estudio del residuo activado térmicamente

### 5.2.1 Efecto sobre la distribución granulométrica

La Figura 47 muestra la distribución del tamaño de partícula medido por granulometría láser del RMC (ya molido a 90  $\mu\text{m}$ ). Encontrando que el RMC tiene una distribución

bimodal, con modas ubicadas en 3.94 y 29.75  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Para determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la distribución granulométrica, se analizó por este mismo método una muestra de RMCA calcinado a 600  $^{\circ}\text{C}$  (RMCA600), la cual también presentó una distribución bimodal, con modas en valores cercanos a 12.12 y 37.92  $\mu\text{m}$ . Para el RMC, se encontró que el  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{10}$ , fueron 41.92, 6.07 y 0.86  $\mu\text{m}$ , mientras que para el RMCA fueron 67.05, 17.42 y 3.96  $\mu\text{m}$ . También se incluye la curva correspondiente al OPC anteriormente presentada, solo con fines comparativos.



**Figura 47:** Granulometría Láser del RMC, RMCA600 y OPC. % Volumen (a) y acumulado (b)

Se observa que luego de calcinar el RMC la distribución tiende a tener dos modas, mucho menos marcadas que el RMC en estado natural, y con tendencia hacia valores mayores de tamaño de partícula. Así mismo, la curva de volumen acumulado, muestra en general diámetros de partícula ( $D_{90}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{10}$ ) mucho mayores en la muestra calcinada, posiblemente por aglomeración de partículas debido al tratamiento térmico [111].

### 5.2.2 Efecto sobre la composición química

En la Tabla 15 se presenta la composición química del RMC calcinado a 450, 650 y 800 °C. Se observa que una vez calcinado el RMC, los óxidos mayoritarios de los residuos calcinados RMCA ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) superan el 90%, valor muy superior al mínimo especificado en la norma americana ASTM 618 para la puzolana clase F (Puzolana natural cruda y calcinada). Sin embargo, las muestras calcinadas a 650 y 800 °C, presentaron una composición química muy similar, posiblemente a que en este punto, ya se han desarrollado la mayoría de reacciones que implican transformación química.

**Tabla 15:** Composición química por FRX del RMC y RMCA (calcinado por 2 h).

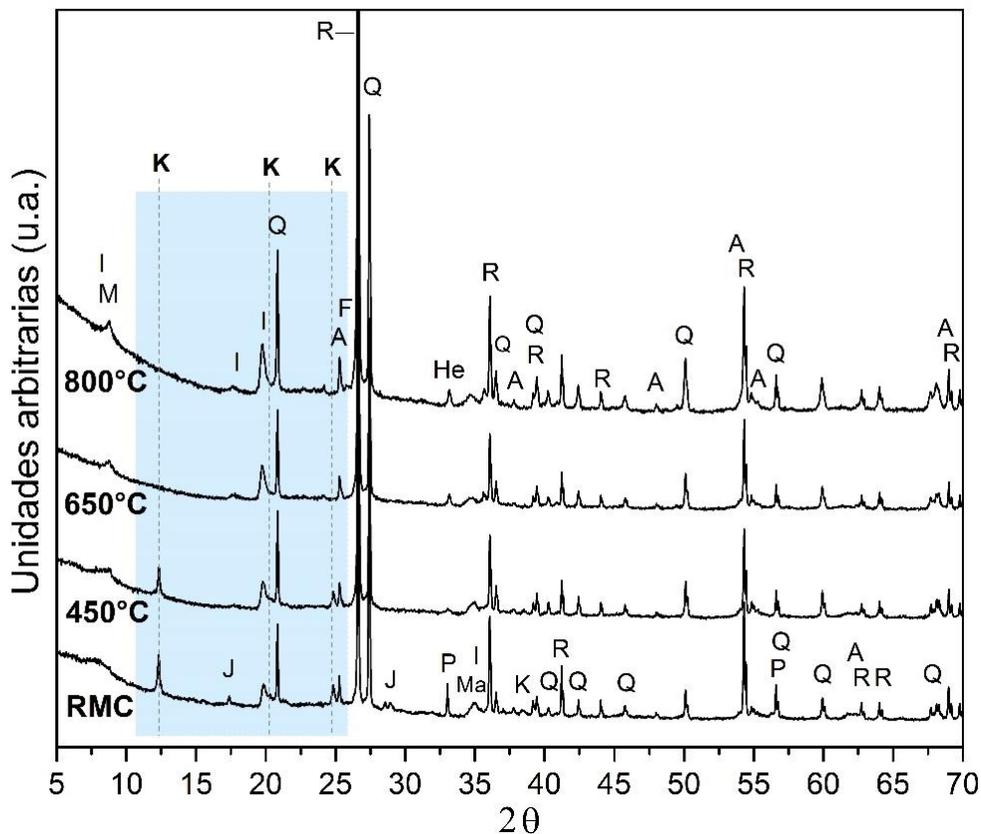
Óxido	RMC (%)	RMCA450 <sup>1</sup> (%)	RMCA650 (%)	RMCA800 (%)
$\text{SiO}_2$	33.99	59.42	61.90	62.97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.54	21.82	22.73	23.82
$\text{SO}_3$	4.97	0.69	0.72	0.42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.49	6.02	6.28	5.96
$\text{K}_2\text{O}$	1.19	2.36	2.46	2.39
$\text{TiO}_2$	0.53	0.99	1.03	0.99
$\text{MgO}$	0.51	0.86	0.90	0.92
$\text{CaO}$	0.34	0.48	0.50	0.46
$\text{Na}_2\text{O}$	0.25	0.35	0.37	0.41
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.14	0.22	0.23	0.22
Cl	0.06	0.01	0.01	0.00
$\text{MnO}$	0.02	0.02	0.02	0.01
$\text{ZnO}$	0.01	0.01	0.01	0.01
LOI	40.82	6.75	2.68	1.27

<sup>1</sup> Con el objetivo de poder analizar el efecto de la temperatura sobre la composición química, solo se compararon las muestras calcinadas durante 2 h.

### 5.2.3 Efecto sobre la composición mineralógica

#### Análisis de DRX y FTIR de muestras calcinadas

La Figura 48 presenta los patrones DRX del RMC y RMCA activado a diferentes temperaturas, se observa que los picos correspondientes a la caolinita reducen su intensidad cuando el residuo fue calcinado a 450 °C, y desaparecen completamente al ser calcinado a 650 °C. La composición cuantitativa de las fases cristalinas del RMC calcinado a las temperaturas evaluadas se presenta en la Tabla 16; se presenta el valor de ajuste (Rwp) de cada una de las cuantificaciones por refinamiento Rietveld.

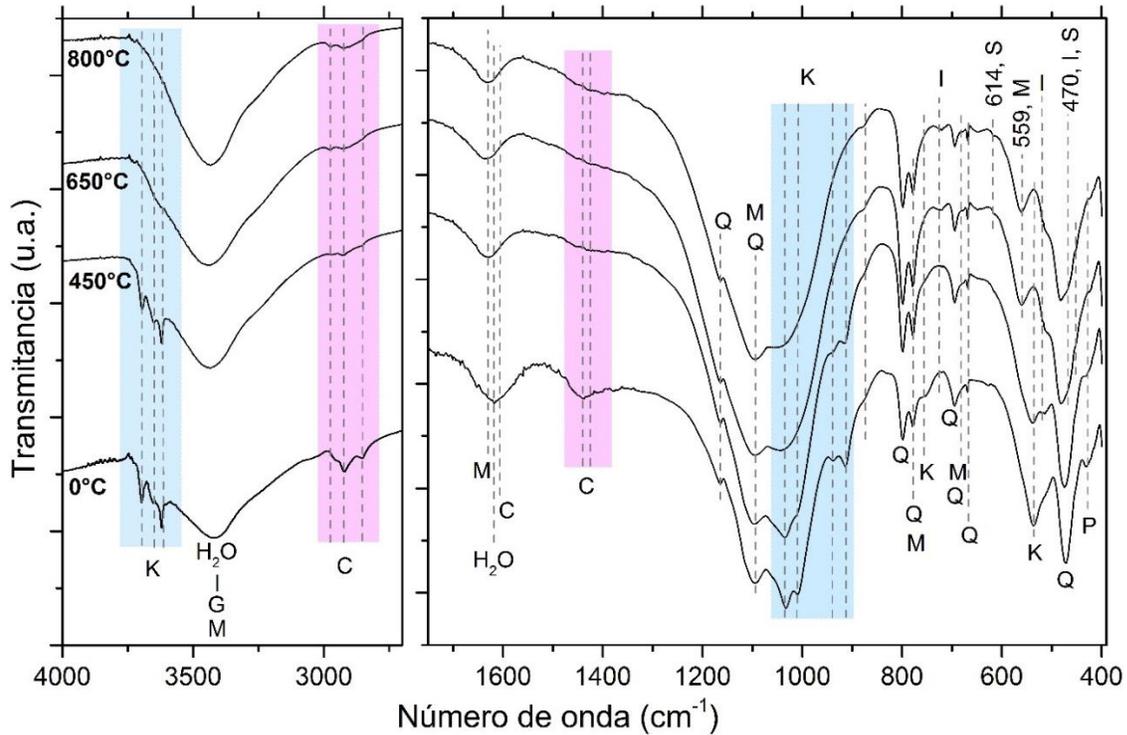


**Figura 48:** Patrón DRX cuantitativo del RMC calcinado a diferentes temperaturas. Anatasa (A), Hematita (He), Feldespato (F), Illita (I), Jarosita (J), Caolinita (K), Magnetita (Ma), Mica (M), Pirita (P), Cuarzo (Q), Rutile (R).

**Tabla 16:** Cuantificación de las fases mineralógicas del RMC calcinado a diferentes temperaturas.

Fase Cristalina	RMC	RMCA450	RMCA650	RMCA800
Cuarzo	29.60	31.47	33.69	33.77
Mica	15.50	11.11	10.44	9.61
Caolinita	14.00	8.24	-	-
Illita	6.51	15.20	6.08	3.04
Jarosita	3.40	-	-	-
Pirita	1.70	1.28	-	-
Magnetita	1.33	-	-	-
Hematita	0.89	1.43	1.44	1.47
Anatasa	0.80	0.64	0.69	1.02
Feldespato	0.57	0.59	1.14	0.74
Amorfo	25.70	30.05	46.51	50.35
Rwp:	6.509	6.4	6.6	6.0

Este resultado está de acuerdo con el espectro FTIR de las muestras calcinadas (Figura 49), donde el conjunto de bandas fuertes asociadas a la caolinita en 3696, 3656, 3620, 1033, 1008, 938, 913, 751 y 538  $\text{cm}^{-1}$  disminuyeron su intensidad luego del tratamiento térmico a 450 °C y también desaparecieron completamente luego de 650 °C, esto se atribuye al colapso de la estructura cristalina de la caolinita para formar metacaolín [112].



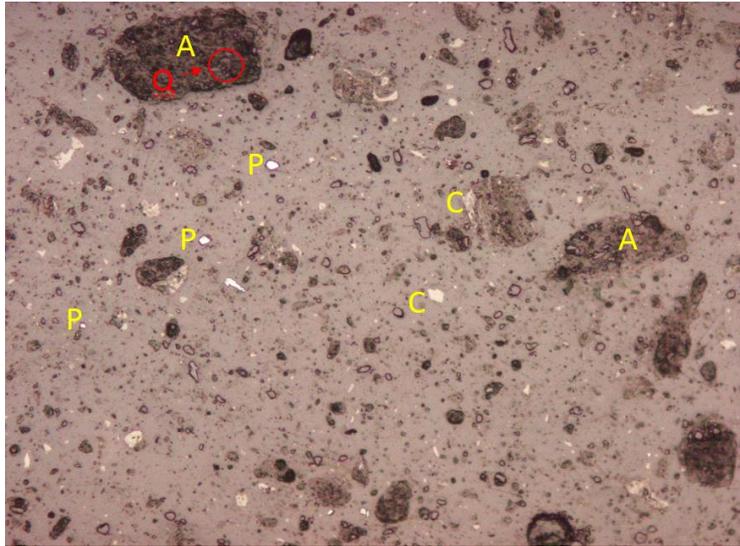
**Figura 49:** Comparación de espectro FTIR del RMC y muestras calcinadas a 450, 650 y 800 ° C. Carbón (C), Grafito (G), Illita (I), Caolinita (K), Mica (M), Cuarzo (Q), Pirita (P), Espinela (S).

Fueron encontrados picos correspondientes a la illita en 650 y 800 ° C, debido a que este mineral inicia su proceso de deshidroxilación cerca de los 650 ° C pero se termina de descomponer cerca de los 900 ° C [35], sin embargo, la presencia de bandas débiles en 525 y 470  $\text{cm}^{-1}$  [113] en el espectro FTIR a 650 y 800 ° C y la cuantificación mediante refinamiento Rietveld confirma que su composición es minoritaria, 6.08 y 3.04% luego de su calcinación a 650 y 800 ° C, respectivamente. Se observó que los picos asociados a jarosita ( $28.97^\circ$  y  $17.44^\circ$   $2\theta$ ) y pirita ( $33.04^\circ$   $2\theta$ ) identificados en el patrón DRX del RMC desaparecieron luego de calcinar el residuo a 650 ° C, y en su lugar resultó un nuevo pico en  $33.28^\circ$   $2\theta$  atribuido a hematita, posiblemente se debe a la descomposición térmica de la jarosita ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) presente en el carbón, que a temperaturas entre los 500 y 700 ° C se oxidan formando hematita y  $\text{SO}_3$  [28], [114], [115], [116]. No se identificaron las bandas típicas en frecuencias menores ( $535$  y  $469$   $\text{cm}^{-1}$ ) de la hematita [32], debido a que posiblemente se solaparon con algunas bandas asociadas con la illita y la mica en esta región.

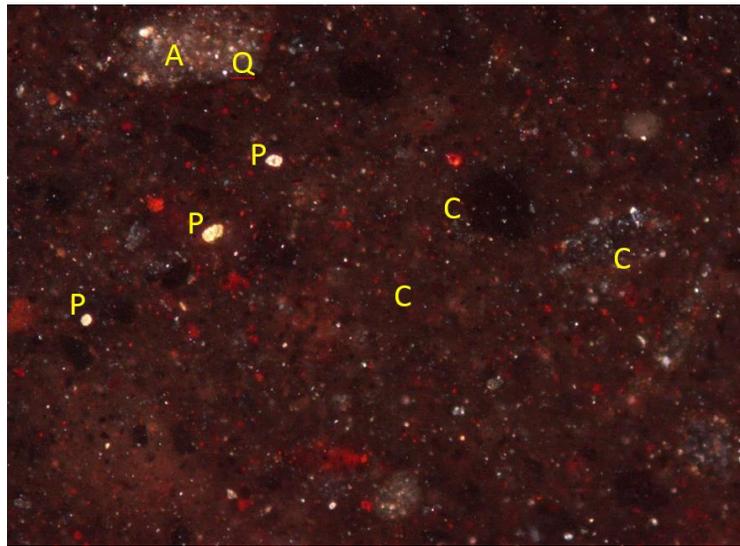
Los patrones DRX de las muestras calcinadas revelaron altos contenidos de cuarzo y mica, debido a que son minerales térmicamente estables en el rango de temperatura estudiado [28]. Se confirma presencia de mica (posiblemente muscovita) a 800 °C por presencia de los picos de baja intensidad en  $8.88^\circ$  y  $26.83^\circ 2\theta$  (solapado con un pico de rutilo), adicionalmente confirmado por las bandas asociadas al enlace Si-O en  $1096$  y  $559\text{ cm}^{-1}$  [28]. Aunque es conocido que la fase tipo espinela ( $AB_2O_4$ ) se forma mayoritariamente luego del calentamiento de minerales arcillosos por encima de los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [117], se identificaron bandas débiles en  $614$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  del espectro FTIR del RMC, confirmando la presencia de esta fase en las muestras calcinadas a  $650$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , este resultado está de acuerdo con estudios previos [31], [32].

### **Estudio petrográfico**

Respecto al estudio petrográfico de las muestras calcinadas, debido a la baja densidad de estas muestras, y al tamaño de partícula que se manejó, únicamente se logró analizar (cualitativa y cuantitativamente) la muestra calcinada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 horas. Las fotografías bajo observación con nícoles paralelos y cruzados, se presentan en las Figuras 50 y 51, no se tomaron fotografías con fluorescencia debido a que no mostraban ninguna información relevante, posiblemente debido a que los aceites del carbón ya habían sido sometidos a un proceso térmico, y por tanto, no se generaron fotografías de buena calidad de imagen, impidiendo cualquier tipo de identificación. Tampoco se presentan fotografías de las muestras calcinadas a  $650$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , puesto que no se logran diferenciar los granos entre sí, y adicionalmente se presentó una elevada dispersión de los mismos, generando nuevamente inconvenientes para su estudio.



**Figura 50:** Identificación por petrografía del RMCA (450 °C/2h). Fotografía en nicoles paralelos 20x. Tiempo de exposición 1/25 s. Se muestra grano de Carbón (C), Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).



**Figura 51:** Identificación por petrografía del RMCA (450 °C/2h). Fotografía con Nícoles cruzados 20x. Tiempo de exposición 1/2 s. Se muestra grano de Carbón (C), Pirita (P), Cuarzo (Q) y Arcilla (A).

Nuevamente, la petrografía permite confirmar que luego de un tratamiento térmico a 450 °C/2h (RMCA450), aún existe presencia de granos de arcilla, pirita, cuarzo y carbón. Así como con el RMC sin calcinar, la cuantificación se realizó mediante el análisis de imagen de 31 campos visuales, e identificación manual de cada fase mediante técnicas ópticas.

**Tabla 17:** Cuantificación del contenido de materia mineral y carbón en la muestra de RMC tratada a 450 °C/2h.

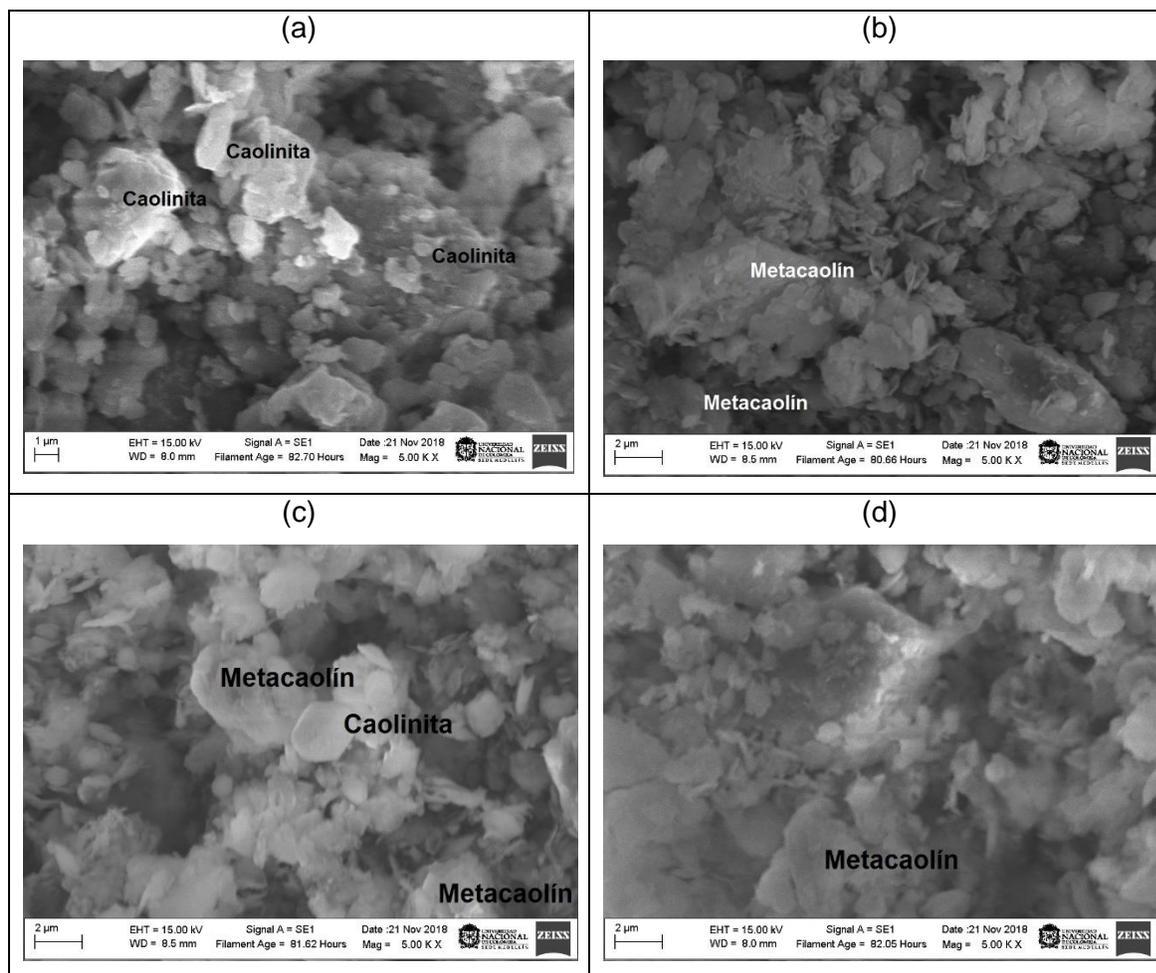
<b>Fotografía</b>	<b>Materia carbonosa</b>	<b>Materia mineral</b>
1	31	69
2	40	60
3	31	69
4	27	73
5	16	84
6	19	81
7	9	91
8	7	93
9	9	91
10	15	85
11	18	82
12	17	83
13	9	91
14	12	88
15	15	85
16	13	87
17	15	85
18	13	87
19	11	89
20	12	88
21	11	89
22	10	90
23	17	83
24	6	94
25	4	96
26	20	80
27	7	93
28	6	94
29	7	93
30	9	91
31	10	90
<b>Promedio:</b>	<b>14</b>	<b>86</b>

La cuantificación mediante petrografía de la muestra RMC sin calcinar reveló un contenido de carbón y materia mineral de 41 y 59 %, respectivamente; luego del tratamiento térmico a 450 °C/2h, se observa que el contenido de carbón se reduce drásticamente, a un 14%. Estos resultados se complementan con el valor de carbón en las muestras calcinadas determinado mediante análisis próximos en la siguiente sección.

### **Morfología de muestras calcinadas con SEM**

Las micrografías tomadas con SEM (Figura 52) permitieron confirmar la destrucción de la caolinita por su transformación en metacaolín. Se observa que a medida que la

temperatura de calcinación aumenta, los bordes de los cristales de caolinita van perdiendo definición, dejando de ser regulares y definidos, y se presentan morfologías y texturas granulares.



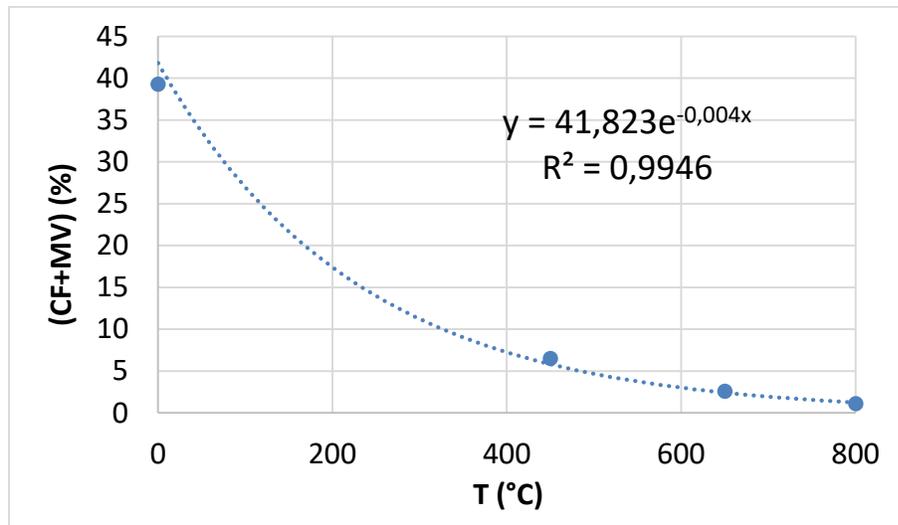
**Figura 52:** Micrografías de SEM y EDS del RMCA tratado con diferentes tratamientos térmicos. Magnificación 5K. Micrografías de RMC sin calcinar (a), calcinada a 450 °C (b), 650 °C (c) y 800 °C (d).

Mediante un simple análisis visual, es posible observar que a medida que la muestra se somete a una temperatura mayor de calcinación, los bordes regulares y definidos de los granos se van perdiendo y comienzan a aparecer formas irregulares con textura moteada. Adicionalmente, observando la Figura 52c, es posible detallar un grano de caolinita (forma hexagonal), evidenciando que aún a 650 °C, puede quedar una mínima cantidad de

caolinita sin deshidroxilar. La caolinita como el metacaolín, se confirmaron mediante un mapeo composicional por EDS.

### 5.2.4 Análisis próximos del carbón aplicado a muestras calcinadas

Como se mencionó anteriormente, es posible atribuir la suma del contenido de material volátil (MV) y carbono fijo (CF), a un valor muy cercano del contenido de carbón real presente en la muestra. En la Figura 53 se presenta la relación entre el contenido de carbón y la temperatura de calcinación.



**Figura 53:** Cálculo aproximado del contenido de carbón mediante análisis próximos de las muestras calcinadas. El contenido aproximado de carbón se expresa como la suma de carbono fijo (CF) y material volátil (MV) determinado mediante análisis próximos. Muestras sometidas a 2h de calcinación.

Se encontró que el porcentaje de carbón en la muestra disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación; sin embargo se comprobó que incluso a 800 °C sigue existiendo un contenido minoritario de carbón. Con el propósito de confirmar y validar estos resultados, se hizo una comparación entre el contenido de carbón de la muestra calcinada a 450 °C mediante este método (7%), con el valor obtenido mediante petrografía óptica (14%), resultando valores cercanos. Esta diferencia porcentual se puede deber a la metodología exigida por la norma ISO 562 – 10, la cual estipula que la materia volátil del carbón se calcula ingresando la muestra al horno directamente a 900 °C por 7min, por lo

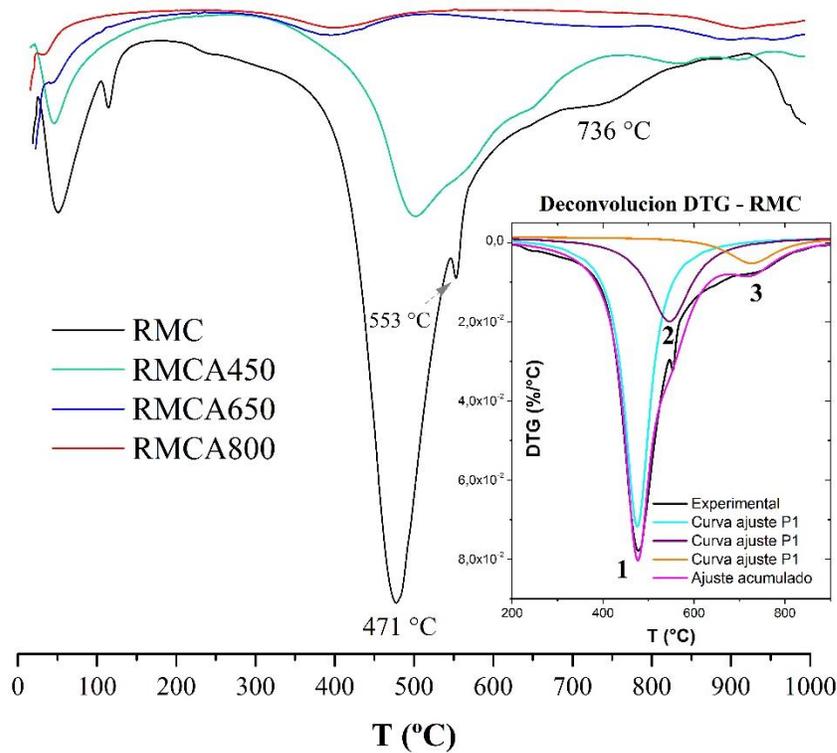
que es posible que el valor del carbón calculado por este método haya sido sobreestimada, dado que pudo incluir pérdidas adicionales que no se deben a pérdida de materia volátil, sino a la deshidroxilación de los minerales arcillosos y a la descomposición de la pirita.

### **5.2.5 Análisis térmico de las muestras calcinadas (DTG)**

Con el objetivo de comparar el efecto del tratamiento térmico sobre la deshidroxilación de la caolinita, se realizó un análisis térmico (DTG) de las muestras calcinadas (Figura 54). Debido a que existe solape de los picos correspondientes a la calcinación del carbón y a la deshidroxilación de la caolinita, fue necesario realizar una deconvolución aproximada con perfil lorentziano a la curva de la derivada del TG (DTG) del RMC, en el rango entre 200 y 900 °C, cuyos parámetros de ajuste  $r^2$  y  $\chi^2$  fueron de 99.3% y 2.59E-6, respectivamente.

De acuerdo con los rangos de descomposición del carbón propuestos por Wanzl (1988) [110] y a estudios previos realizados sobre muestras de carbón específicamente de la zona de Boyacá-Colombia de donde fue tomada la muestra de este estudio [118], se pudo determinar que el pico fuerte en 476 °C y el pico débil en 736 °C de la curva DTG del RMC, corresponden a la descomposición primaria y secundaria del carbón, respectivamente.

La curva 2 presentada en la deconvolución de la Figura 54, comprendida aproximadamente entre 450 y 650 °C, con un máximo ubicado en 553 °C, fue atribuido a la transformación de caolinita a metacaolín (con un pico endotérmico en 557 °C) [74], [119]. Así mismo, este pico ubicado en 557 °C, posiblemente incluya el solapamiento de un pico endotérmico asociado a la transformación de cuarzo- $\alpha$  a cuarzo- $\beta$  [120].

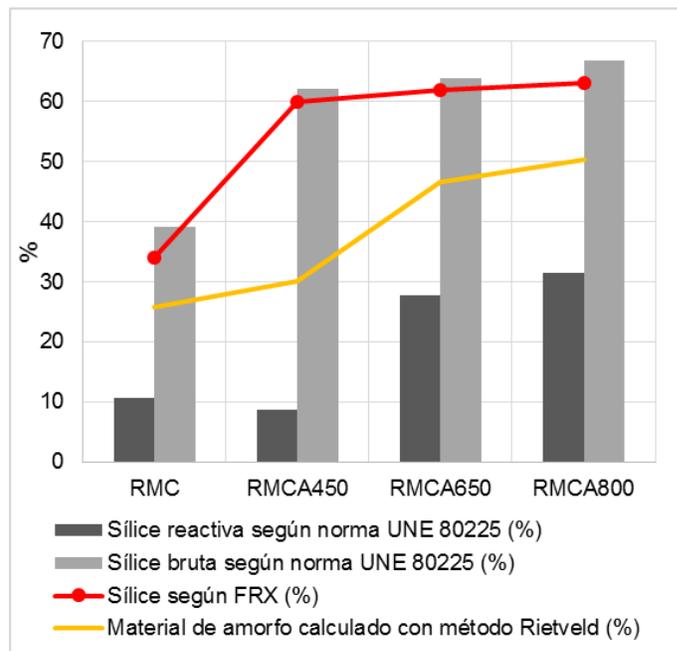


**Figura 54:** Comparación de curvas DTG para RMCA calcinado a 450, 650 y 800 °C. Incluye la deconvolución de la curva DTG del RMC, Pico 1 (descomposición primaria del carbón), Pico 2 (deshidroxilación de la caolinita) y Pico 3 (descomposición secundaria del carbón).

Observando la pérdida de peso asociada a la deshidroxilación de la caolinita mediante la evaluación del pico de la curva DTG entre 450 y 650 °C (Figura 54), se evidencia que la muestra RMCA450 aún contiene caolinita sin deshidroxilar, mientras que en las muestras RMCA650 y RMCA800, la descomposición de la caolinita se ha llevado casi en su totalidad, estando de acuerdo con la desaparición de los picos en el patrón DRX (Figura 48) y de las bandas típicas de la caolinita del espectro FTIR (Figura 49) de las muestras calcinadas a estas temperaturas, los cuales fueron mencionados con anterioridad. Posteriormente, se presenta un pico endotérmico localizado entre 620 y 920 °C, atribuido al solape de picos asociados a la deshidroxilación de la illita [35], [94] y la mica (muscovita) [114], [121]. Un pico exotérmico alrededor de los 900 °C se ha relacionado con la transformación del metacaolín a la fase cristalina espinela y sílice amorfa [109], [122]. Finalmente, luego de los 950 °C, la curva de DTG del RMC revela nuevamente una pérdida, la cual es atribuida a una liberación final de materia volátil asociada al carbón [108].

### 5.2.6 Influencia sobre el contenido de sílice reactiva y material amorfo

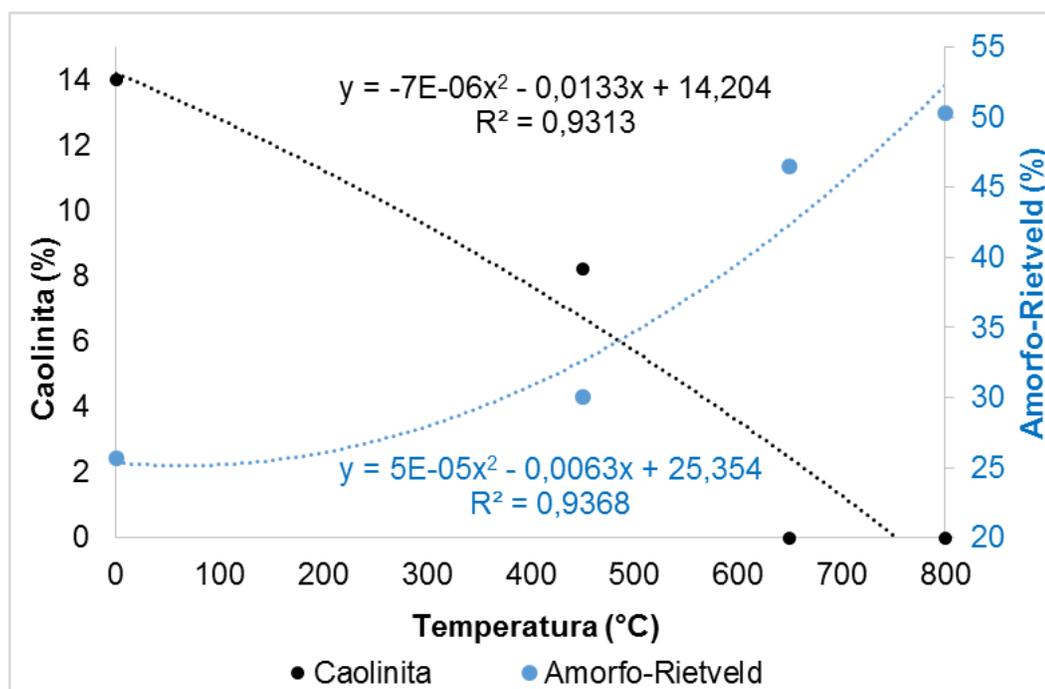
Finalmente, se observó que a medida que se incrementó la temperatura de calcinación, el contenido de material amorfo también aumentó significativamente. El contenido de material amorfo calculado por medidas de DRX usando refinamiento Rietveld (Tabla 16) y mediante el método químico planteado en la norma UNE 80225, mostraron la misma tendencia (Figura 55).



**Figura 55:** Contenido de material amorfo en RMC y calcinada a diferentes temperaturas (RMCA).

Es necesario aclarar, que el amorfo determinado por Rietveld sobre muestras de arcilla incluye el contenido de sílice y alumina amorfa, y en el caso del RMC incluye también parte del amorfo proveniente del carbón. Mientras que la marcha química de la norma UNE 80225, solo permite calcular el contenido de sílice reactiva, el cual se asumió como material amorfo. Se observa que la muestra de RMC tiene un contenido mayor de sílice reactiva que la muestra RMCA450, posiblemente se debe a que las digestiones ácidas y básicas que exige la norma UNE 80225, alcanzaron a diluir componentes orgánicos asociados al carbón remanente en la muestra, resultando en un contenido de amorfo mayor al real. Es probable que el contenido de alúmina amorfa aproximado corresponda a la diferencia entre

el valor del contenido de amorfo total calculado por Rietveld y el valor de sílice reactiva (UNE 80225). Se encontró gran similitud entre el contenido de sílice total calculado con FRX y la norma UNE 80225, dando consistencia a los resultados. El incremento en el contenido de material amorfo a medida que se aumenta la temperatura de calcinación está directamente relacionado con la descomposición de la caolinita pasando a formar metacaolín. La Figura 56 muestra el comportamiento que se encontró para esta muestra de residuo de carbón en específico.

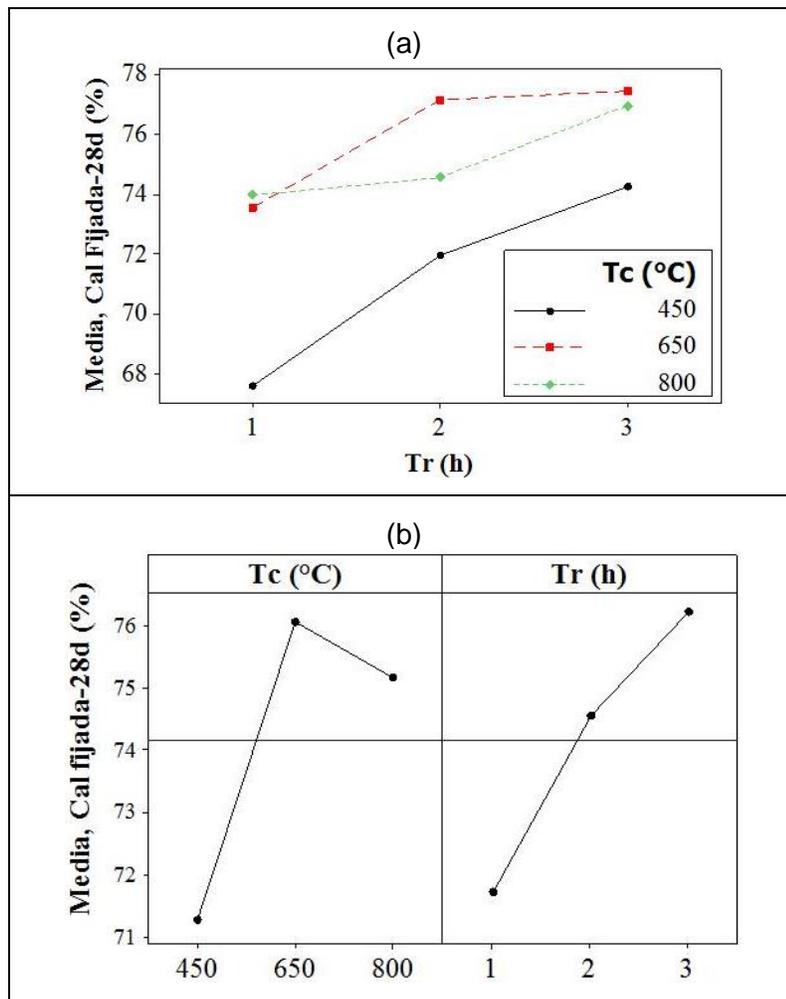


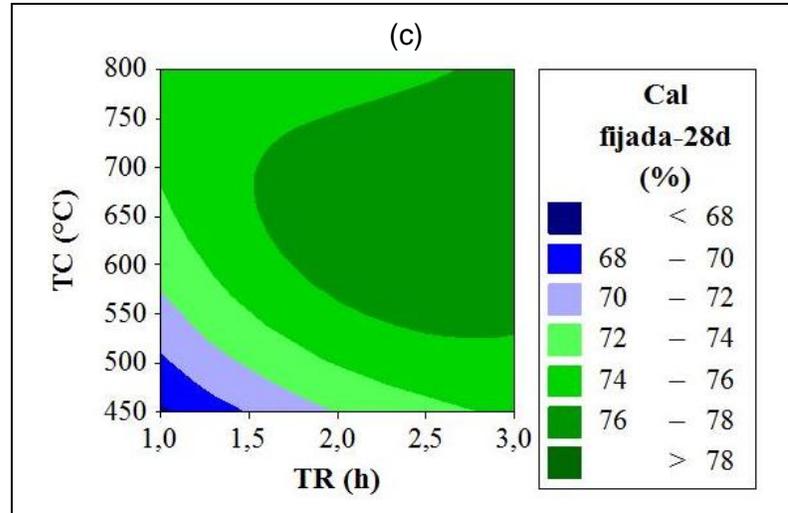
**Figura 56:** Contenido de caolinita y material amorfo (medido por Rietveld) a diferentes temperaturas de calcinación.

Es necesario aclarar, que a temperaturas inferiores a los 800 °C, la formación de material amorfo (metacaolín) se dará siempre que existan minerales arcillosos sin deshidroxilar presentes en la muestra, tan pronto la estructura cristalina de la totalidad de los minerales haya colapsado por efectos térmicos, ya no se formará más metacaolín. Por consiguiente, el modelo propuesto en la Figura 56 solo aplica para el rango de temperatura estudiado (25 a 800 °C).

### 5.2.7 Efecto de la activación térmica sobre la actividad puzolánica

Los resultados de la actividad puzolánica se analizaron con base en los gráficos resultantes del diseño experimental ejecutado, variando la temperatura de calcinación (TC) y el tiempo de residencia en el horno (TR), y midiendo la actividad puzolánica mediante un método directo (fijación de cal) y un método indirecto (resistencia relativa a la compresión, RCS). La fijación de cal a 28 días de curado se presenta en la Figura 57, mostrando la interacción que existe entre los dos factores evaluados (Figura 57a), los efectos principales de cada factor sobre la variable de respuesta (Figura 57b) y un gráfico de contorno que permite evaluar la fijación de cal en todo el dominio fijado en el estudio (Figura 57c). Los gráficos análogos para la resistencia a la compresión relativa son presentados en la Figura 58. En ambos casos se trabajó con un nivel de significancia del 95% ( $\alpha=0.05$ ).



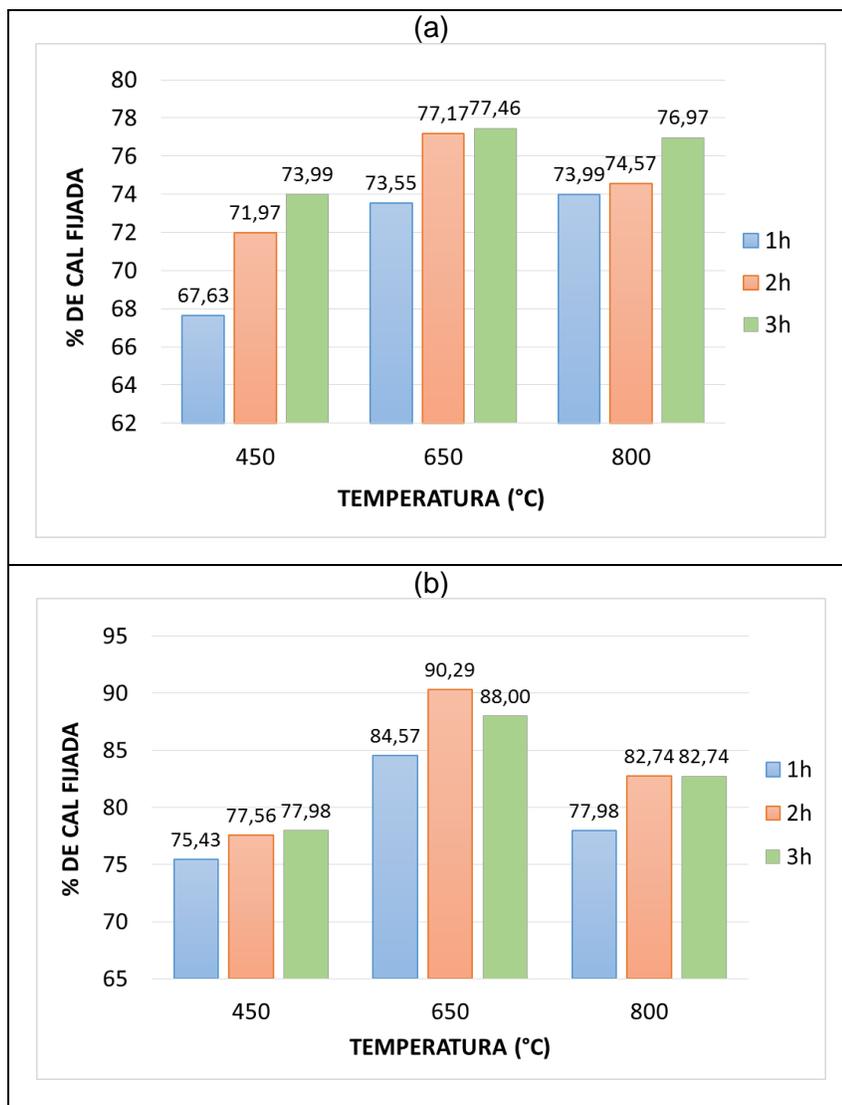


**Figura 57:** Gráficos de interacción (a), efectos principales (b) y superficie de contorno (c) de la fijación de cal a 28d de reacción, variando la temperatura de calcinación ( $T_c$ ) y el tiempo de residencia en el horno ( $T_r$ ).

La Figura 57 permite confirmar a modo general, que existe una tendencia a obtener mayores valores de fijación de cal entre mayor es la temperatura y el tiempo de calcinación. Se evidencia que los porcentajes de fijación a 650 y 800 °C son considerablemente mayores que a 450 °C. Las Figura 57 (a y b) muestran que la media de la fijación de cal de la muestra calcinada a 650 °C por 2 y 3 h, resultó mayor que a 800 °C/2h, algo que aparentemente no está de acuerdo con la tendencia observada, sin embargo este comportamiento puede atribuirse a un fenómeno de adsorción asociado al carbón inquemado y pirolizado, aún presente en la muestra calcinada a 650°C, y a un reordenamiento de la estructura para luego comenzar a formar la fase pre-mullita.

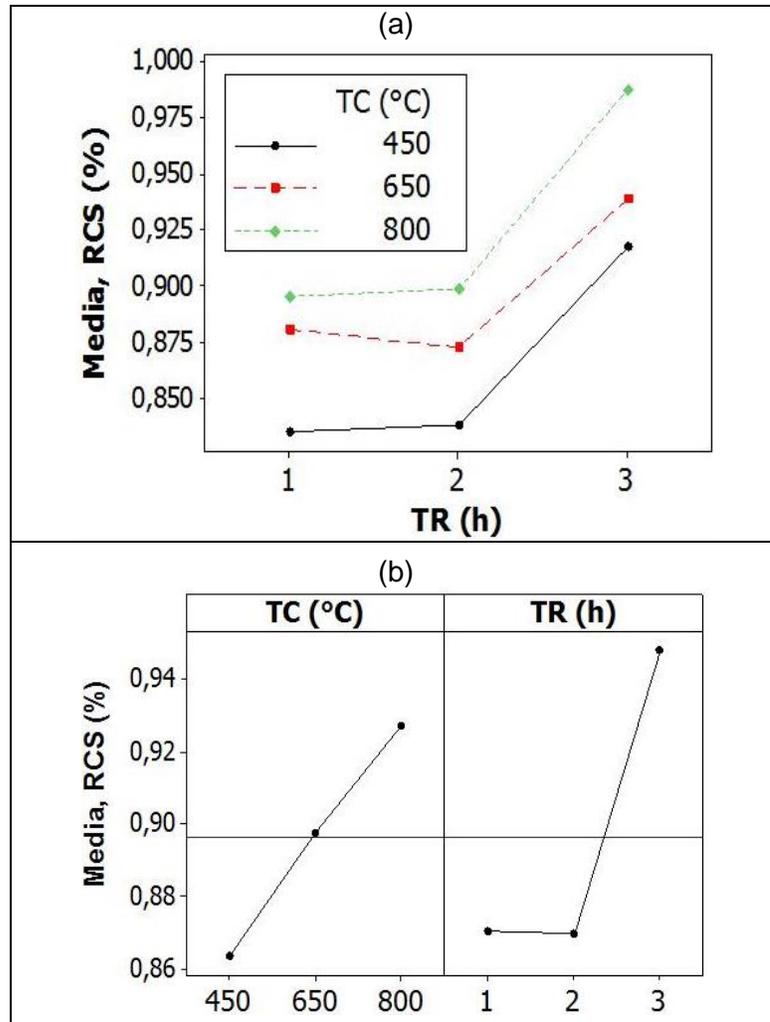
Como se mencionó, se conoce que la descomposición secundaria del carbón termina cerca de los 1000 °C, y la presencia de bandas débiles en 2922, 2850, 1600, 1450 y 1436  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de carbón en la muestra calcinada a 650 °C. Estudios previos han demostrado que el alto nivel de oxígeno en algunos grupos funcionales del carbón, la presencia de constituyentes inorgánicos catalíticos y su elevada porosidad, hace que este material logre captar iones de una solución mediante intercambio iónico [123], [124], por tanto, es posible que la matriz carbonosa haya captado iones  $\text{Ca}^{2+}$ , y el valor real de cal fijada por la arcilla activada sea menor. Por consiguiente, los resultados de fijación de cal de las muestras calcinadas, especialmente a 450 y 650 °C, pueden estar sobreestimados por este fenómeno físico de absorción, y no debido a la reacción con la puzolana. La Figura

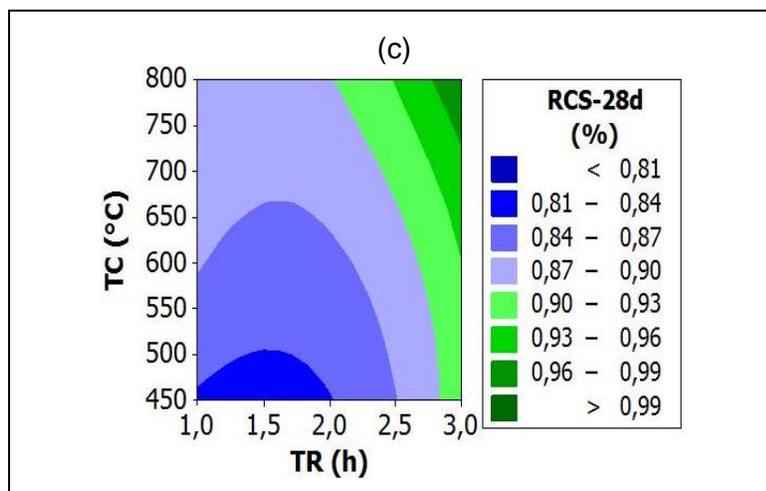
57c permite predecir estadísticamente el comportamiento de la fijación de cal en un dominio más amplio de los factores; indicando que los mejores tratamientos están entre 550 y 750 °C, con tiempos de residencia en el horno de 2 a 3 horas, idealmente. Finalmente, solo con fines comparativos, se presenta un gráfico de barras comparando los valores absolutos de fijación de cal a 28 y 90 días de reacción, para cada uno de los tratamientos térmicos realizados (Figura 58). Se observan claramente las tendencias de obtener mayores valores de fijación de cal entre mayor es la temperatura y tiempo de calcinación.



**Figura 58:** Análisis del Tiempo de Calcinación - Muestras Calcinadas en Colombia (10°C/min) - DSC 28d (a) y 90d (b) de reacción.

Los gráficos de interacción asociados al modelo estadístico de resistencia a la compresión relativa (RCS) (Figura 59) están de acuerdo con el modelo de fijación de cal presentado anteriormente, indicando que existe una tendencia a obtener mayores resistencias a la compresión a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de calcinación. La Figura 59 (a y b), confirma que la temperatura de calcinación que genera la mayor RCS es 800 °C, y que la variación de 2 a 3 horas de calcinación genera un impacto drástico sobre esta variable; así mismo, a una temperatura constante, variar el tiempo de residencia en el horno de 1 a 2 horas no genera cambios significativos sobre la RCS. Por último, la Figura 59c indica que los tratamientos que posiblemente generen la mayor RCS son temperaturas entre 650 y 800°C, y tiempos de residencia entre 2 y 3 horas.





**Figura 59:** Gráficos de interacción (a), efectos principales (b) y superficie de contorno (c) de la Resistencia a la compresión Relativa (RCS)-28d de curado, variando la temperatura de calcinación (Tc) y el tiempo de residencia en el horno (Tr).

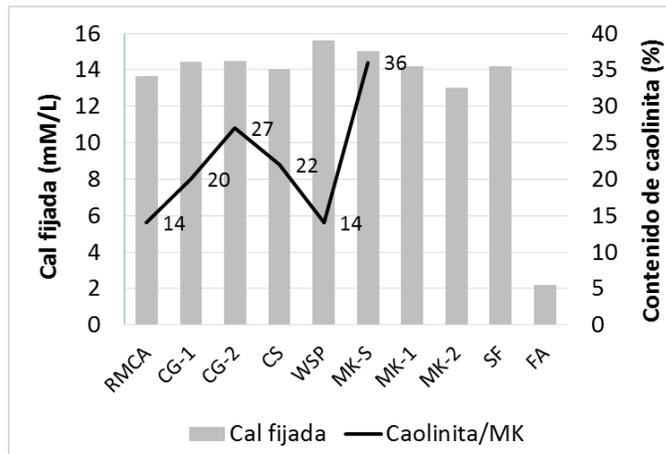
Se observa que ambos factores (TC y TR) son significantes, confirmándose por los valores-p inferiores al límite de significancia  $\alpha$  de 0.05 (Tabla 18). De acuerdo con el modelo estadístico, teniendo en cuenta el valor-p y el peso que se atribuye por el estadístico F, el factor que tiene mayor incidencia sobre la actividad puzolánica en el método directo (fijación de cal), resultó ser la temperatura de calcinación (TC); mientras que para el método indirecto (RCS), al parecer resulta ser el tiempo de permanencia en el horno. Sin embargo, se encontró que la interacción de estos dos factores no es significativa, lo que implica que tanto la cal fijada como la resistencia a la compresión relativa, puede afectarse variando cualquiera de los dos factores y fijando el otro.

**Tabla 18:** Resumen del análisis de varianza del diseño experimental.

Fuente	Fijación de cal-28d		RCS <sup>1</sup> -28d	
	F	Valor p	F	Valor p
TC (°C)	9.44	0.006	9.52	0.006
TR (h)	7.63	0.012	19.05	0.001
TC (°C)*TR (h)	0.74	0.589	0.25	0.901
R-cuad.	80.48%		86.60%	

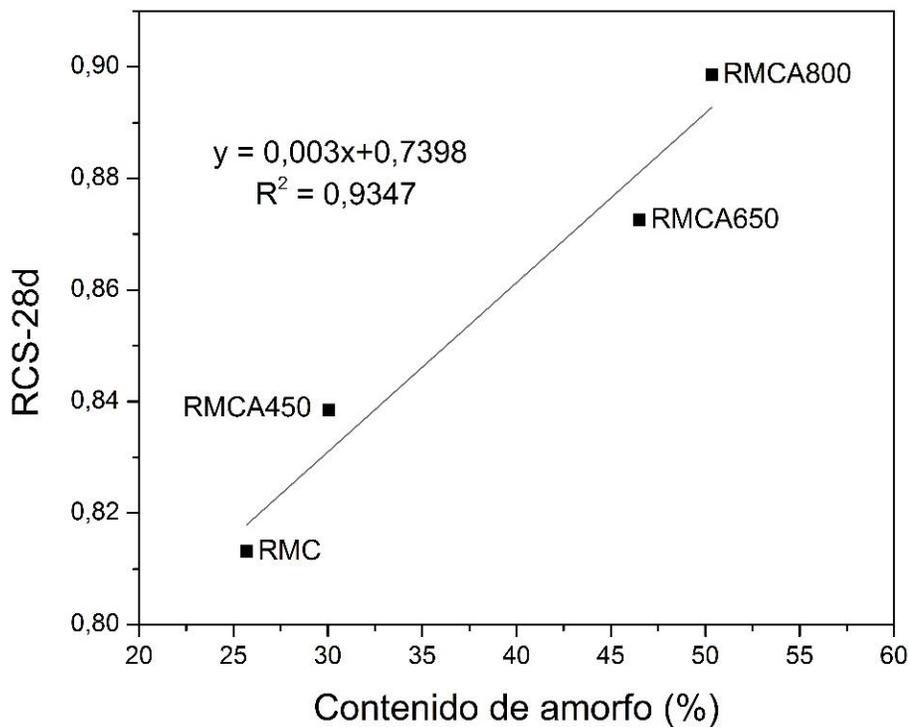
<sup>1</sup> Resistencia a la compresión relativa (por sus siglas *Relative Compression strength*, RCS).

La actividad puzolánica del RMCA varió dependiendo del tratamiento térmico realizado, se encontró que en general la fijación de cal estuvo entre el 67% (muestra calcinada a 450 °C) y 77% (RMCA-800 °C-3 h), así mismo se logró obtener resistencias a compresión relativas desde 0.81% hasta 0.99%, a una edad de curado de 28 días con 20% de reemplazo del residuo. Se puede considerar una buena puzolana, ya que aun presentando un contenido relativamente bajo de caolinita (14% en el residuo original con presencia de carbón), demostró alta capacidad de fijación de cal comparable con otras puzolanas de origen industrial que han reportado una elevada actividad puzolánica y un importante aporte en el desempeño mecánico de las mezclas. Es conocido que el nivel de reactividad del metacaolín es fuertemente dependiente de las características del material crudo [125], por tanto el buen rendimiento del RMCA puede deberse a que la caolinita asociada al RMC presentó baja cristalinidad (Tabla 13), y de acuerdo al estudio de Tironi [105] las caolinitas estructuralmente desordenadas tienden a ser más reactivas por presentar un mayor volumen total de poros acumulados que las de estructura ordenada. La Figura 60 presenta una comparación entre el valor de cal fijada (mM/L) por el RMCA y algunos valores referencia de otros residuos de origen industrial, todos evaluados con el mismo método químico acelerado usado en este estudio. Se compara el RMCA650/2h con referencias de estudios previos como ganga de carbón – 600 °C/2h (CG1, CG2) y lodos de carbón - 650 °C/2h (CS) de acuerdo a Frías et al [57], residuo de la industria papelera - 650 °C/2h (WSP) [126], arenas metacaolínicas - 650 °C/1h (MK-S) [127] y metacaolín comercial (MK-1) [128], el cual presenta generalmente un contenido mayor al 95% de caolinita [129]; adicionalmente, se comparó con el rendimiento del metacaolín elaborado a partir de caolinita pura (MK-2), así como de otros tipos de puzolanas convencionales como son el humo de sílice (SF) y ceniza volante (FA), estos valores referencia están de acuerdo a Frías et al [130].



**Figura 60:** Fijación de cal y contenido de caolinita de diferentes puzolanas de origen industrial – 28 d de reacción.

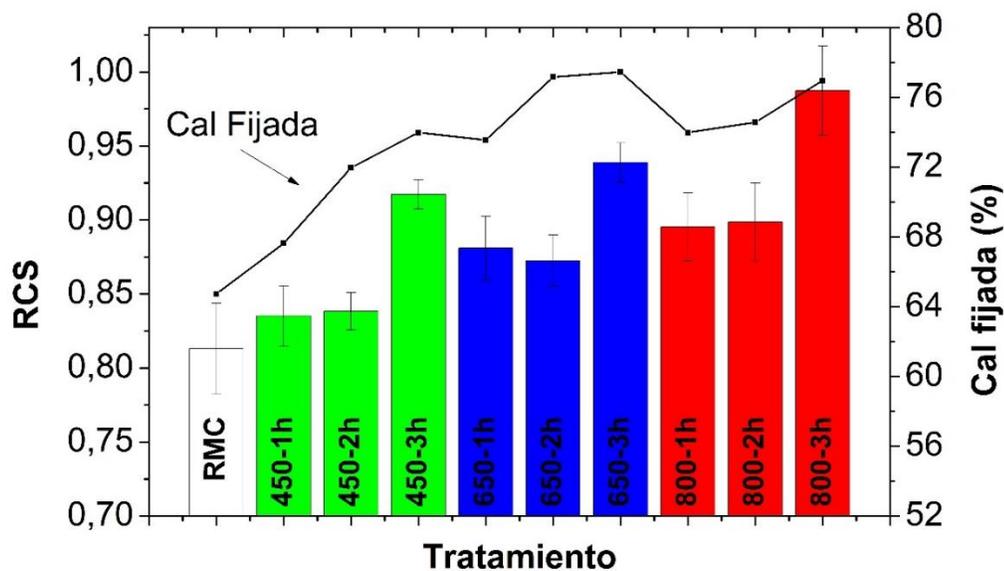
La Figura 61 permite comprobar que existe una tendencia a obtener mayores valores de resistencia a la compresión mientras mayor sea el valor de material amorfo, esto posiblemente se debe al efecto combinado del incremento del contenido de sílice y alúmina reactiva, y la reducción del contenido de carbón inquemado, a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.



**Figura 61:** Relación del contenido de amorfo y la resistencia a la compresión relativa (RCS) del CWR con la temperatura de calcinación.

Así mismo, se comprobó que al incrementar la temperatura y el tiempo de calcinación también tiende a incrementarse la fijación de cal (Figura 61); sin embargo, se observó que calcinar por 1 o 2 horas, no genera cambios significativos en la resistencia a la compresión, mientras que calcinar por 3 horas si genera un incremento significativo. Para estudiar el comportamiento de la puzolana a edades tardías, también se evaluó la fijación de cal a 90 días de reacción (Figura 62), encontrándose una evolución considerable en la actividad puzolánica.

Finalmente, para complementar los resultados de evaluación de actividad puzolánica, se realizó el ensayo de Frattini. Como también es una técnica de medición directa tal como el método de fijación de cal realizado en este estudio, y teniendo en cuenta que el factor que más incidió sobre la fijación de cal fue la temperatura de calcinación (TC), el ensayo de Frattini se realizó variando TC pero fijando el TR en 2 horas para todas las muestras (tiempo medio).

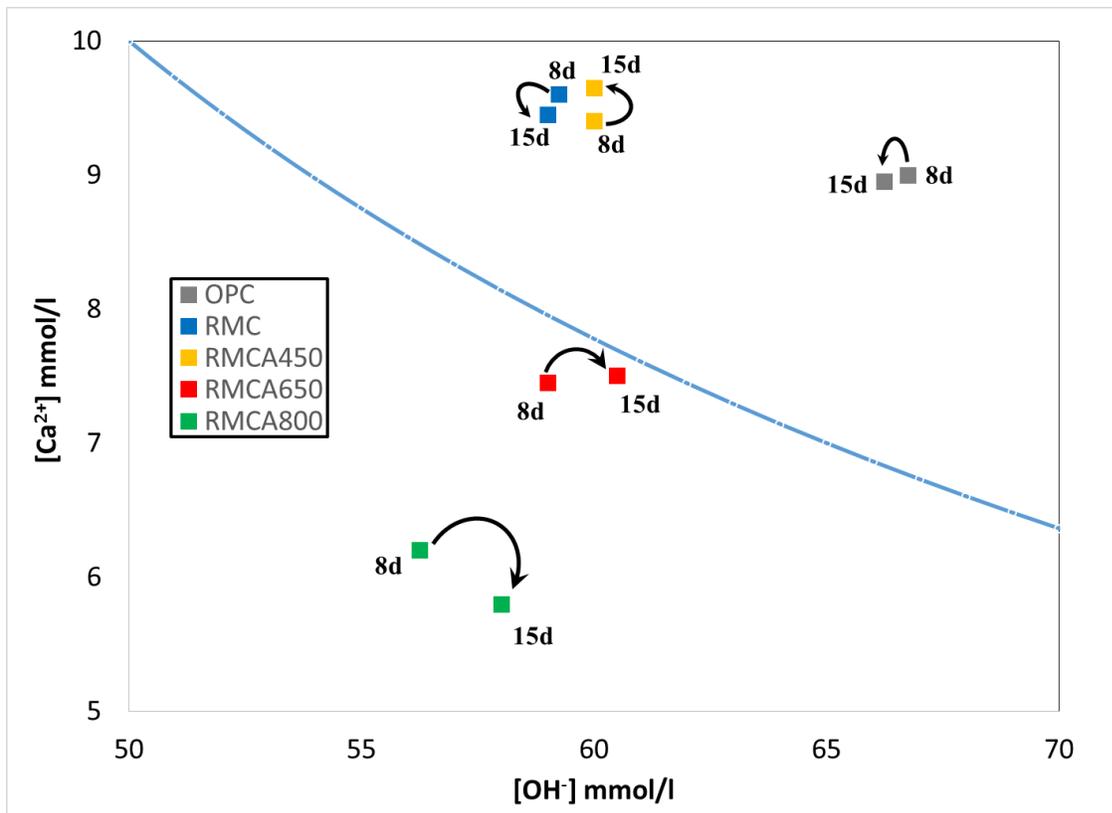


**Figura 62:** Relación entre cal fijada y resistencia a la compresión relativa (RCS) para cada tratamiento térmico. Se presentan los datos de cal fijada a 28 días de reacción, y valores de RCS a 28 días de curado.

En la Figura 63 se presentan las medidas de  $[CaO]$  y  $[OH^-]$  en solución acuosa a 8 y 15 días de reacción, tal como lo exige la norma UNE-EN-196-5. Las coordenadas de  $[CaO]$  y

[OH<sup>-</sup>] del RMC, RMCA450 y OPC están sobre la isoterma de solubilidad del CaO a 40 °C, lo que indica que estas muestras, de acuerdo con los criterios de este ensayo, no tienen actividad puzolánica. Así mismo, las muestras que se sometieron al tratamiento térmico a 650 y 800 °C si presentan actividad puzolánica, siendo RMCA800 la muestra de mayor puzolanidad.

Los resultados del ensayo de Frattini permitieron comprobar que la muestra calcinada a 800 °C es más reactiva que la muestra calcinada a 600 °C, confirmando que posiblemente el resultado de cal fijado para la muestra RMCA600 está sobreestimado por el fenómeno de adsorción de iones Ca<sup>2+</sup> por parte del carbón; y al mismo tiempo, se confirma que el tratamiento térmico con temperaturas superiores a 650 °C, generan un residuo con propiedades puzolánicas, debido a la descomposición de la caolinita y formación de metacaolín.



**Figura 63:** Ensayo de Frattini de las muestras RMC y RMCA con diferente tratamiento térmico.

### 5.2.8 Conclusiones

Se encontró que la actividad puzolánica del RMCA es fuertemente dependiente de la temperatura de calcinación y del tiempo de residencia en el horno; sin embargo, a tiempos de calcinación de 1 o 2 horas, el residuo solo presenta actividad puzolánica si es calcinado entre 650 y 800 °C. Los mejores resultados de fijación de cal y de resistencia a la compresión relativa se obtuvieron con un tiempo de residencia de 3 h para cada temperatura de calcinación.

Se confirmó que, mediante un tratamiento térmico adecuado, es posible transformar un residuo de bajo contenido de caolinita (14%) en una puzolana de buen rendimiento, ya que activando el residuo a 800 °C por 3h se logró alcanzar una fijación de cal del 77% y un valor de resistencia a la compresión relativa del 0.99%. Se comprobó que con una sustitución del 20% es posible obtener la misma resistencia a la compresión que el cemento patrón, a una edad de curado de 28 días.

Los índices de cristalinidad evaluados revelaron que la caolinita original contenida en el RMC es de baja cristalinidad, convirtiéndose en una de las posibles causas de su buen rendimiento como puzolana luego del tratamiento térmico.

Fue posible comprobar que existe una relación directamente proporcional, tanto de la resistencia a la compresión como de la cal fijada, con el porcentaje de amorfo en la muestra; sin embargo, calcinando el residuo a 1 y 2 horas, aunque se genera un cambio notorio en la fijación de cal, la resistencia a la compresión prácticamente no se altera, solo se generan cambios significativos a 3 h de calcinación.

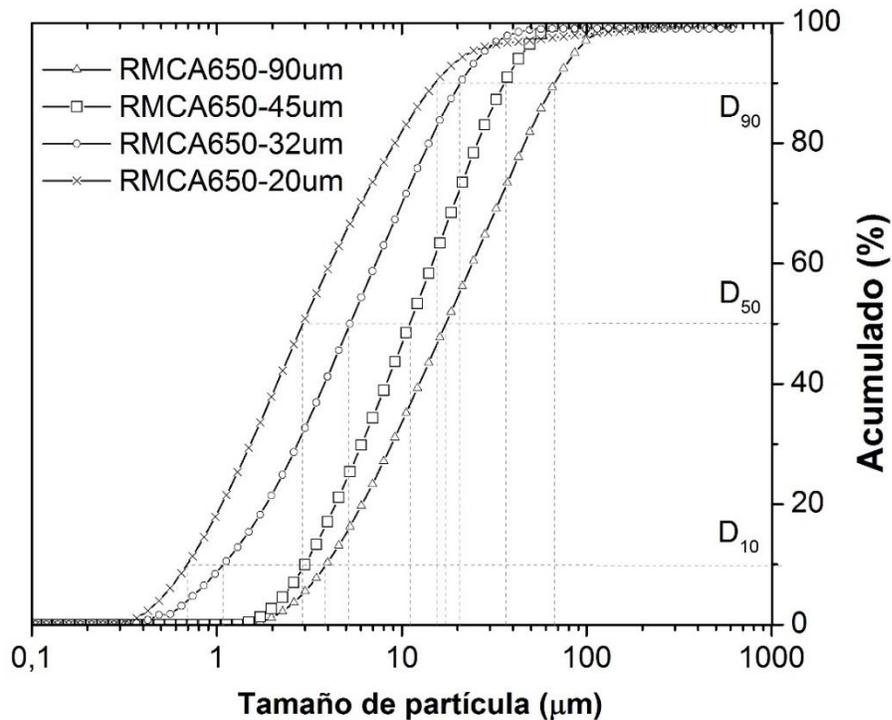
### 5.3 Estudio del residuo activado térmica y mecánicamente

Luego de realizar la activación térmica del RMC bajo diferentes tratamientos, se encontró que el tratamiento que genera la puzolana de mayor reactividad es calcinar el residuo a 800 °C por un periodo de 3 h. Sin embargo, no necesariamente es la opción más económica, debido a que la energía necesaria para incrementar la temperatura y el tiempo de largo de residencia en el horno, son una complicación para escalarlo a nivel industrial. Hoy en día, el propósito de los estudios es obtener la mejor relación costo - beneficio, es decir la arcilla calcinada con el mayor potencial puzolánico, mediante el tratamiento que

requiera la menor inversión de energía, que para este caso sería la menor temperatura y el menor tiempo de residencia. Por tanto, analizando los resultados y los estudios previos presentados en el estado del arte de este estudio, se decidió trabajar con la muestra calcinada a 650 °C/2h (RMCA), con el propósito de estudiar la posibilidad de mejorar la actividad puzolánica de este RMCA, mediante moliendas que pueden llegar a obtenerse a nivel industrial, pensando en una futura aplicación. Como se mencionó anteriormente, este residuo al igual que todas las muestras que se sometieron a los diferentes tratamientos térmicos fueron molidos hasta un 100% pasante 90  $\mu\text{m}$ . Por tanto la muestra calcinada a 650 °C/2 h y molida preliminarmente hasta un tamaño tope de 90  $\mu\text{m}$  se denotará de ahora en adelante como RMCA-90  $\mu\text{m}$ , y será la muestra de partida para todos los tratamientos mecánicos. Esta muestra de partida se molió manualmente hasta un 100% de pasante de los tamices de 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ , esto con el propósito de asegurar el tamaño máximo de cada material y así poder realizar posteriores correlaciones. Se estudió el efecto de la molienda sobre la distribución granulométrica, ASE y actividad puzolánica.

### **5.3.1 Efecto sobre la distribución granulométrica**

La Figura 64 permite observar el efecto que genera la molienda fina sobre la distribución granulométrica del residuo calcinado. Para ello se estudian cuatro muestras del mismo residuo pero todas sometidas a tratamientos mecánicos diferentes. Tal como se esperaba, entre más fino se molió el material, la curva de distribución acumulada tiende a tener menores valores. Como ejemplo se toma el  $D_{50}$ , los valores obtenidos para el residuo con la granulometría de partida de 90  $\mu\text{m}$  (RMCA650-90  $\mu\text{m}$ ), 45  $\mu\text{m}$  (RMCA650-45  $\mu\text{m}$ ), 32  $\mu\text{m}$  (RMCA650-32  $\mu\text{m}$ ) y 20  $\mu\text{m}$  (RMCA650-20  $\mu\text{m}$ ), son respectivamente 17.29, 11.15, 5.16 y 2.93  $\mu\text{m}$ . Se encontró que la molienda si afectó significativamente la distribución del tamaño de las partículas, resultando menores valores de  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{10}$ , a medida que la muestra se molió hasta pasar los tamices de 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ .

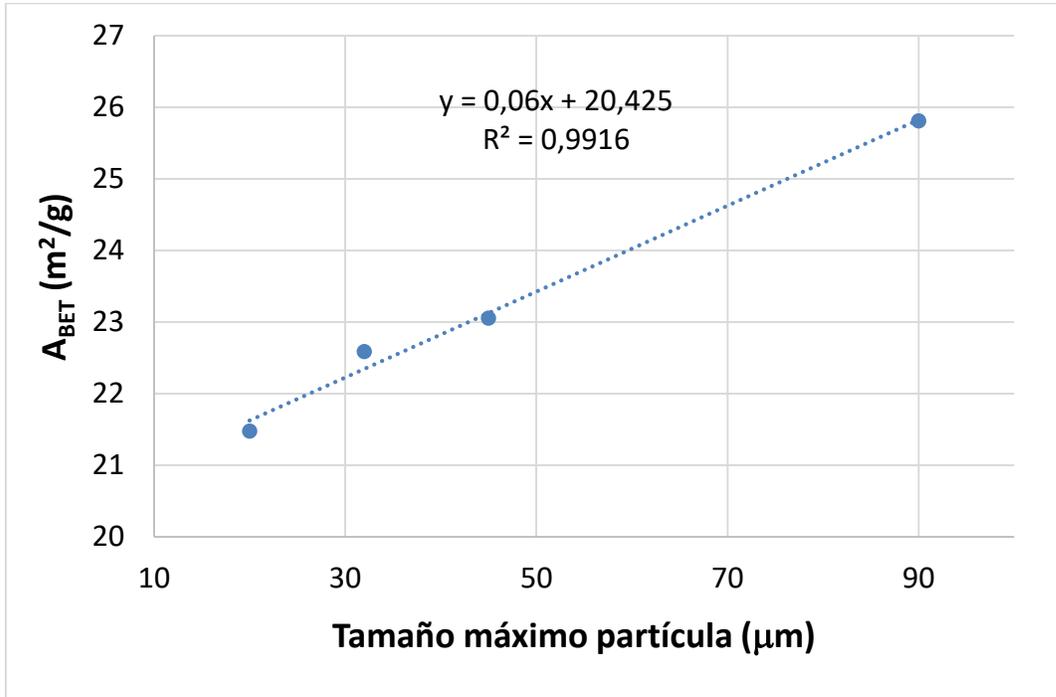


**Figura 64:** Efecto del tratamiento mecánico sobre la distribución granulométrica del residuo calcinado (RMCA600-2h).

### 5.3.2 Efecto sobre el área superficial específica (BET)

Respecto al efecto de la molienda del RMCA sobre el ASE-BET, se encontró que a medida que el material es molido hasta un tamaño de partícula menor, el ASE en lugar de aumentar disminuye. Este fenómeno posiblemente se debe a que el material tiene una fracción fina incluso en su estado natural, donde cerca del 10% corresponde a material con un tamaño de partícula inferior a 1 mm (Figura 31); adicionalmente, luego de moler el material hasta un 100% pasante 90  $\mu\text{m}$ , se observó que el material redujo drásticamente su tamaño de partícula, obteniéndose un  $D_{90}$  cercano al 41.92  $\mu\text{m}$  (Figura 47). Por consiguiente, al someterse nuevamente a una molienda fina, hasta diámetros de partícula considerablemente pequeños de acuerdo a la escala industrial que se suele manejar, pudo existir un fenómeno de aglomeración, donde realmente las partículas son tan pequeñas que se aglomeran al momento de realizar la medida en el analizador de ASE – BET, obteniéndose valores menores de área superficial específica (Figura 65). Sin embargo, los resultados de granulometría láser si demuestran que existió una reducción en el diámetro

de partícula a medida que se molió más fino, y es coherente con los resultados de puzolanidad que se presentan más adelante.

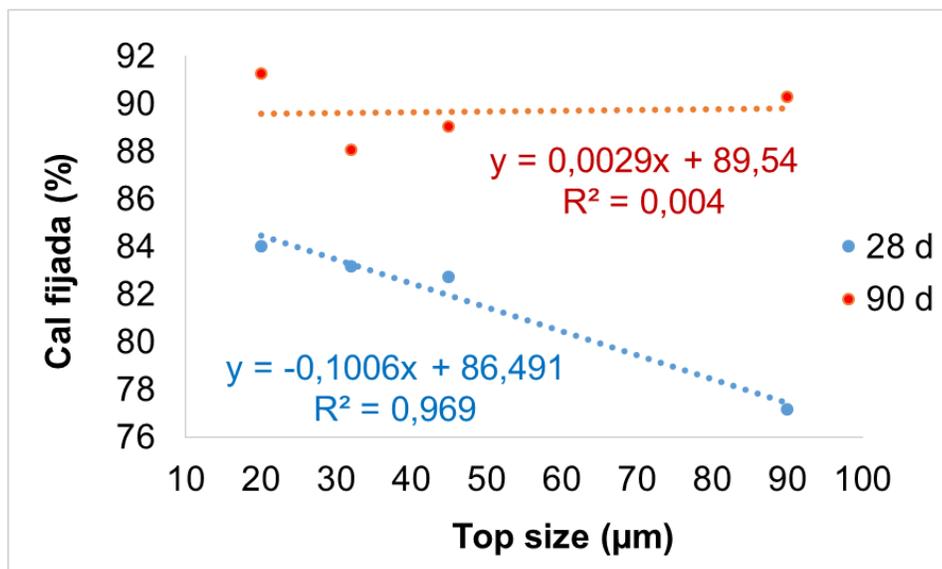


**Figura 65:** Efecto de la molienda del RMCA sobre el ASE – BET.

Yanguatin (2018) [111], encontró un comportamiento similar en el estudio de arcillas caoliníticas pobres, encontrando que para algunas arcillas de excavación, luego de someterlas a un tratamiento térmico entre 550 y 750 °C, el ASE-BET presentaba un comportamiento inverso al  $D_{50}$ ; los resultados de Yanguatin (2018) estuvieron de acuerdo con los obtenidos en este estudio, puesto que también se presentaron mayores valores de fijación de cal entre mayor fue la temperatura de calcinación, así disminuyera el valor de ASE-BET.

### 5.3.3 Efecto del tratamiento mecánico sobre la actividad puzolánica del residuo calcinado

El potencial puzolánico de las muestras sometidas a los tratamientos de molienda, también fue evaluado mediante los métodos directos e indirectos usados para evaluar las muestras calcinadas. Los resultados de fijación de cal por el método químico acelerado usado en este estudio, para un tiempo de reacción de 28 y 90 días, se presentan en la Figura 66.



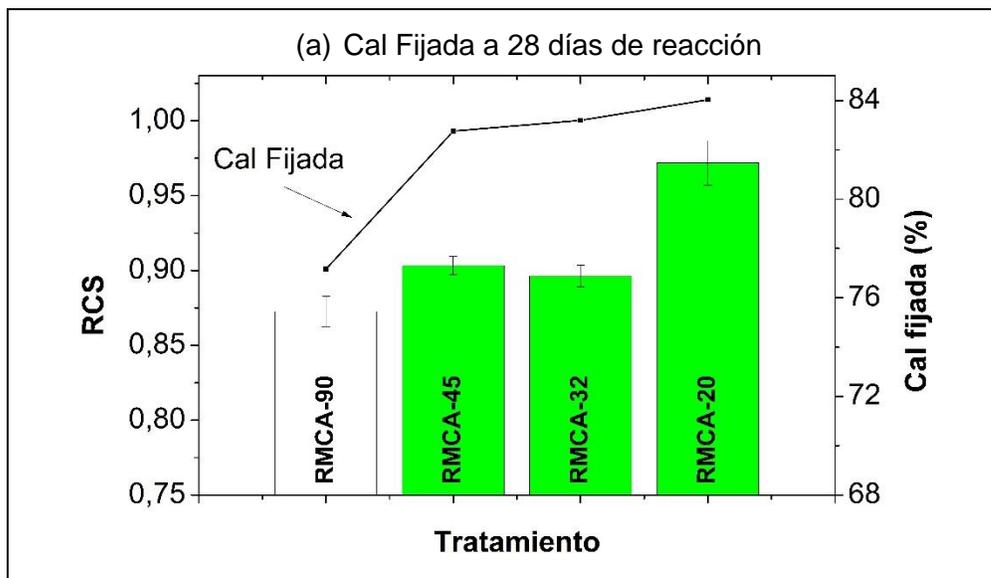
**Figura 66:** Fijación de cal de muestras molidas. 28 y 90d de reacción.

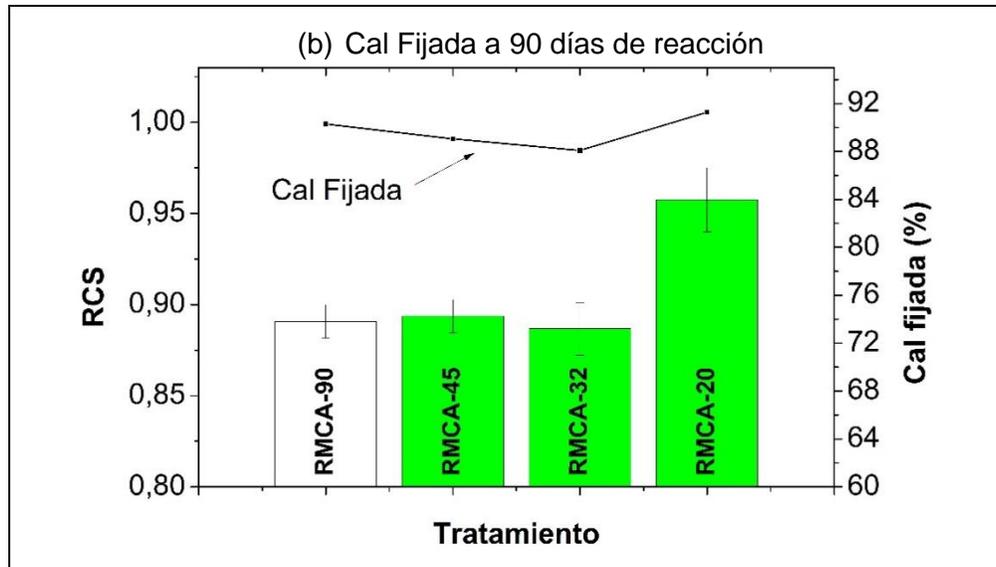
Se observa que a medida que se reduce en tamaño tope de la muestra (tope size), los valores de fijación de cal aumentan, lo que va de la mano con resultados posteriores. Esto posiblemente se debe a que entre más fino se muele el material, habrá más área disponible para la reacción puzolánica, y por ende aumentará la fijación de cal. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por granulometría láser ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{90}$ ), sin embargo, no con los de ASE-BET. Los resultados de ASE-BET revelaron que entre más fino se molía, por posibles efectos de aglomeración, el ASE disminuía; puede que en realidad el ASE si haya aumentado luego de cada molienda, corroborando los resultados de fijación de cal, pero al momento de realizar la medición en el analizador de porosidad, la muestra se aglomeró, falseando los resultados. Adicionalmente, el método de fijación de cal implica una dispersión de la muestra en polvo en un volumen definido de agua, por lo que es posible que las partículas que se encontraban aglomeradas por fuerzas electrostáticas, se hayan separado nuevamente, incrementando su ASE-BET al valor real. Por otro lado, se observa que la fijación de cal a 90 días oscila en un promedio de 90%, valor muy superior a la fijación de cal a 28 días, pero a diferencia del comportamiento con pendiente negativa a 28 días, se encontró que a 90 días la puzolana prácticamente ha fijado todo lo que ha podido, y es estable para todos los diámetros tope (top size) evaluados. Sin embargo, a una edad de 90 días, no se encontró una correlación entre el tamaño de la partícula (expresado en términos del tamaño máximo) y la fijación de cal, obteniéndose un ajuste muy poco significativo. A este punto, posiblemente el metacaolín generado durante la

activación térmica, se ha transformado casi en su totalidad en C-S-H y CASH, debido a la reacción puzolánica, independientemente del tamaño de partícula.

En general, se observa que la fijación de cal a 28 días de reacción si mejora luego del tratamiento mecánico, esto debido a que posiblemente a que el tamaño fino de partícula acelera la cinética de reacción tanto de las fases hidratadas propias del cemento, como de la reacción puzolánica. Así mismo, se encontró que a 90 días la fijación ya ha llegado a un punto estable, y no existe mejora considerable.

Los resultados del método indirecto por medio de determinación de resistencias relativas (RCS) a 28 y 90 días de curado, se presentan en la Figura 67, se realiza una comparación con la fijación de cal a 28 y 90 días de reacción, respectivamente.





**Figura 67:** Relación entre cal fijada y resistencia a la compresión relativa (RCS) para cada tratamiento mecánico. Tiempo de curado de 28 (a) y 90 días (b).

Para los morteros curados a una edad de 28 días, se encontró que luego de moler el RMCA650 a 45 y 32  $\mu\text{m}$ , se logra un pequeño incremento de resistencia comparado con la resistencia obtenida por el mortero sustituido con RMCA-90  $\mu\text{m}$  (mortero con granulometría de partida, sin molienda adicional), y la ganancia es cercana a 2 MPa. Sin embargo, si el residuo es molido hasta que todas las partículas sean inferiores a 20  $\mu\text{m}$ , la ganancia de resistencia es comparativamente mayor, cerca de 6 MPa. Estos resultados están de acuerdo con el incremento de la fijación de cal a medida que el RMCA se muele a tamaños menores. Por otro lado, cuando el mortero es curado a 90 días, las resistencias obtenidas por los morteros sustituidos con RMCA-45  $\mu\text{m}$  y RMCA-32  $\mu\text{m}$ , son prácticamente las mismas que el mortero de partida (RMCA – 90  $\mu\text{m}$ ).

Finalmente, se realizó el ensayo de Frattini con un porcentaje de reemplazo del 20% del cemento por el RMCA sometido a cada tratamiento mecánico (Figura 68). Se observa que nuevamente, la mejora de la puzolanicidad mediante el tratamiento fue muy pequeña para las muestras molidas a 45 y 32  $\mu\text{m}$ . Con este ensayo, la muestra molida hasta un tamaño tope de 20  $\mu\text{m}$ , también resultó ser la de mayor potencial puzolánico, tanto a 8 como a 15 días de reacción. Se encontró un comportamiento particular de las coordenadas  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{Ca}^{2+}]$  de estas muestras molidas, especialmente de las molidas hasta 45 y 20  $\mu\text{m}$ , ya que el valor de  $[\text{Ca}^{2+}]$  a 15 días fue mayor que a 8 días, esto posiblemente se debe al rango de

la escala tan reducido que se está manejando, con diferencias entre los dos valores en promedio de 2 o 3 mmol/l, y con las limitaciones del método especialmente al momento de titular, puede existir cierta imprecisión en el valor final de cada coordenada; adicionalmente, la disminución de la actividad puzolánica con el aumento del tiempo de ensayo podría deberse a que al ser un ensayo acelerado, reaccionó todo el MK presente hasta agotarse, continuando posteriormente con la producción de CH debido al avance en la hidratación del CP. Esto se puede comprobar debido a que no sólo aumento la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , sino también la de  $\text{OH}^-$ . Finalmnete, el comportamiento del OPC fue atípico, seguramente por carbonatación de la muestra.

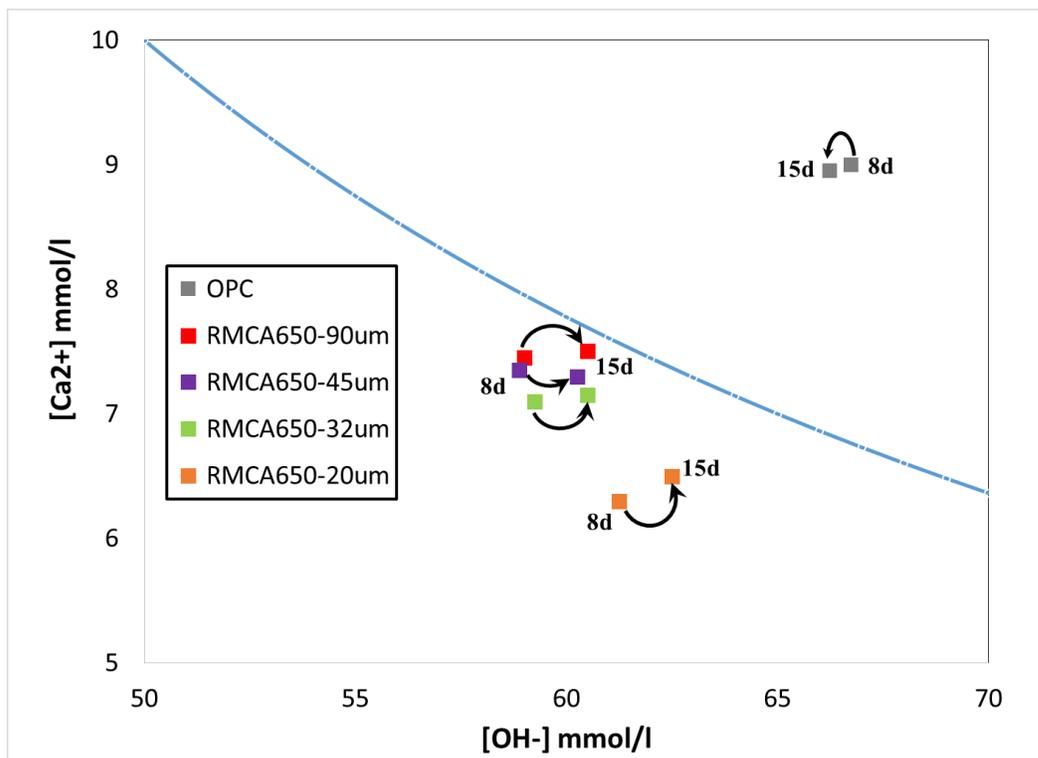


Figura 68: Ensayo de Frattini de las muestras RMCA sometidas a tratamiento mecánico.

### 5.3.4 Conclusiones

La molienda del RMCA generó un efecto directo sobre la distribución granulométrica del material, llevando la curva hacia diámetros menores, sin embargo, posiblemente por efectos físicos, este efecto no fue tan claro en los valores de área superficial específica.

La fijación de cal se incrementa al moler el residuo ya activado térmicamente, pero únicamente a una edad de reacción de 28 días, puesto que a 90 días se estabiliza por finalización de los procesos de hidratación y puzolánicos. Se podría decir que a 28 días influyó el tamaño de partículas y la cantidad de fase amorfa reactiva, mientras que a 90 días la variable de mayor influencia fué la cantidad de fase amorfa reactiva.

Se encontró que el tratamiento mecánico sí genera un incremento de la resistencia relativa a la compresión, sin embargo, la ganancia de resistencia de morteros sustituidos con el RMCA molido a 45 y 32  $\mu\text{m}$  es muy pequeña con respecto a la resistencia del mortero de partida (90  $\mu\text{m}$ ); mientras que si el RMCA es finamente molido hasta 20  $\mu\text{m}$ , la ganancia si llega a ser considerable, acercándose a la resistencia obtenida bajo el tratamiento térmico de 800 °C/3h.

Finalmente, el ensayo de Frattini permite confirmar que el tratamiento mecánico si genera un efecto de mejoramiento de las propiedades puzolánicas del RMCA, y que de los tratamientos evaluados, el que permite obtener los mejores resultados es moler el residuo hasta un 100% pasante 20  $\mu\text{m}$ .

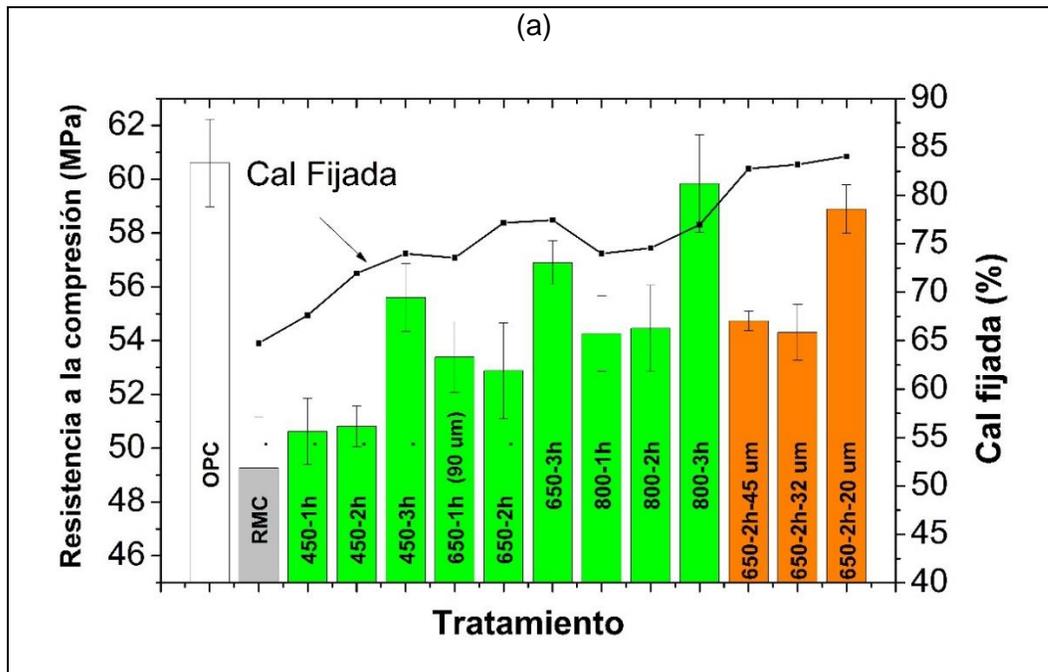
## **5.4 Estudios sobre morteros de cemento**

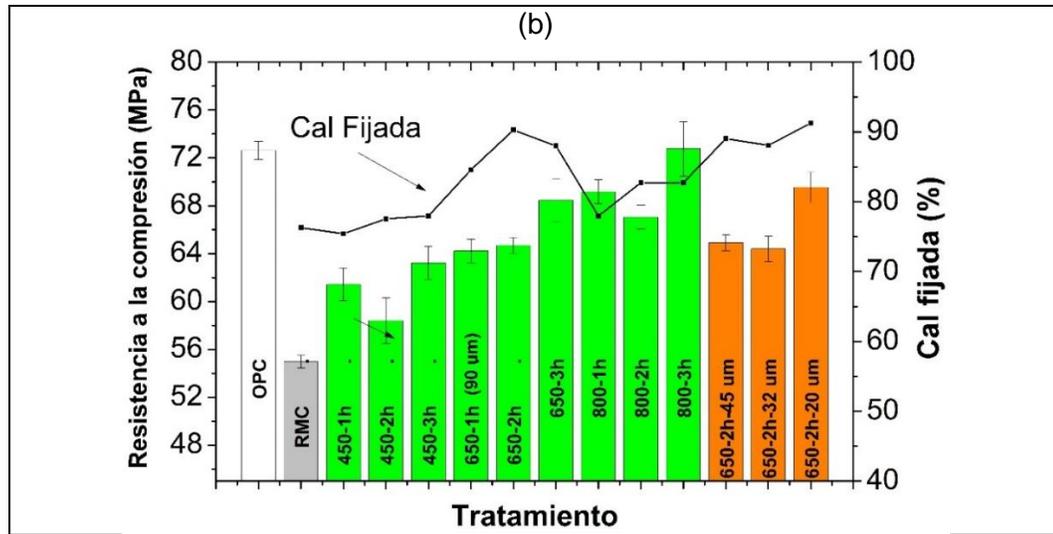
En esta sección se presentan los resultados de los ensayos físicos realizados sobre morteros adicionados con el RMC en su estado natural, RMCA activado mediante los diferentes tratamientos térmicos y RMCA activado mediante tratamiento mecánico después de ser calcinado (650 °C/2h). Respecto a los resultados de resistencia a la compresión, se presentan los valores absolutos y se realizó una comparación general de los valores de esta propiedad incluyendo todos los tratamientos realizados, tanto térmicos como mecánicos.

### **5.4.1 Resistencias a la compresión**

A continuación se presenta una comparación de los resultados de resistencias a la compresión de todos los tratamientos realizados al RMC, incluyendo tratamientos térmicos realizados sobre el RMC y los tratamientos mecánicos realizados a partir del RMCA650-90  $\mu\text{m}$ , tanto a 28 como 90 días de curado (Figura 69). Se observa que a 28 días de curado los mejores resultados se obtuvieron calcinando el residuo a 800 °C/3h, o calcinándolo a

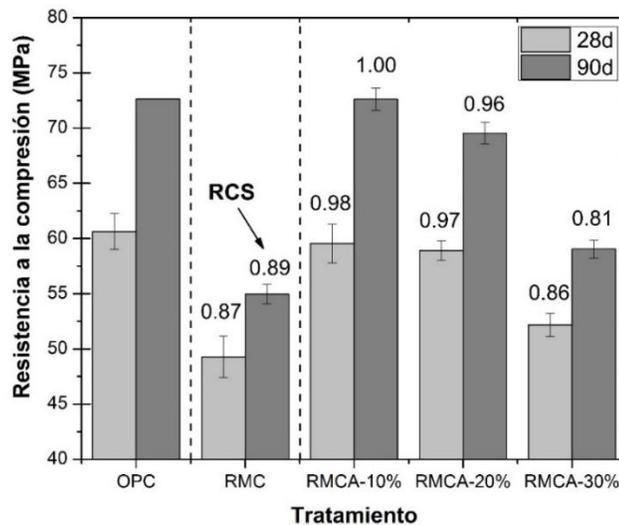
650 °C/2h y luego moliéndolo hasta un 100% pasante 20 μm, estos tratamientos generaron valores de resistencia muy cercanos al del cemento patrón. A 90 días de curado se mantiene la misma tendencia, sin embargo, en este caso la resistencia del mortero adicionado con 20% de RMCA800 °C/3h obtuvo prácticamente la misma resistencia que el cemento patrón. A 90 días de reacción, la fijación de cal es un poco más variable, pero aún mantiene la tendencia de crecer a medida que se incrementa la temperatura y tiempo de calcinación, sin embargo, las muestras sometidas a tratamientos térmicos generan los valores de fijación de cal más altos. Estos resultados están correlacionados, observándose que los mayores valores de fijación de cal corresponden a los valores de resistencia a la compresión más altos, esto confirma que el buen comportamiento mecánico se debe a la reacción puzolánica.





**Figura 69:** Resistencia a la compresión de todos los tratamientos realizados sobre el RMC. 28 (a) y 90 (b) días de curado. Valores absolutos.

Con el propósito de determinar el efecto del porcentaje de adición sobre la resistencia a la compresión, se elaboraron morteros con diferente grado de sustitución, usando OPC y variando el contenido de RMCA (activado 650 °C/2h) en 10, 20 y 30%. Se seleccionó la muestra de RMCA calcinado a 650 °C, por ser la muestra que presenta la mejor ventaja costo - beneficio, dado que aunque la muestra activada a 800 °C/3h presenta elevada actividad puzolánica, es el tratamiento que más energía requiere. Los resultados se detallan en la Figura 70.



**Figura 70:** Resistencia a la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución del RMCA650-2h. 28 y 90 días de curado. RCS: Resistencia relativa a la compresión (comparada con el OPC a 28 y 90 días según corresponda).

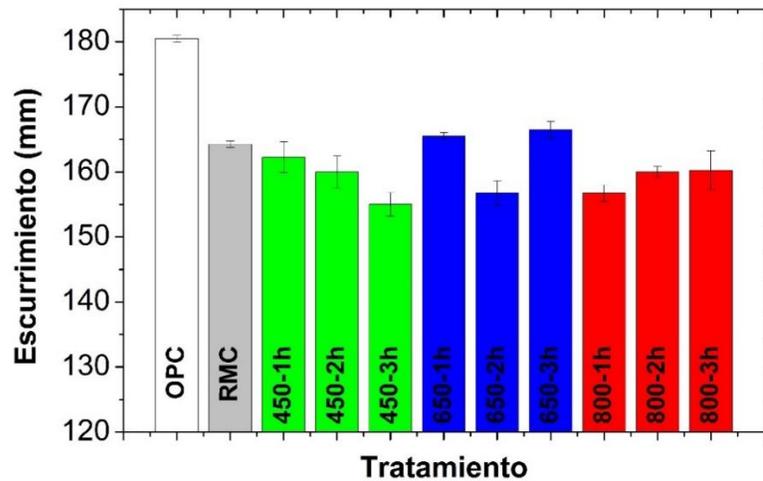
Se observa que entre mayor es el grado de sustitución del RMCA, la resistencia a la compresión del mortero tiende a ser menor, esto debido al efecto dilución del cemento, puesto que existirá una cantidad ponderada menor de alita y belita, y por consiguiente menor cantidad de C-S-H, lo que reduce la resistencia a la compresión. Sin embargo, se destaca que la resistencia a la compresión del mortero sustituido en un 10% con el RMCA, alcanza un valor de RCS de 0.98 a 28 días de curado, y a 90 días de curado llega a tener el mismo valor de resistencia que el mortero control elaborado únicamente con OPC. Incluso con 20% de sustitución se alcanza un valor de RCS del 0.97 y 0.96, a 28 y 90 días de curado, respectivamente; prácticamente igual al valor de resistencia del mortero control.

Finalmente, con 30% de adición, la pérdida de resistencia del mortero a 28 y 90 días de curado, comparada con el control es cercana al 14 y 19%, respectivamente; se obtuvo una pérdida de resistencia menor a que la que se obtendría por el efecto dilución debido al reemplazo de 30% de cemento por un material no puzolánico, ya que esta equivaldría a una pérdida de resistencia cercana al 21%, asumiendo un factor clínker del 95% (CEM I 42.5 R), y un contenido total de alita y belita del 70 % (resultado de DRX-Rietveld del OPC). Esto indica que las reacciones puzolánicas tuvieron más peso que la reducción del contenido de alita y belita, incluso con 30 % de adición.

#### **5.4.2 Efecto sobre el escurrimiento**

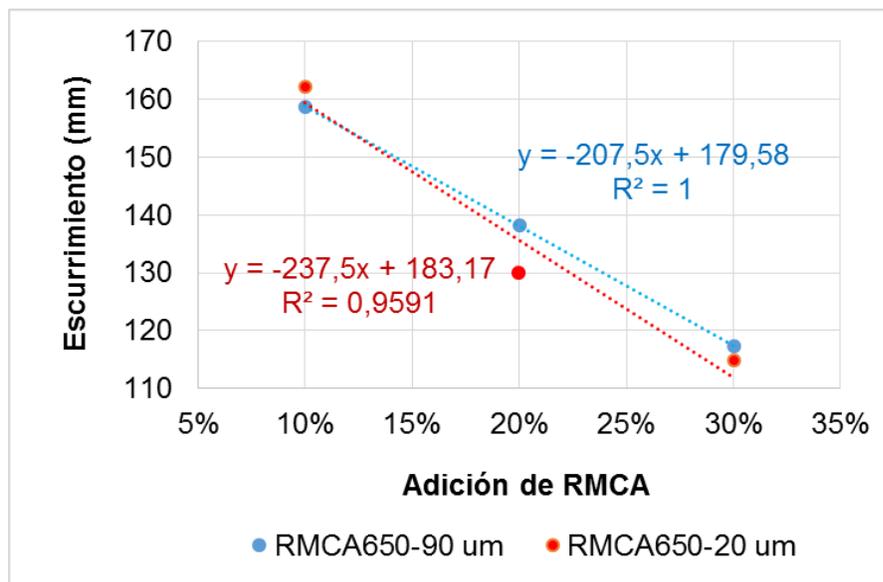
En general, se observó que la adición de RMCA afecta el escurrimiento del mortero, reduciendo su fluidez, factor muy importante para la trabajabilidad del mismo. No se observaron tendencias claras entre los tratamientos térmicos usados y el valor de escurrimiento medido en mm sobre la mesa de sacudidas, sin embargo, todos resultaron ser menores que la muestra control, indicando que demandan mayor cantidad de agua (Figura 71).

Por otra parte, se encontró que sí existe un buen ajuste de correlación entre el porcentaje de adición del RMCA (650 °C-2h) y el escurrimiento (Figura 72), observando que entre mayor es el porcentaje de adición, menor fluidez adquiere el mortero y por consiguiente el escurrimiento alcanzado también es menor.

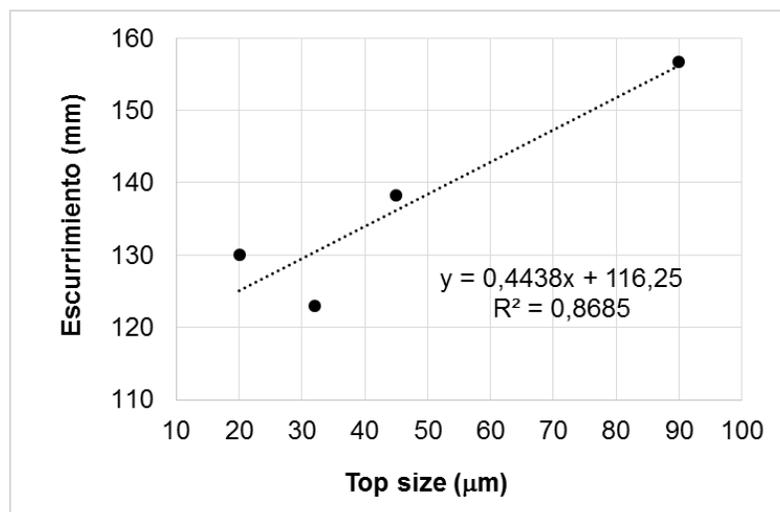


**Figura 71:** Efecto del tratamiento térmico del RMCA sobre el escurrimiento del mortero.

Sin embargo, con 10% de adición es posible obtener un valor de escurrimiento prácticamente igual al del mortero control, por lo que se podría decir que es posible que presenten el mismo grado de trabajabilidad. También se observa que el residuo molido hasta un tamaño tope de 20  $\mu\text{m}$ , redujo en un mayor grado el escurrimiento que el residuo molido a 90  $\mu\text{m}$ , especialmente con 20 y 30 % de adición. La correlación entre el tamaño tope de partícula y el escurrimiento se presenta en la Figura 73.



**Figura 72:** Correlación entre el contenido de RMCA y el escurrimiento. RMCA sometido a diferentes grado de molienda (90 y 20  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 73:** Efecto del tamaño tope de partícula del RMCA sobre el escurrimiento del mortero.

Este fenómeno posiblemente se debe al efecto de adicionar un material que es capaz de absorber y retener agua, como suele ser el caso de los materiales arcillosos, reduciendo la relación agua/cemento efectiva en la matriz de cemento, y por consiguiente su fluidez [19]. Entre más fino esté el material, mayor será la superficie disponible para interactuar con el agua y adsorberla superficialmente. Es posible que el uso de un superplastificante pueda contribuir a solucionar este inconveniente y así poder contemplar porcentajes de adición elevados. Sin embargo, con 10 y 20 % de adición, se presenta un comportamiento adecuado.

### 5.4.3 Estudio de la resistividad eléctrica en barras de mortero

Este experimento se realizó con el doble propósito de tener una idea general de los cambios que pudieron llegar a generarse a nivel microestructural, por variabilidad en la porosidad, especialmente en la conectividad de poros, y al mismo tiempo confirmar los efectos puzolánicos de los residuos evaluados. Todos los materiales evaluados se molieron hasta la misma granulometría (100% pasante tamiz de 90 μm) con el fin de fijar esta variable. Se evaluó la resistividad eléctrica de morteros elaborados con el residuo en su estado natural (RMC), con un 20% de adición, y morteros adicionados en un 10, 20 y 30 % con RMCA (650 °C/2h). Se tomó la resistencia del mortero de OPC para poder contrastarlo con los morteros adicionados con la puzolana (Figura 74). Se observa que

aproximadamente, hasta el día 10 del análisis, el mortero patrón de OPC presentó una mayor resistividad eléctrica que los morteros adicionados, esto se debe posiblemente que hasta ese momento, se han desarrollado principalmente las reacciones de hidratación del cemento (alita y belita), y la reacción puzolánica no ha tomado gran relevancia. Por consiguiente, los poros del cemento se están empezando a llenar principalmente de fases sólidas producidas por la hidratación del clínker. El efecto dilución de clínker (por reemplazo con la puzolana), genera que se produzca menor cantidad de hidratos, y por eso la reducción de resistividad en morteros con RMC y RMCA. Así mismo, después del día 10, la resistividad de los morteros adicionados con RMCA comienza a incrementarse y supera la del mortero control por una gran diferencia. Esto se relaciona con la reducción de poros conectados, debido a que se han ido saturando con fases sólidas (productos hidratados) derivados de la reacción puzolánica con la portlandita generada de la hidratación del  $C_3S$  y  $C_2S$ , lo que genera reducción de solución de poro y por consiguiente refinamiento de la microestructura; esto reduce la conductividad eléctrica al no existir un medio por el que pueda conducirse la corriente eléctrica, lo que termina en un aumento en la resistividad eléctrica [131], [132], [90].

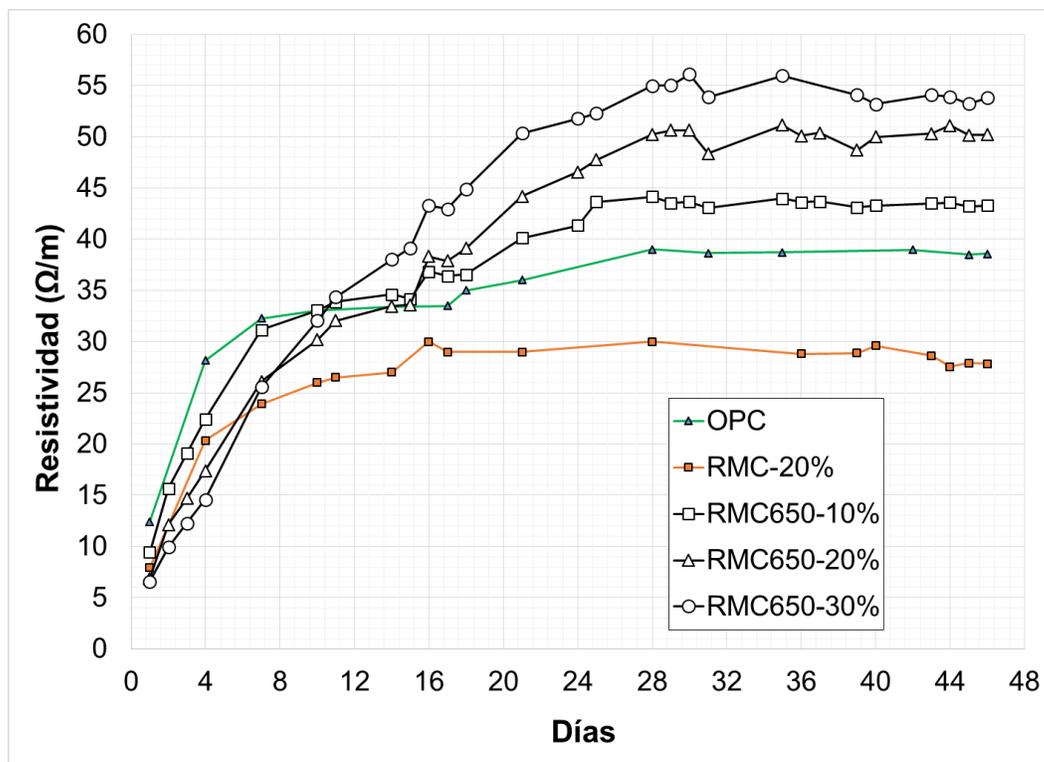
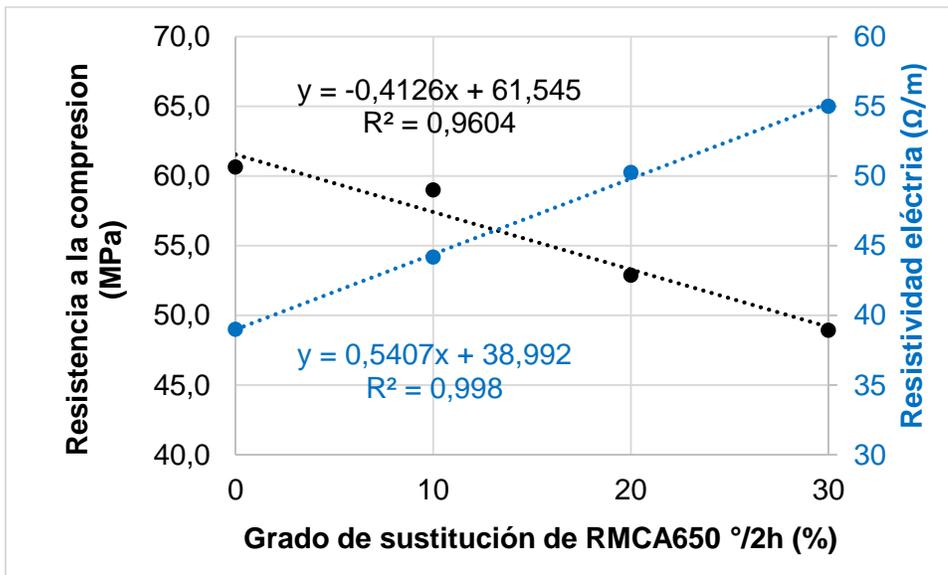


Figura 74: Resistividad eléctrica de barras de mortero adicionadas con RMC y RMCA.

Es prueba evidencia que los morteros con RMC sin tratar no generan actividad puzolánica, dado que su resistividad eléctrica siempre estuvo por debajo del mortero control, induciendo que no presentó refinamiento de poros. Finalmente, se encontró que entre mayor sea el porcentaje de sustitución de RMCA, mayor será la resistividad eléctrica obtenida, sin embargo aunque exista mayor resistividad y por ende refinamiento de poros, no necesariamente corresponde a mayores resistencias a la compresión, como se observa en la Figura 75, incluso se encontró tendencia a tener un comportamiento inverso. Esto se debe a que el refinamiento de poros de la matriz de cemento, resulta ser mayor entre mayor sea el grado de sustitución de la puzolana, sin embargo, este refinamiento de la distribución de poros y las reacciones puzolánicas que se desarrollen, no compensan totalmente la disminución de alita y belita por efecto de la sustitución de cemento.

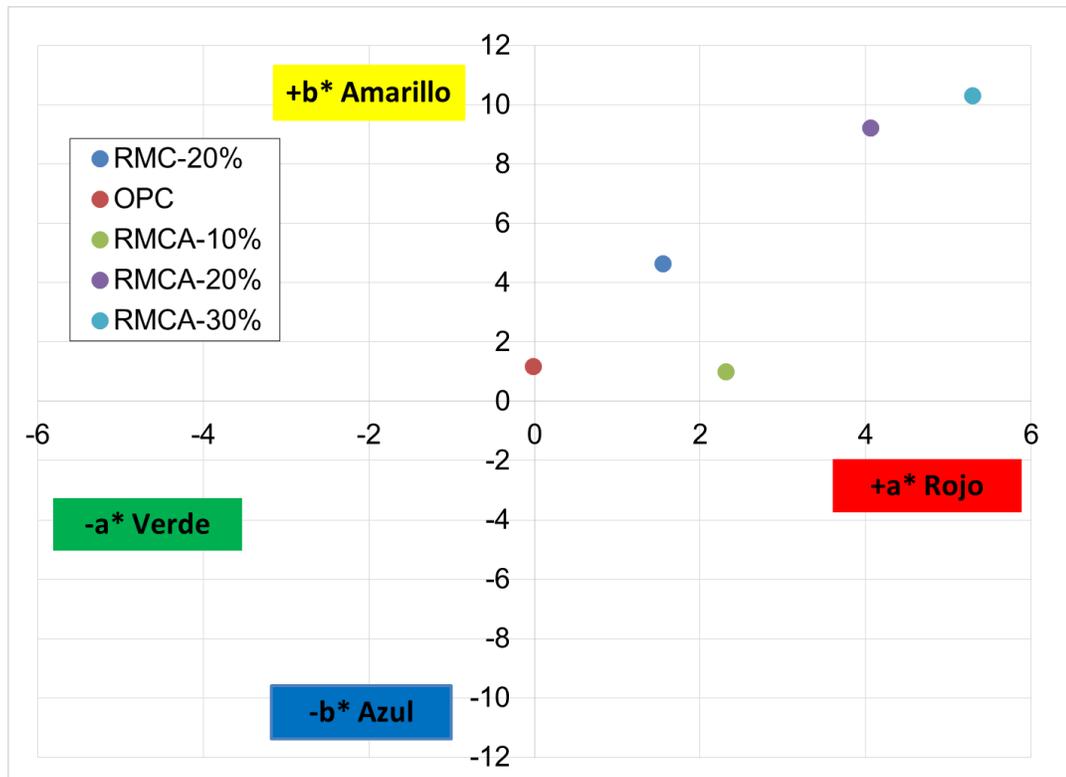


**Figura 75:** Correlación entre la resistencia a la compresión y la resistividad eléctrica, con diferentes grados de sustitución del RMCA. Morteros curados a 28 días.

#### 5.4.4 Efecto de la adición del residuo sobre el color del mortero

Dado que este tipo de estudios puede llegar a ser escalado a nivel industrial, se realizó un estudio del efecto que tiene la adición del residuo calcinado sobre el color del mortero, el cual se utilizaría para labores de mampostería entre muchos otros fines. El residuo al calcinarse adquirió tonalidades rojizas debido a los elementos cromóforos, especialmente óxidos de hierro, presentes en la muestra. La Figura 76 permite observar que entre mayor

sea el contenido de RMCA el mortero tiende a tener coloraciones mayores entre el rojo y amarillo (rojizas), siendo un factor a tener en cuenta al momento de su aplicación industrial.



**Figura 76:** Efecto de la adición del RMC y RMCA (650 °C/2h) sobre el color del mortero.

### 5.4.5 Conclusiones

Se encontró que los valores más altos de resistencia a la compresión se logran sometiendo el RMC a un tratamiento térmico de 800 °C por 3h, o con un tratamiento combinado, calcinándolo a 650 °C/2h y posteriormente moliéndolo hasta un 100% pasante tamiz de 20 μm.

Se encontró que el RMCA presenta un excelente comportamiento como puzolana, puesto que con un reemplazo del 10 % del RMCA650-2h prácticamente se alcanza el mismo valor de resistencia que el mortero control (solo OPC) tanto a 28 y 90 días de curado. Por su parte, un reemplazo del 20 % permite obtener resistencias relativas cercanas de 0.97 y 0.96, a 28 y 90 días de curado.

Fue posible relacionar la resistividad eléctrica con el comportamiento puzolánico del RMCA, encontrándose que a edades tempranas, priman las reacciones y fases generadas a partir de la hidratación del cemento, obteniendo mayor valor de resistividad eléctrica el mortero control por sobre los morteros adicionados. Sin embargo, a edades tardías, posiblemente por efecto de las reacciones puzolánicas que empiezan a desarrollar, se incrementa el grado de refinamiento de poro, reduciendo la conectividad entre los poros de los morteros adicionados, y por ende, reduciendo su resistividad eléctrica.

Finalmente, la adición del residuo en una matriz de cemento puede llegar a generar cambios de color hacia tendencias rojizas, siendo mayor la coloración entre mayor sea el grado de adición. Este factor se debe tener en cuenta al momento de la aplicación y funcionalidad de pastas, morteros y hormigones.

## 5.5 Estudios sobre pastas de cemento

En paralelo con los estudios sobre morteros también fueron elaboradas pastas con los residuos tratados térmica y mecánicamente, con el propósito de identificar los efectos que puede generar la adición del residuo sobre propiedades físicas como la demanda de agua, el tiempo de fraguado o la expansión.

### 5.5.1 Efecto sobre la demanda de agua

En primer lugar, se analizó el efecto de los diferentes tratamientos térmicos sobre la demanda de agua de la pasta. Para ello se estudió el cambio en la relación a/C (agua/cemento+residuo) de la pasta luego de adicionar un 20 % del RMC en su estado natural sin activar y activado térmicamente a las diferentes temperaturas que se han definido en este estudio (450, 650 y 800 °C), en todas las calcinaciones se estableció un tiempo de permanencia en el horno de 2 horas. Los resultados se presentan en la Tabla 19.

**Tabla 19:** Efecto de la adición del RMC sometido a diferentes tratamientos térmicos sobre la relación agua/cemento en pastas (20 % de adición). 2 h de calcinación.

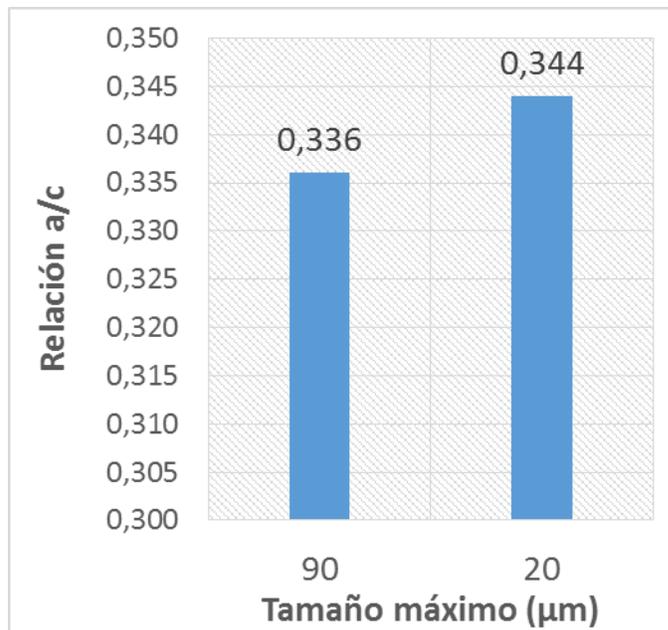
Muestra	Tratamiento térmico	Cemento:Residuo (%)	Relación a/C
OPC	-	100:0	0.25
RMC	Sin calcinar	80:20	0.28

RMCA450	450 °C/2h	80:20	0.27
RMCA650	650 °C/2h	80:20	0.34
RMCA800	800 °C/2h	80:20	0.36

Se encontró que la demanda de agua en general no es afectada en gran medida por la adición del residuo. Encontrándose que adicionando un 20 % del RMC en su estado natural genera un aumento poco significativo en la relación a/C (0.28), con respecto a la de la pasta control (0.25). Sin embargo, los valores de relación a/C de las muestras calcinadas, aunque siguen siendo cercanos al valor de demanda de agua de la pasta con RMC, resultan ser mayores a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, algo contradictorio con el comportamiento encontrado en arcillas caoliníticas, en las que se han encontrado que la demanda de agua disminuye a medida que la temperatura de calcinación aumenta [36]. Este fenómeno posiblemente se deba, en primer lugar, a su mineralogía, He Ch. et al. (1995) [36] encontró que la demanda de agua de arcillas base caolinita e illita, no disminuye significativamente entre mayor es el grado de deshidroxilación, como en otro tipo de arcillas. Por otro lado, se conoce que la demanda de agua se incrementa a medida que aumenta el contenido de metacaolin reactivo en la arcilla [133], lo que resulta coherente con el contenido de material amorfo encontrado en las muestras del residuo calcinado (RMCA) estudiado en este trabajo, el cuál también se incrementó a medida que aumentó la temperatura de calcinación. También, debido a que se está adicionando un residuo que es más fino que el OPC, genera un incremento en la demanda de agua [57]. Finalmente, es posible que exista hidratación de algunos óxidos minoritarios de hierro, calcio o magnesio, formando hidróxidos, y tomando parte del agua absorbida.

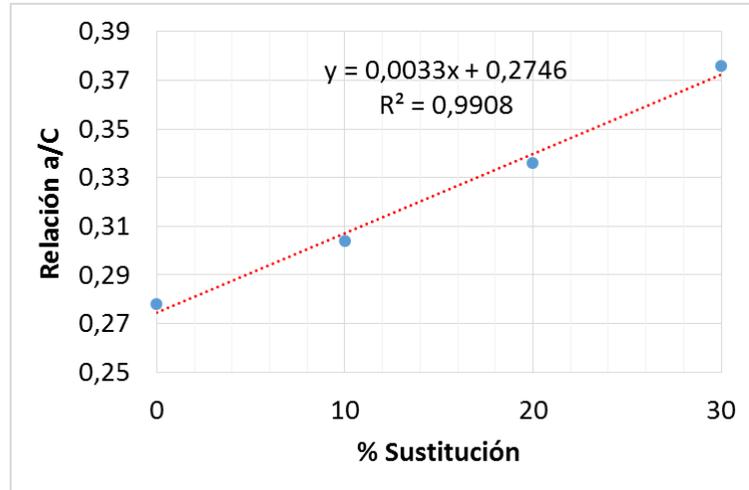
Por otro lado, se comprobó que la granulometría de la puzolana es un factor clave que afecta directamente la demanda de agua de la pasta, tal como otros autores lo han confirmado [57], [133]. Para ello, se elaboraron pastas con 20 % de reemplazo del RMCA650 °C/2h, pero molido hasta un 100 % pasante 90 y 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente; permitiendo estudiar únicamente el efecto de la finura del RMCA sobre la demanda de agua (Figura 77). Se confirmó que la pasta adicionada con el RMCA molido hasta un tamaño tope de 20  $\mu\text{m}$ , demanda mayor cantidad de agua que la muestra molida hasta un tamaño tope de 90  $\mu\text{m}$ , sin embargo el aumento es muy pequeño, por lo que es posible asumir que mantiene prácticamente la misma demanda de agua. Convirtiéndose en un

punto positivo con respecto a la posibilidad de usar la puzolana molida finamente, sin perjudicar su trabajabilidad.



**Figura 77:** Demanda de agua de pastas de cemento elaboradas con 20 % de RMCA650 °C/2h, con tamaño tope de 90 y 20  $\mu\text{m}$ .

Finalmente, se estudió el efecto del grado de adición del RMCA sobre la demanda de agua de la pasta. Para ello, se calculó la relación a/C de pastas elaboradas con RMCA650 °C-90  $\mu\text{m}$ , variando la adición en 10, 20 y 30 % (Figura 78). Se encontró que la relación a/C aumenta significativamente a medida que se incorpora un mayor contenido de puzolana en la pasta, pasando de una relación a/C de 0.28, correspondiente a la pasta control (100 % OPC), a relaciones de 0.30, 0.34 y 0.38, para 10, 20 y 30 % de adición de RMCA, respectivamente. Esto se debe a que se está incorporando en un mayor grado, un material que es más fino que el OPC y que al mismo tiempo, tiene una distribución granulométrica más estrecha [134].

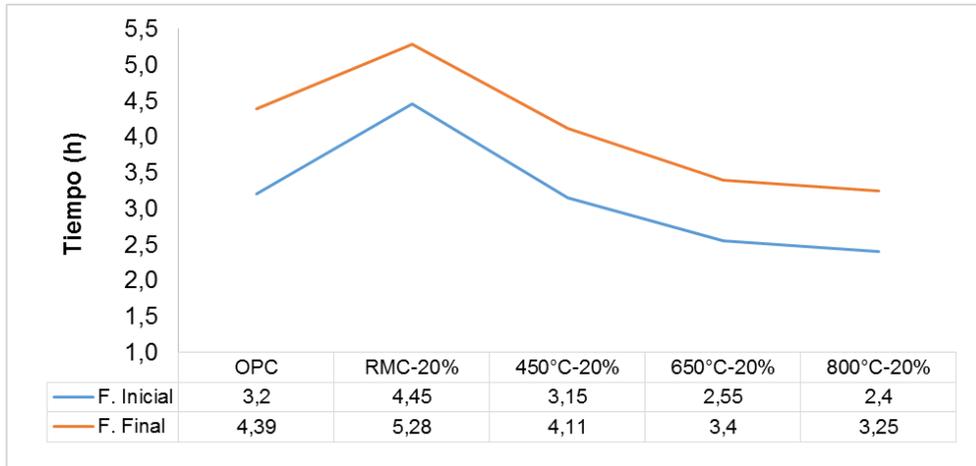


**Figura 78:** Efecto del porcentaje de sustitución del RMCA sobre la demanda de agua de pastas de cemento. Residuo calcinado a 650 °C/2h-90 μm.

### 5.5.2 Efecto sobre el fraguado

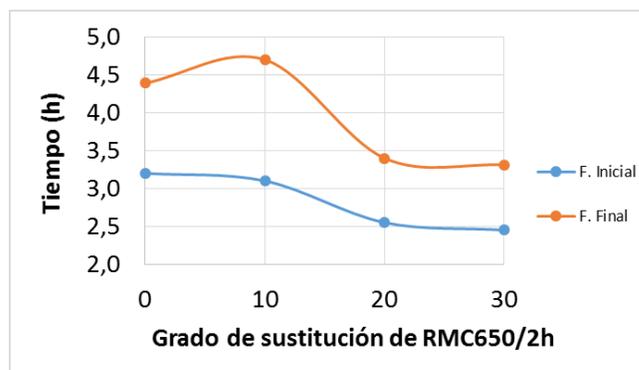
Otra propiedad fundamental asociada a la trabajabilidad y funcionalidad de la pasta, es el tiempo de fraguado. Para estudiar el efecto del tratamiento térmico del RMC sobre el fraguado inicial y final, se elaboraron pastas con 20 % de adición del RMC sin calcinar y calcinado a 450, 650 y 800 °C (Figura 79). Se encontró que la adición del RMC en su estado natural incrementa los tiempos de fraguado (inicial y final), de acuerdo a Beltramini et. al (2010) [19], este fenómeno se debe a que el porcentaje de trazas de carbón tiende a provocar retrasos en la cinética de hidratación del cemento, retrasando los tiempos de fraguado.

Así mismo, a medida que se calcina el residuo, los tiempos de fraguado se acortan, esto debido a dos factores principalmente, en primer lugar a que el material carbonoso se ha reducido por el efecto térmico, y en segundo lugar, se genera un efecto adicional de aceleración de la cinética de hidratación debido a la presencia de metacaolín (MK) y a la finura del residuo [48], llegando a tener tiempos de fraguado incluso menores que la pasta control; esto, siempre y cuando la relación  $C_3S:MK$  esté por debajo de 1.40, que equivale a un reemplazo hasta del 30 % de clínker por puzolana [135].

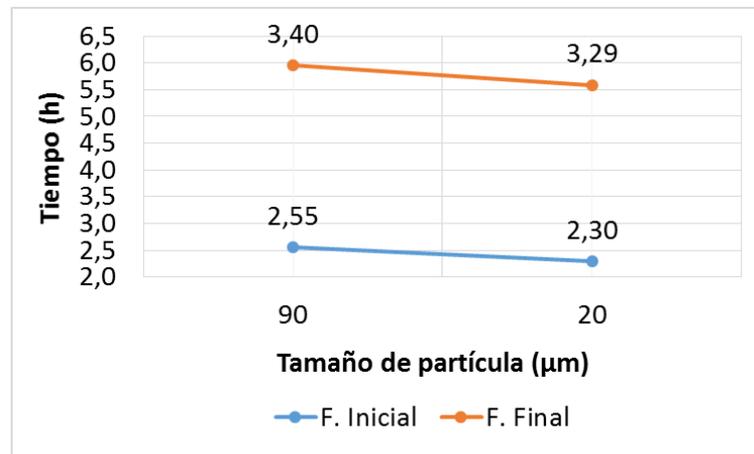


**Figura 79:** Efecto de la adición del RMC sometido a diferentes tratamientos térmicos sobre el fraguado inicial y final de pastas de cemento.

Por otro lado, cuando se incorporó un mayor porcentaje de puzolana (RMCA605/2h), los tiempos de fraguado tendieron a disminuir considerablemente (Figura 80). Este fenómeno se puede atribuir a que entre mayor contenido de puzolana se adicione, mayor contenido de metacaolinita tendrá la pasta, y por consiguiente, se generará un aceleración en la velocidad de hidratación de la alita. Así mismo, se está incorporando un material muy fino, que también ayuda a acelerar la cinética de hidratación [48]. Este efecto de la finura también se puede observar en la Figura 81, donde se determinó el tiempo de fraguado de dos pastas adicionales con el RMCA sometido al mismo tratamiento térmico (650° C/2h), pero molido hasta 100% pasante 90 y 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Nuevamente, entre más fino el material, mayor aceleración de la velocidad de hidratación, y por consiguiente, se reducen los tiempos de fraguado.



**Figura 80:** Efecto del porcentaje de sustitución del RMCA (650 °C/2h) sobre el tiempo de fraguado de pastas de cemento.



**Figura 81:** Efecto del tamaño de partícula tope (top size) del RMCA (650 °C/2h) sobre el tiempo de fraguado de pastas de cemento.

### 5.5.3 Efecto sobre la expansión

Los resultados de estabilidad de volumen, específicamente de expansión en pastas mediante el aparato de Le Chatelier (aguja de expansión), revelaron que no se presentó expansión en ninguna de las muestras evaluadas, adicionadas tanto con el RMC como con el RMCA.

### 5.5.4 Conclusiones

En general, se observó que la adición de ACWR afecta el escurrimiento del mortero, reduciendo su fluidez, factor muy importante para la trabajabilidad del mismo. No se observaron tendencias claras entre los tratamientos térmicos usados y el valor de escurrimiento medido (mm) sobre la mesa de sacudidas, sin embargo, todos resultaron ser menores que la muestra control, indicando que demandan mayor cantidad de agua.

Se encontró que la relación agua/cemento (a/C) en general no es afectada en gran medida por la adición del residuo.

La demanda de agua se incrementa a medida que aumenta la temperatura de calcinación, y a medida que se adiciona un residuo más fino que el OPC, debido a fenómenos de área superficial específica.

Finalmente, se encontró que a medida que se calcina el residuo, los tiempos de fraguado se acortan, esto debido a dos factores principalmente, en primer lugar a que el material carbonoso se ha reducido por el efecto térmico, y en segundo lugar, se genera un efecto adicional de aceleración de la cinética de hidratación debido a la presencia de metacaolín y a la finura del residuo.



## 6. Conclusiones y recomendaciones

### 6.1 Conclusiones generales

El residuo de la minería del carbón estudiado en esta investigación resultó tener las características necesarias requeridas para una puzolana:

- Está formado principalmente por los óxidos de silicio, aluminio y hierro, especialmente luego de su calcinación.
- El material, después de una molienda hasta 100% pasante 90 m, presenta una distribución granulometría muy fina, tanto en su estado natural como calcinado, siendo incluso menor que la cemento control (OPC).
- Presenta un contenido de minerales arcillosos potencialmente activables con tratamiento térmico, caolinita (14 %) e illita (6,51 %).
- Luego de su activación térmica, el material presenta un contenido de material amorfo significativo (hasta del 50%, claro está sin descontar el error de estimación de amorfo debido al carbón inquemado).

Mediante activación térmica del residuo es posible generar un material con propiedades puzolánicas apropiadas debido al metacaolín generado. Los mejores resultados se obtienen calcinando el material a 800 °C por 3 horas de residencia en el horno, obteniendo una eficiencia de fijación de cal (hasta del 77 %) similar al de otras puzolanas convencionales. Se lograron obtener resultados de resistencia a la compresión con sustituciones hasta del 20 % del orden del 0.99 %, prácticamente igual a la resistencia obtenida por el cemento patrón.

Mediante un tratamiento mecánico fue posible mejorar la actividad puzolánica del residuo ya tratado térmicamente, obteniendo los mejores resultados de puzolanidad luego de moler el residuo hasta un 100% pasante 20  $\mu\text{m}$ , logrando valores de fijación de cal del orden del 84 % y 91 %, a 28 y 90 días de reacción, sin embargo, la fijación de cal se estabiliza a los 90 días de reacción; respecto a resistencia relativa a la compresión, mediante este mismo tratamiento mecánico, se alcanzan valores cercanos a 0.96, tanto a 28 como a 90 días de curado.

Se encontró que la adición del residuo reduce significativamente el escurrimiento de los morteros, y esta reducción es mayor a medida que se aumenta el porcentaje de sustitución. Debido a la finura del material, el tiempo de fraguado de las pastas tiende a ser menor y la demanda de agua se incrementa a medida que se aumenta el porcentaje de sustitución del residuo. Finalmente, la adición del residuo puede llegar a generar cambios significativos en la coloración de pastas y morteros, generando tonalidades rojizas.

En conclusión, se comprueba que mediante una combinación de tratamientos térmicos y mecánicos es posible transformar un residuo industrial pobre en contenido de caolinita (14 %), en una puzolana de rendimiento adecuado y similar al de otros materiales puzolánicos convencionales, convirtiéndose en una gran alternativa para resolver los impactos ambientales que genera la minería del carbón, y que están asociados a la acumulación de estos residuos y su poco aprovechamiento. Adicionalmente, se plantea un nuevo material eco-eficiente de gran disponibilidad y abundancia para la fabricación de cemento, con el propósito de usarlo como material suplementario.

## **6.2 Recomendaciones generales**

Debido a que la adición del residuo genera un incremento en la demanda de agua en pastas y reducción del escurrimiento en morteros, sería recomendable realizar nuevamente pruebas de propiedades físicas incorporando un aditivo para mejora de fluidez, con el propósito de mejorar la trabajabilidad y no afectar la resistencia a la compresión agregando mayor cantidad de agua para tratar de mejorar la trabajabilidad.

## Bibliografía

- [1] M. Frías *et al.*, “The Influence of Activated Coal Mining Wastes on the Mineralogy of Blended Cement Pastes,” *Am. Ceram. Soc.*, no. September, pp. 1–8, 2015.
- [2] Agency International Energy, “Energy Technologies, Perspectives, Scenarios and Strategies to 2050,” 2008.
- [3] H. Yanguatin, J. Tobón, and J. Ramírez, “Pozzolanic reactivity of kaolin clays, a review,” *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 13–24, 2017.
- [4] A. A. Hoyos-Montilla, Y. P. Arias-Jaramillo, and J. I. Tobón, “Evaluation of cements obtained by alkali-activated coal ash with NaOH cured at low temperatures,” *Mater. construcción*, vol. 68, no. 332, pp. 1–11, 2018.
- [5] D. Londono-Zuluaga, J. I. Tobón, M. A. G. Aranda, I. Santacruz, and A. G. De la Torre, “Clinkering and hydration of belite-alite-ye’elimité cement,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 80, pp. 333–341, 2017.
- [6] K. Celik *et al.*, “High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 136–147, 2014.
- [7] L. Muhmood, S. Vitta, and D. Venkateswaran, “Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 102–109, 2009.
- [8] S. Kourounis, S. Tsivilis, P. E. Tsakiridis, G. D. Papadimitriou, and Z. Tsibouki, “Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 815–822, 2007.
- [9] S. Mohammed, “Processing , effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes : A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 140, pp. 10–19, 2017.
- [10] M. M. Hossain, M. R. Karim, M. Hasan, M. K. Hossain, and M. F. M. Zain, “Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement : A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 116, pp. 128–140, 2016.

- 
- [11] S. Donatello, M. Tyrer, and C. R. Cheeseman, "Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 1, pp. 54–61, 2010.
- [12] B. Uzal, L. Turanlı, H. Yücel, M. C. Göncüo, and A. Çulfaz, "Pozzolanic activity of clinoptilolite : A comparative study with silica fume , fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, pp. 398–404, 2010.
- [13] A. D. Buck and J. P. Burkes, "Pozzolanic Activity of Byproduct Silica-Fume from Ferro-Silicon Production," *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, p. 8846, 1983.
- [14] N. Y. Mostafa, S. A. S. El-hemaly, E. I. Al-wakeel, S. A. El-korashy, and P. W. Brown, "Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products I : Silica fume and dealuminated kaolin," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, pp. 467–474, 2001.
- [15] D. G. Nair, K. S. Jagadish, and A. Fraaij, "Reactive pozzolanas from rice husk ash : An alternative to cement for rural housing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, pp. 1062–1071, 2006.
- [16] E. Villar-cociña, E. Valencia, S. F. Santos, H. Savastano, and M. Frías, "Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash : Characterization and determination of the kinetic parameters," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, pp. 68–73, 2011.
- [17] K. L. Lin and D. F. Lin, "Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 28, pp. 817–823, 2006.
- [18] D. Burchart-korol, A. Fugiel, K. Czaplicka-kolarz, and M. Turek, "Model of environmental life cycle assessment for coal mining operations," *Sci. Total Environ.*, vol. 562, pp. 61–72, 2016.
- [19] L. Beltramini, M. Suarez, A. Guillarducci, M. Carrasco, and R. Grether, "Aprovechamiento de Residuos de la Depuración del Carbón Mineral: Obtención de Adiciones Pozzolánicas para el Cemento Portland," *Rev. Tecnol. y Cienc.*, vol. Año 3, no. 4, pp. 5–18, 2010.
- [20] R. Pan, L. Zheng, H. Jia, and G. Ma, "The Environmental Pollution and Control of Coal Gangue Spontaneous Combustion In Mining," pp. 3555–3562.
- [21] J. Cui *et al.*, "Life Cycle Assessment of Cement Clinker Production Using Coal Gangue as Alternative Raw Material and Fuel," vol. 814, pp. 435–440, 2015.

- [22] “Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) [En línea].” Disponible en: [http://www.upme.gov.co/guia\\_ambiental/carbon/areas/zonas/indice.htm](http://www.upme.gov.co/guia_ambiental/carbon/areas/zonas/indice.htm) [24-04-2017].
- [23] “Sistema de Información Minero Colombiano [En línea].” 2016, Disponible en: [http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta\\_Series.aspx?idModulo=4&tipoSerie=121&grupo=368](http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta_Series.aspx?idModulo=4&tipoSerie=121&grupo=368) [24-04-2017].
- [24] “World Energy Council [En línea].” 2017, Disponible en: <https://www.worldenergy.org/data/resources/resource/coal/>. [24-04-2017].
- [25] Cement Sustainability Initiative (CSI), “Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead (CSI/ECRA-Technology Papers),” no. March, p. 77, 2009.
- [26] R. K. Pan, M. G. Yu, and L. X. Lu, “Experimental study on explosive mechanism of spontaneous combustion gangue dump,” *J. Coal Sci. Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 394–398, 2009.
- [27] X. Querol *et al.*, “Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 75, no. 2, pp. 93–104, 2008.
- [28] R. Vigil de la villa, M. Frías, R. García-giménez, S. Martínez-ramirez, and L. Fernández-carrasco, “Chemical and mineral transformations that occur in mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 132, pp. 123–130, 2014.
- [29] L. Beltramini and A. Guillarducci, “Puzolanas artificiales. Estudio de la activación térmica de residuos de carbón.,” *Jorn. Investig. Tecnol.* 2013., no. 1, pp. 1–4.
- [30] B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, pp. 441–454, 2001.
- [31] R. Vigil de la Villa, R. Garcia, M. Ramirez, V. Rubio, and M. Frías, “Use of coal mining waste as pozzolanic material in new blended cement matrixes,” in *16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 2014, no. June, pp. 22–26.
- [32] R. García-Giménez, R. Vigil de la Villa, V. Rubio, and M. Frías, “The Transformation of Coal-Mining Waste Minerals in the Pozzolanic Reactions of Cements,” *Minerals*, vol. 6 (3), no. 64, 2016.
- [33] “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for

- Use in Concrete.," *ASTM C618-15. ASTM Int. West Conshohocken, PA*, 2015.
- [34] "Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa [En Línea]." Disponible en:[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec\\_6.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html)). [20-02-2017].
- [35] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener, "The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 113–122, 2011.
- [36] H. Changling, B. Osbaeck, and M. Emil, "Pozzoolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects," vol. 25, no. 8, pp. 1691–1702, 1995.
- [37] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays : Factors affecting its performance as pozzolans," *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 276–281, 2012.
- [38] N.- Amin, S. Alam, and S. Gul, "Assessment of pozzolanic activity of thermally activated clay and its impact on strength development in cement mortar," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 6079–6084, 2015.
- [39] C. Bich, J. Ambroise, and J. Péra, "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 44, no. 3–4, pp. 194–200, 2009.
- [40] T. Al-Ani and O. Sarapaa, "Clay and clay mineralogy," Finland, 2008.
- [41] C. Waste and C. Hydroxide, "Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste–Calcium Hydroxide Systems ´," vol. 4051, no. 24886, pp. 4044–4051, 2008.
- [42] F. Moodi, A. A. Ramezani pour, and A. S. Safavizadeh, "Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins," *Sci. Iran.*, vol. 18, no. 4, pp. 906–912, 2011.
- [43] A. M. Rashad, "Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview," *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 303–318, Apr. 2013.
- [44] J. Restrepo, O. Restrepo, and J. Tobon, "Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Pórtland," <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v73n150/a12v73n150.pdf>. Accessed 24 Nov 2014, pp. 131–141, 2006.

- [45] M. Murat and C. Comel, "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, no. 5, pp. 631–637, 1983.
- [46] H. Erkoyun, S. Kadir, T. Külah, and J. Huggett, "Mineralogy, geochemistry and genesis of clays interlayered coal seams succession in the Neogene lacustrine Seyitömer coal deposit, Kütahya, western Turkey," *Int. J. Coal Geol.*, 2017.
- [47] K. M. Skarzynska, "Reuse of coal mining wastes in civil engineering - Part 1: Properties of minestone," *Waste Manag.*, vol. 15, no. 1, pp. 3–42, 1995.
- [48] I. Vegas, M. Cano, I. Arribas, M. Frías, and O. Rodríguez, "Physical – mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 99, pp. 169–174, 2015.
- [49] I. Introduction, "Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 4, pp. 1224–1229, 2011.
- [50] C. Medina and A. J. Valde, "Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes," vol. 391, no. 29937, pp. 386–391, 2012.
- [51] M. Frías, R. García, R. Vigil de la Villa, and S. Martinez, "Coal Mining Waste as a Future Eco-Efficient Supplementary Cementing Material: Scientific Aspects," *Recycling*, vol. 1, pp. 232–241, 2016.
- [52] Z. Dong, J. Xia, C. Fan, and J. Cao, "Activity of calcined coal gangue fine aggregate and its effect on the mechanical behavior of cement mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 100, pp. 63–69, 2015.
- [53] X. Song, J. Han, and Z. Gao, "Thermally and chemically added-calcium composite activation of coal gangue and its application in cement," vol. 307, pp. 1016–1019, 2011.
- [54] X. Song, J. Han, and Z. Gao, "Effect of added-calcium thermal activated coal gangue on cement hydration," vol. 78, pp. 833–836, 2011.
- [55] C. Li, J. Wan, H. Sun, and L. Li, "Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 515–520, 2010.
- [56] Y. Li, Y. Yao, X. Liu, H. Sun, and W. Ni, "Improvement on pozzolanic reactivity of coal gangue by integrated thermal and chemical activation," *Fuel*, vol. 109, pp. 527–533, 2013.

- [57] M. Frías, M. I. Sanchez De Rojas, R. García, A. J. Valdés, and C. Medina, "Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, pp. 678–683, 2012.
- [58] R. Vigil and D. Villa, "From coal-mining waste to construction material : a study of its mineral phases," *Env. Earth*, vol. 75, no. 478, 2016.
- [59] Y. Qiu, X. Zhang, K. Liu, and X. Hu, "Research on Mechanical Behaviour of Cement Mortar with High-volume Coal Gangue," vol. 263, pp. 685–689, 2011.
- [60] R. Castillo, R. Fernández, M. Antoni, K. Scrivener, A. Alujas, and J. F. Martirena, "Activation of low grade clays at high temperatures," *Rev. Ing. Construcción*, vol. 25, no. 3, pp. 329–352, 2010.
- [61] Z. Cao, Y. Cao, H. Dong, J. Zhang, and C. Sun, "Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 146, pp. 23–28, 2016.
- [62] X. Liu, P. Wang, and M. Ding, "Hydration process in Portland cement blended with activated coal gangue," vol. 12, no. 7, pp. 503–510, 2011.
- [63] M. Academy, "Effect of Coal Gangue with Different Kaolin Contents on Compressive Strength and Pore Size of Blended Cement Paste," vol. 23, no. 1, pp. 12–15.
- [64] Y. Liu, S. Lei, M. Lin, Y. Li, Z. Ye, and Y. Fan, "Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, no. December 2016, pp. 159–167, 2017.
- [65] R. Siddique and J. Klaus, "Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 392–400, 2009.
- [66] J. M. Paris, J. G. Roessler, C. C. Ferraro, H. D. DeFord, and T. G. Townsend, "A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete," *J. Clean. Prod.*, 2015.
- [67] B. Fabbri, S. Gualtieri, and C. Leonardi, "Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, no. 1, pp. 2–10, 2013.
- [68] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 1, pp. 343–350, Jan. 2012.

- [69] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, Sep. 2010.
- [70] B. Samet, T. Mnif, and M. Chaabouni, "Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 10, pp. 741–749, Nov. 2007.
- [71] S. Mohammed, G. Elhem, and B. Mekki, "Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars," *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 711–721, 2016.
- [72] T. Kovářík *et al.*, "Structural and physical changes of re-calcined metakaolin regarding its reactivity," *Constr. Build. Mater.*, vol. 80, pp. 98–104, 2015.
- [73] Z. Zhao, S. Han, Y. Liu, and S. Quan, "On Experimental Study of Activation Coal Gangue -Portland Cement by Microwave Technology," pp. 2658–2662, 2014.
- [74] B. R. Ilić, A. A. Mitrović, and L. R. Miličić, "Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin," *Hem. Ind.*, vol. 64, no. 4, pp. 351–356, 2010.
- [75] E. Gasparini *et al.*, "Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 417–425, 2013.
- [76] J. S. Gómez Neita, M. D. López Carrasquilla, S. R. Manosalva Sánchez, and W. E. Naranjo Merchán, "Aportes a la determinación de paleoambientes, carbones del sinclinal Checua-Lenguazaque. Colombia," *Rev. Ing. Investig. y Desarro.*, vol. 16, no. 2, pp. 32–42, 2016.
- [77] A. Rodríguez and O. Solano, "Mapa Geológico del Departamento de Boyacá. Memoria Explicativa," *Bol. Geol.*, vol. 20, no. 35, pp. 53–63, 2000.
- [78] T. Van Der Hammen, *Estratigrafía del Terciario y Maestrichtiano continentales y Tectogénesis de los Andes colombianos*. Bogotá, 1957.
- [79] G. Sarmiento, "ESTRATIGRAFIA Y MEDIOS DE DEPOSITO DE LA FORMACIÓN GUADUAS," in *Boletín Geológico*, Bogotá, Colombia: INGEOMINAS, 1992, pp. 3–44.
- [80] M. A. Rincón, C. I. Duarte Barrera, and F. Parra Cristancho, "Exploración gas metano asociado al carbón. Área Checua - Lenguazaque. Guachetá - Samacá," Servicio Geológico Colombiano. Ministerio de Minas y Energía., Colombia, 2013.
- [81] F. A. Parra and C. I. Duarte B, "Columna Estratigráfica Formación Guaduas Nivel K2E1g3 Mina Carbonera Vereda Loma Redonda, Samacá," Servicio Geológico

- Colombiano. Ministerio de Minas y Energía., Colombia., 2013.
- [82] P. Aparicio and E. Galan, "Mineralogical Interference on kaolinite crystallinity index measurements," *Clays Clay Miner.*, vol. 47, no. 1, pp. 12–27, 1999.
- [83] C. Bich, "Contribution À L'Étude De L'Activation Thermique Du Kaolin : Évolution De La Structure Cristallographique Et Activité Pouzzolanique," L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [84] A. Plancon, R. Giese, and R. Snyder, "The Hinckley Index for kaolinites," *Clay Miner.*, vol. 23, pp. 249–260, 1988.
- [85] F. Franco, L. A. Pérez-Maqueda, and J. L. Pérez-Rodríguez, "The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 1, pp. 107–117, 2004.
- [86] D. N. Hinckley, "Variability in 'Crystallinity' Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina," *Clays Clay Miner.*, vol. 11, no. 1, pp. 229–235, 1962.
- [87] C. Borja, "Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolines en el Macizo Ibérico Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolines en el Macizo Ibérico Microstructural analysis of kaolinites and kaolin genesis in the Iberian Massif," vol. 26, no. February, pp. 11–99, 2015.
- [88] J. M. Amigó, J. Bastida, A. Sanz, M. Signes, and J. Serrano, "Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain)," *Appl. Clay Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 51–69, 1994.
- [89] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material," *Appl. Clay Sci.*, vol. 101, pp. 468–476, 2014.
- [90] N. Banthia, S. Djeridane, and M. Pigeon, "Electrical resistivity of carbon and steel micro-fiber reinforced cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, no. 5, pp. 804–814, 1992.
- [91] R. García Giménez, R. Vigil de la Villa Mencía, M. Frías, S. Martínez Ramírez, I. Vegas Ramiro, and L. Fernández Carrasco, "Cements based on kaolinite waste," *Adv. Geosci.*, vol. 45, pp. 133–138, 2018.
- [92] Glendon W. Gee and D. Or, "Methods of soil analysis," in *Methods of soil analysis*, Soil Science Society of America Book Series, 2002, pp. 255–293.

- [93] Y. Liu, S. Lei, T. Huang, M. Ji, Y. Li, and Y. Fan, "Research on mineralogy and flotation for coal-series kaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 136, pp. 37–42, 2017.
- [94] E. F. Irassar and V. Rahhal, "Calcined Illitic Clays as Portland Cement Replacements," in *Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, 2015, vol. 10.
- [95] M. Wilson, *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, 1a ed. Aberdeen, UK: Springer Science+Business Media, B.V., 1994.
- [96] J. L. Post and C. C. Plummer, "The chlorite series of Flagstaff Hill area, California: A preliminary investigation," *Clays Clay Miner.*, vol. 20, no. 5, pp. 271–283, 1972.
- [97] H. Moenke and V. Farmer, "Silica, the three dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates.," in *The Infrared Spectra of Minerals.*, London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1974, pp. 365–382.
- [98] R. Chester and R. N. Green, "The Infra-Red Determination of Quartz in Sediments AND SEDIMENTARY ROCKS," *Chem. Geol.*, vol. 3, pp. 199–212, 1968.
- [99] R. L. Frost, É. Makó, J. Kristóf, E. Horváth, and J. T. Kloprogge, "Mechanochemical treatment of kaolinite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 239, no. 2, pp. 458–466, 2001.
- [100] A. Baccour, R. D. Sahnoun, and J. Bouaziz, "Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate-kaolin materials," *Powder Technol.*, vol. 264, pp. 477–483, 2014.
- [101] B. K. Saikia, R. K. Boruah, and P. K. Gogoi, "XRD and FT-IR investigations of sub-bituminous Assam coals," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 421–426, 2007.
- [102] B. K. Salikia, R. K. Boruah, and P. K. Gogoi, "FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam," *J. Earth Syst. Sci.*, vol. 116, no. 6, pp. 575–579, 2007.
- [103] O. O. Sonibare, T. Haeger, and S. F. Foley, "Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 5347–5353, 2010.
- [104] R. Gupta, "Advanced Coal Characterization: A Review," *Energy Fuels*, vol. 21, pp. 451–460, 2007.
- [105] A. Tironi, "Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica," Universidad Nacional de la Plata, 2013.
- [106] M. J. Wilson, *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. USA, 1987.

- 
- [107] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis, and E. Badogiannis, "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 20, no. 1–2, pp. 73–80, Sep. 2001.
- [108] J. W. Cumming and J. McLaughlin, "The thermogravimetric behaviour of coal," *Thermochim. Acta*, vol. 57, no. 3, pp. 253–272, 1982.
- [109] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 1, pp. 343–350, 2012.
- [110] W. Wanzl, "Chemical reactions in thermal decomposition of coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 20, pp. 317–336, 1988.
- [111] H. G. Yanguatin Botina, "Evaluación y mejoramiento del desempeño como material cementante suplementario de un residuo de construcción y demolición (finos de excavación)," Universidad Nacional de Colombia, 2018.
- [112] S. Mohammed, "Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 140, pp. 10–19, 2017.
- [113] N. V. Chukanov and A. D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, First edit. Springer Mineralogy, 2016.
- [114] M. Földvári, *Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 56, no. 4. 2013.
- [115] C. R. Ward, "Analysis and significance of mineral matter in coal seams," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 50, pp. 135–168, 2002.
- [116] R. A. Creelman, C. R. Ward, G. Schumacher, and L. Juniper, "Relation between coal mineral matter and deposit mineralogy in pulverized fuel furnaces," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 10, pp. 5714–5724, 2013.
- [117] G. W. Brindley and G. Brown, "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification," Mineralogical Society, 1980.
- [118] F. S. Ajiaco Castro, "Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico," Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [119] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117,

- no. 2, pp. 547–556, 2014.
- [120] L. Pagliari, M. Dapiaggi, A. Pavese, and F. Francescon, “A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3403–3410, 2013.
- [121] F. Gridi-Bennadji, B. Beneu, J. P. Laval, and P. Blanchart, “Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 3–4, pp. 259–267, 2008.
- [122] A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, and G. E. Shter, “The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 405–416, 2003.
- [123] G. Skodras, P. Kokorotsikos, and M. Serafidou, “Cation exchange capability and reactivity of low-rank coal and chars,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 33–43, 2014.
- [124] Y. Meng and Z. Li, “Experimental comparisons of gas adsorption, sorption induced strain, diffusivity and permeability for low and high rank coals,” *Fuel*, vol. 234, no. 29, pp. 914–923, 2018.
- [125] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Wasserbauer, J. Másilko, and J. Baráček, “The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 13–14, pp. 2793–2799, 2013.
- [126] M. Frías, B. Rodríguez, B. Nebreda, R. García, and E. Villar-Cociña, “Influence of activation temperature of kaolinite- based clay wastes on pozzolanic activity and kinetic parameters,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 7605, no. 3, pp. 135–142, 2010.
- [127] I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, and C. Varga, “Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 791–802, May 2010.
- [128] O. Rodríguez, “Valorización de un Residuo Industrial Procedente de la Industria Papelera Como Material Puzolánico,” Universidad Autónoma de Madrid Spain, 2008.
- [129] R. Siddique and M. Iqbal, *Supplementary Cementing Materials*. New York: Springer Science & Business Media, 2011.
- [130] M. Frías, M. I. S. De Rojas, and J. Cabrera, “The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, pp. 209–216, 2000.

- [131] J. M. Cruz, J. Payá, L. F. Lalinde, and I. C. Fita, "Evaluation of electric properties of cement mortars containing pozzolans," *Mater. construcción*, vol. 61, no. 301, pp. 7–26, 2011.
- [132] Z. Dingwen, C. Zhiguo, F. Libin, L. Songyu, and L. Weizheng, "Evaluation of the influence of salt concentration on cement stabilized clay by electrical resistivity measurement method," *Eng. Geol.*, vol. 170, pp. 80–88, 2014.
- [133] O. Rodriguez, "Valorización de un residuo industrial procedente de la industria papelera como material puzolánico," Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [134] E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou, E. Chaniotakis, and S. Tsvilis, "Metakaolin as a main cement constituent . Exploitation of poor Greek kaolins," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, pp. 197–203, 2005.
- [135] J. Ambroise, J. Maximilien, and J. Pera, "Properties of MK blended cements," *Adv. Cem. Based Mater.*, no. 1, pp. 161–168, 1994.