



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**EVALUACIÓN DE LA INTERACCIÓN EN EL
USO CONJUNTO DE UN MATERIAL
ARCILLOSO ACTIVADO TÉRMICAMENTE,
CALIZA Y SULFATO SOBRE LA CINÉTICA DE
HIDRATACIÓN Y DESEMPEÑO MECÁNICO
DEL CEMENTO**

Claudia Patricia Rodríguez Hidalgo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Departamento de materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2019

Evaluación de la interacción en el uso conjunto de un material arcilloso activado térmicamente, caliza y sulfato sobre la cinética de hidratación y desempeño mecánico del cemento

Claudia Patricia Rodríguez Hidalgo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Dr. Jorge Iván Tobón

Línea de Investigación:

Materiales cementantes suplementarios

Grupo de Investigación:

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019

Agradecimientos

Agradezco al profesor Jorge Iván Tobón, por su apoyo y disponibilidad durante la planeación y ejecución de este trabajo.

A los compañeros del Grupo del Cemento y Materiales de Construcción por sus aportes, colaboración y apoyo, en especial al profesor Ary Hoyos, cuya ayuda fue fundamental en el tema estadístico.

A Cementos Argos por los recursos destinados para este proyecto y de manera especial a mis compañeros Gabriel Vargas, Sandra Julieth García, Carlos Augusto Orozco, Jairo Álvarez y Jaime Querubín.

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de incorporar de forma conjunta: clinker (CK), una proporción de arcilla calcinada y caliza (AC), y sulfato (SO_3) en el desempeño de cementos, siguiendo un diseño factorial 2^3 . Se utilizaron dos arcillas de bajo grado denominadas A y B, siendo la caolinita el mineral representativo de estas. A y B fueron caracterizadas en su estado natural y después de calcinarlas para identificar la condición de máxima reactividad. Los resultados de calorimetría isotérmica mostraron que el clinker afecta la liberación de energía (Flujo de energía y energía acumulada) y la AC y el SO_3 impactaron la cinética (tiempos), la AC reduce el periodo de inducción e incrementa la reacción asociada a la depleción de sulfato. Con respecto a las resistencias a la compresión se evidenció que el clinker fue el factor más importante para el desarrollo de resistencias mecánicas a edades tempranas y su efecto fue constante durante la hidratación; la AC no tuvo mucho peso a 1 y 3 días, pero se volvió significativa conforme avanzó la hidratación, llegando a ser comparable en magnitud al clinker. El contenido de sulfato tuvo un impacto menor comparado con los otros factores y solo fue relevante a edades tempranas (1 y 3 días). Por su parte los análisis termogravimétricos sobre pastas de cemento mostraron que la inclusión de AC incrementó el contenido de agua ligada (mayor cantidad de productos de hidratación) dentro de los cuales se resalta la aparición de carboaluminatos (mono y/o hemi); adicional se evidenció un menor contenido de hidróxido de calcio en especial en los cementos con mayor cantidad de AC. Adicionalmente se realizaron pruebas de absorción capilar sobre los cementos, los resultados evidenciaron una red de poros más fina en los cementos que incluyen AC. En conclusión, los factores clinker y AC son los más significativos en la formulación de un cemento, garantizando por supuesto una condición de sulfatación adecuada. Las mejoras en el desempeño son proporcionales al contenido de arcilla calcinada en este (AC=2/1 mejor que AC=1/2).

Palabras clave: Arcillas calcinadas, caliza, caolinita, hidratación del cemento, capilaridad y resistencias a la compresión.

Abstract

Clinker (CK), calcined clay to limestone ratio (AC) and sulfate content (SO_3) were studied to understand their influence in cement performance.

Two low grade clays were studied (Called A and B). Both clays contained kaolinite mineral and were characterized before and after calcination. Best temperature of calcination was found per clay.

Isothermal calorimetry measurements showed that clinker affected energy liberation. On the other had AC and SO_3 influenced kinetics of hydration, AC reduced the induction period and increased the reaction associated to sulfate depletion.

Compressive strength analysis following the factorial design methodology indicated that clinker was the most important factor at early age and its effect was constant throughout hydration, AC was not significant at 1 and 3 days, this factor took relevance as hydration proceeded, getting similar effects as clinker beyond 28 days. On the other hand, SO_3 (%) generated a minimum effect at early age in the range evaluated.

Thermogravimetric measurements of cement pastes indicated that AC improved the bound water content (More hydration products) among which carboaluminates phases are highlighted; AC also caused a low content in calcium hydroxide. Additionally, measurements of water absorption through capillarity were carried out. The results indicated that cements including AC developed a finer porous structure.

In conclusion clinker and AC factor are the most significant in a cement formulation, taking into account an adequate SO_3 content. The performance improvement is proportional to calcined clay content in the mixture, for instance AC=2/1 is better than $\frac{1}{2}$.

Keywords: Calcined clay, limestone, kaolinite, cement hydration, capillarity, compressive strengths.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XIII
Introducción	1
1. Fundamentación	3
1.1 Marco Teórico	3
1.1.1 Cemento Portland [17]	3
1.1.2 Arcillas	5
1.1.3 Caliza	8
1.2 Estado del arte	9
1.2.1 Características de las arcillas	9
1.2.2 Uso de arcillas calcinadas en cemento	14
2. Objetivos	20
2.1 Objetivo general.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
2.3 Alcances del trabajo	20
3. Metodología y materiales	21
3.1 Materiales	22
3.1.1 Análisis químico de las materias primas.....	23
3.1.2 Análisis mineralógico de las arcillas crudas	24
3.1.3 Análisis de grupos funcionales mediante FTIR	25
3.1.4 Análisis térmico de las arcillas crudas	26
3.1.5 Área superficial específica de las arcillas y morfología.....	27
3.2 Procedimiento experimental y diseño de experimentos	27
3.2.1 Calcinación de arcillas.....	27
3.2.2 Evaluación de resistencias a la compresión en mortero	28
3.2.3 Formulación de cementos	28
3.2.4 Diseño de experimentos.....	29
3.2.5 Hidratación del cemento	31
3.2.6 Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad	31

4.	Resultados y discusión	32
4.1	Evaluación de arcillas calcinadas a diferentes temperaturas.....	32
4.2	Cinética de hidratación a edades tempranas mediante calorimetría isotérmica	37
4.3	Evaluación del clinker (%), arcilla calcinada/caliza y SO ₃ (%) en el desempeño mecánico de cementos.....	44
4.3.1	Desarrollo de resistencias a la compresión:	44
4.3.2	Influencia de los factores (CK, AC y SO ₃) en el desarrollo de resistencias-Análisis DOE... ..	48
4.4	Productos de hidratación	50
4.4.1	Curvas DTG y productos de hidratación	51
4.4.2	Cuantificación de agua ligada (H) y portlandita (CH).....	53
4.5	Absorción de agua por capilaridad.....	58
5.	Conclusiones	63
5.1	Conclusiones	63
	Bibliografía	65

Lista de figuras

	<i>Pág.</i>
Figura 1. a) Silicio en coordinación tetraedral. b) Lamina de silicio. Tomado de [20]	6
Figura 2. a) Aluminio en coordinación octaedral. b) Lamina de aluminio. Tomado de [20]	6
Figura 3. Estructura de las arcillas. Tomado de [20]	7
Figura 4. Patrones de DRX para PC y PC4 (PC+4%CaCO ₃). Solución sólida H: Hydroxy-AFm, M: Monosulfate type solid solution. Tomado [15].....	8
Figura 5. Estructura y formulas ideales de la a) Caolinita, b) Illita y C) Montmorrillonita. Tomada de [5].....	10
Figura 6. Espectros NMR Al ²⁷ para la caolinita, illita y montmorrillonita. Tomado de [5].	12
Figura 7. DTA de C3S hidratado con diferentes proporciones de C3S:MK	15
Figura 8. Patrones de DRX para PC, MK30, LS15 y MK-B45. Tomado de [13].....	18
Figura 9. DRX Arcillas A y B	24
Figura 10. FTIR Arcillas A y B.....	25
Figura 11. TG y DTG de las arcillas crudas.....	26
Figura 12. SEM de las arcillas crudas	27
Figura 13. Distribución de tamaño de partícula de materiales molidos	29
Figura 14. (a)Difracción de rayos X arcilla A y (b) Arcilla B	35
Figura 15. Calorimetría de arcillas siguiendo protocolo R3	36
Figura 16. Interpretación de la curva de flujo durante la hidratación de un cemento portland a 23 °C.....	38
Figura 17. Calorimetrías de cementos con Arcilla calcinada con 50% de clinker	38
Figura 18. Calorimetrías de cementos con Arcilla calcinada con 70% de clinker	40
Figura 19. Energía liberada a las 72 horas. (a) Cementos con 50% de clinker y (b) cementos con 70% de clinker.....	41
Figura 20. Efectos principales de los factores CK, AC y SO ₃ en la calorimetría de los cementos con la arcilla calcinadas A. (a) Flux _{min} , (b) t _{min} , (c) Flux _{máx} , (d) t _{máx} , (e) Energía liberada a 24 horas y (f) Energía liberada a 72 horas	42
Figura 21. Efectos principales de los factores CK, AC y SO ₃ en la calorimetría de los cementos con la arcilla calcinadas B. (a) Flux _{min} , (b) t _{min} , (c) Flux _{máx} , (d) t _{máx} , (e) Energía liberada a 24 horas y (f) Energía liberada a 72 horas	43
Figura 22. (a y b) Resistencias a la compresión de los cementantes con mejores desempeños y (c y d) incremento porcentual en resistencias respecto a los cementos referencia con 50% y 70% clinker respectivamente.....	47
Figura 23. Efecto de los factores en el desarrollo de resistencias	49
Figura 24. DTG para cementos con 50%clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días	52

Figura 25. DTG para cementos con 70%clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días	53
Figura 26. Determinación de (a) agua ligada (H) e (b) hidróxido de calcio (CH) en base seca normalizado al cementante con 50% de clinker	54
Figura 27. Determinación de (a) agua ligada (H) e (b) hidróxido de calcio (CH) en base seca normalizado al cementante con 70% de clinker	55
Figura 28. DRX de los cementantes con 50% de clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días. Se indican los picos principales asociados a Ettringite (E), hemicarbonate (Hc), monocarbonate (Mc) y ferrite (F).....	57
Figura 29. DRX de los cementantes con 70% de clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días. Se indican los picos principales asociados a Ettringite (E), , hemicarbonate (Hc), monocarbonate (Mc) y ferrite (F).....	57
Figura 30. Curva típica de absorción de agua por capilaridad. Tomada de [49].....	58
Figura 31. Absorción de agua por capilaridad (%) en función de la raíz cuadrada del tiempo.....	60

Lista de tablas

	<i>Pág.</i>
Tabla 1. Análisis químicos de las arcillas crudas, clinker, caliza y yeso	23
Tabla 2. Índices de cristalinidad del caolín en las arcillas	24
Tabla 3. Retenido y superficie específico (blaine) de materiales para formulación de cemento clinker, caliza y yeso	29
Tabla 4. Matriz de diseño experimental	30
Tabla 5. Formulaciones de cada cemento	30
Tabla 6. Pérdidas al fuego de las arcillas después de calcinación	32
Tabla 7. Índice de actividad puzolánico de arcillas A y B	33
Tabla 8. Área superficial específica BET de las arcillas	34
Tabla 9. Resistencias cementos formulados con las arcillas calcinadas A y B	45
Tabla 10. Resultados de valores p para los factores significativos.....	48
Tabla 11. Coeficientes de absorción capilar	60

Introducción

El cemento y el concreto son la base de los materiales de construcción para la sociedad alrededor del mundo. El concreto es el segundo material más consumido en volumen después del agua, para la producción de concreto se requiere cemento base Portland y es la producción de este último, la causante del 5% de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico [1]. En este orden de ideas, numerosas investigaciones se vienen desarrollando en el mundo para encontrar materiales cementantes suplementarios que permitan remplazar, en alguna medida, la cantidad de clinker utilizado en la fabricación de cemento, en favor de materiales que requieran menos energía para su tratamiento, que emitan menos CO₂ a la atmósfera y que garanticen la sostenibilidad de la industria y el abastecimiento de recursos a largo plazo [2]. Entre las diferentes alternativas de materiales cementantes suplementarios se encuentran las arcillas calcinadas las cuales se presentan como una alternativa prometedora para esta industria, debido a su alta capacidad de reducción el factor clinker/cemento y a su amplia disponibilidad a nivel mundial [3].

Ahora bien, dado que el mundo de las arcillas es amplio y que no todas las arcillas producen un material puzolánico, las referencias a la fecha indican que las más estudiadas y promisorias son las arcillas caoliníticas. Con respecto a cuáles propiedades medir en una arcilla, la comunidad científica no ha llegado a un consenso acerca de los parámetros más importantes, sin embargo, características como el contenido de caolín [4], [5], el grado de cristalinidad [6], [7], [8] y el área superficial específica [9], [10], [11] son las más referenciadas.

En relación al uso de arcillas calcinadas en cemento como producto final -intermedio en realidad-, el panorama de investigación puede dividirse en dos: Investigaciones que evalúan el efecto de la adición de arcilla calcinada en cemento con el objetivo de identificar la máxima capacidad de remplazo de clinker sin comprometer el desempeño mecánico [12] y [11], e investigaciones que evalúan un cemento ternario denominado LC3 constituido por clinker, caliza y arcilla calcinada en proporciones cercanos al 50% de clinker, 5% de

yeso y el restante una combinación de arcilla/caliza en proporción 2/1, con desempeños mecánicos similares a los cementos tradicionales y de los que se resalta la formación de carboaluminatos durante la hidratación [13], [14], [15], [16]. De esta revisión es posible concluir que hay acuerdo acerca de la sinergia positiva entre el cemento-arcilla calcinada, sin embargo, no se ha encontrado información acerca del efecto de incorporar diferentes cantidades de sulfato y proporciones de arcilla calcinada/caliza de manera conjunta al cemento.

Basado en lo anterior, se abre la oportunidad de examinar integralmente los factores que afectan el desempeño del cemento. Para este propósito, se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿Qué impacto tienen los factores clinker, arcilla calcinada, caliza y sulfato sobre el desempeño de un cemento?

Para responder esta pregunta, se planteó la evaluación de la cinética de hidratación de los cementos a través de calorimetría isotérmica, la evaluación de resistencias a la compresión en morteros desde 1 a 90 días, el seguimiento de los productos de hidratación en pastas de cementos mediante termogravimetría y difracción de rayos X también hasta 90 días, y la medición de absorción de agua por capilaridad para dar una idea de la porosidad de la matriz resultante.

La contribución de este trabajo a la línea de investigación de materiales cementantes suplementarios, fue la profundización del conocimiento de las arcillas calcinadas y cómo su uso conjunto con la caliza favorece la formación de fases cementantes.

1. Fundamentación

1.1 Marco Teórico

Siendo el interés de esta propuesta de investigación contribuir al desarrollo de materiales cementantes basado en clinker portland, el marco teórico se presenta en tres ejes temáticos: (i) Cemento Portland, producción y constituyentes principales (ii) Arcillas, mineral arcilloso y principales usos y (iii) Caliza, descrita tanto como materia prima para la producción del clinker portland y su uso como adición al cemento.

1.1.1 Cemento Portland [17]

El clinker Portland es fabricado por la calcinación de una mezcla de piedra caliza, arcillas y correctores que sinterizan a 1450°C. Durante este proceso se da la fusión parcial de algunos de estos materiales formando nódulos de clinker. El clinker en una etapa posterior es molido con un bajo porcentaje de sulfato de calcio y otras adiciones minerales para finalmente obtener el cemento. El sulfato de calcio controla el fraguado, es decir, el tiempo en el que el material pierde manejabilidad y empieza a endurecerse. El sulfato de calcio, aunque es un compuesto minoritario en la mezcla es muy importante porque su correcta dosificación determina el tiempo de fraguado e indirectamente un adecuado desarrollo de resistencias y durabilidad.

La composición química típica de un clinker es 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y 3% de otros componentes, y contiene cuatro fases mineralógicas principales llamadas alita, belita, aluminatos de calcio y ferro aluminatos de calcio. También es posible encontrar otras fases minoritarias como los sulfatos alcalinos y óxidos de calcio y/o magnesio.

La alita es el mayor constituyente de un clinker de cemento Portland y puede representar entre 50-70%. Esta fase es un silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) modificado por sustituciones

iónicas en composición y estructura cristalina. Esta fase reacciona relativamente rápido con el agua, y en los cementos Portland es la fase más importante para el desarrollo de resistencias a compresión.

La belita constituye entre 15-30% del clinker Portland. Esta fase es un silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) modificado por sustituciones iónicas y normalmente se encuentra en el Clinker como el polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Esta fase reacciona lentamente con agua contribuyendo poco al desarrollo de resistencias en los primeros 28 días de hidratación, pero luego es el responsable de desarrollo de resistencias a mayores edades.

Los aluminatos de calcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) constituyen entre el 5-10% del clinker Portland. Esta fase es ampliamente modificada en composición y estructura por sustituciones iónicas. Esta es la fase que más rápidamente reacciona con agua y puede causar una pérdida de plasticidad indeseable si no se adiciona un agente controlador de fraguado.

Finalmente, la fase ferrítica o de ferro-aluminatos cálcicos puede estar entre 5-15% de un clinker Portland. Esta fase puede estar modificada en composición por variaciones en la relación Al/Fe. La velocidad a la que esta fase reacciona con agua parece ser variable, quizás debido a diferencias en composición u otras características, pero en general es alta a edades tempranas y baja a edades tardías.

Durante la hidratación del cemento, la alita y la belita forman el gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) y el hidróxido de calcio o portlandita (CH) de acuerdo con las siguientes reacciones:



Donde $z = y+3-x$ para la alita y $z = y+2-x$ para la belita; z típicamente toma un valor entre 3 y 4.

El C-S-H es el producto responsable de la capacidad ligante del cemento. Por su parte el CH cumple un papel importante en lo que es denominado la reserva alcalina, la cual provee las condiciones de estabilidad de los compuestos cementantes y pasivación o protección

del acero de refuerzo en el concreto ante la corrosión. El CH reacciona con los materiales puzolánicos (aluminosilicatos reactivos) para la producción de C-S-H adicional.

Por su parte, los aluminatos reaccionan con el agua y yeso para formar Ettringita (Ett), cuando el yeso se agota la ettringita formada reaccionan con el aluminato tricálcico remanente y forma monosulfoaluminatos de calcio (MS).



La hidratación de la fase ferrítica, es comparable con los aluminatos, el aluminio de la ettringita y del monosulfoaluminato pueden ser parcialmente remplazadas por el hierro, obteniendo ettringita férrica y monosulfoaluminatos férricos. Todas estas fases son denominadas AFt y AFm.

1.1.2 Arcillas

El término arcilla es ambiguo ya que es usado de diferentes formas de acuerdo con el área de conocimiento:

- Tipo de suelo
- Grupo diverso de minerales de grano fino
- Para referirse a un tipo de roca
- Para referirse a un tamaño de partícula

La arcilla es un material natural, terroso, de grano fino compuesto de **minerales arcillosos** y no arcillosos como cuarzo, feldespato, óxidos de hierro y micas entre otros. Los minerales arcillosos son aluminosilicatos hidratados que pueden contener cantidades apreciables de hierro, metales alcalinos y alcalinos térreos. Muchas definiciones afirman que la arcilla es plástica cuando está húmeda. La mayoría de las arcillas tienen esta propiedad, pero algunas no son plásticas, ejemplo: Halloysita y las arcillas Flint. [18]

Como término para referirse a un tamaño de partícula, es usado para referirse a las partículas más pequeñas. El tamaño tipo arcilla se define de manera diferente, para los

investigadores del suelo y mineralogistas son partículas menores de 2 micrometros, mientras que la escala Wentworth (1922) define la arcilla como un material más fino que 4 micras.

La composición química de las arcillas en la naturaleza varía desde aquellas que se aproximan a los minerales puros hasta las que contienen agregados de hidróxido de hierro, sulfuro de hierro, cuarzo, carbonato de calcio, etc. El hidróxido de hierro es el componente coloreante más frecuente de las arcillas. También pueden presentar distintas coloraciones debido a las sustancias orgánicas que contenga. La arcilla sin impurezas es blanca [19].

Las arcillas son formadas por cientos de capas cuya estructura es una combinación de láminas de silicio y aluminio. Como se observa en la Figura 1 las láminas de silicio se encuentran en coordinación tetraedral donde 3 de los cuatro oxígenos en cada tetraedro son compartidos en la red hexagonal (b). Por su parte las láminas de aluminio (Figura 2) están compuestas de átomos de aluminio en coordinación octaedral con oxígenos o hidroxilos [20].

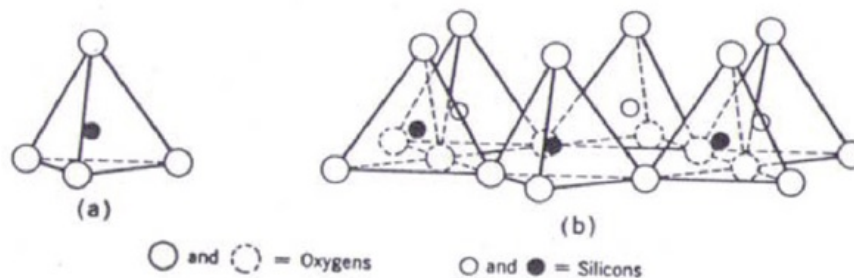


Figura 1. a) Silicio en coordinación tetraedral. b) Lamina de silicio. Tomado de [20]

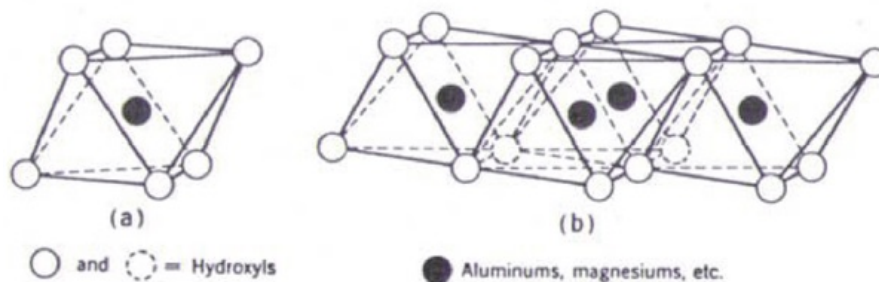


Figura 2. a) Aluminio en coordinación octaedral. b) Lamina de aluminio. Tomado de [20]

La Figura 3 presenta un esquema de la formación de los diferentes tipos de arcilla. De manera particular para la caolinita se nota que tiene capas tipo 1:1 también denominadas

T-O, mientras que la esmectita y la illita tienen capas 2:1 o T-O-T. En la figura se observa que pueden existir sustituciones isomórficas entre las capas, por ejemplo que un catión de Al^{3+} puede ser sustituido por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} o que pueda darse interestratificación de dos o más capas dentro de una sola partícula [20].

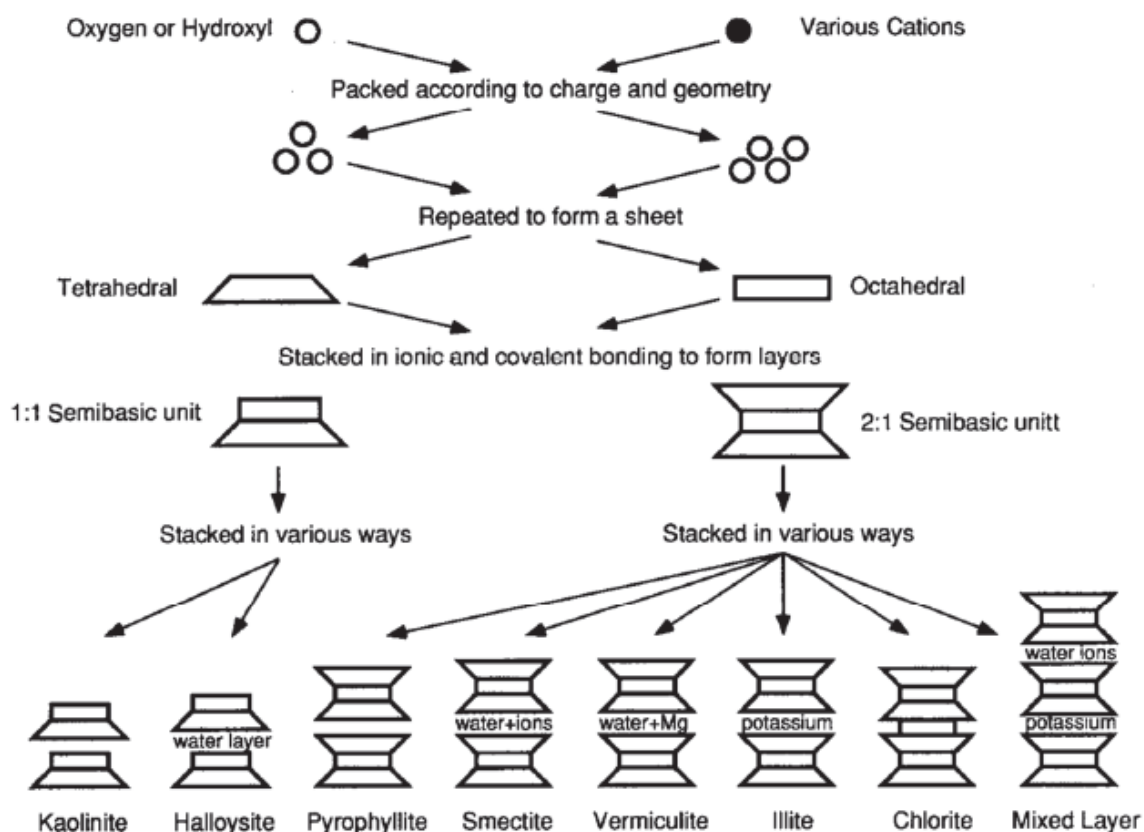


Figura 3. Estructura de las arcillas. Tomado de [20]

Las arcillas naturalmente no tienen ninguna actividad puzolánica, por lo que requieren ser activadas térmicamente con el objetivo de remover el agua estructural, este fenómeno es llamado deshidroxilación, y permite convertir una arcilla en una puzolana. En el caso de la caolinita, la remoción de los grupos hidroxilo lleva a la arcilla a un desorden estructural haciéndola metaestable para convertirse en metacaolín [21]. Este último producto es de especial interés como material cementante alternativo ya que adicionado al cemento o concreto ha mostrado una alta actividad puzolánica desde edades tempranas.

Hewlett [22] complementa el concepto anterior al decir que las arcillas calcinadas son consideradas adiciones activas porque cuando los minerales arcillosos son calcinados

entre 600-900 °C, se pierde el agua combinada y la estructura cristalina colapsa dejando el silicio y el aluminio en un desorden estructural más reactivo e inestable promoviendo la actividad puzolánica con el CH del cemento.

1.1.3 Caliza

La caliza es la roca carbonatada más ampliamente extendida alrededor del mundo. Usualmente, la caliza contiene carbonatos de calcio y de magnesio en varias proporciones, y cantidades significativas de impurezas no carbonatadas como las arcillas y cuarzo. En la naturaleza las fuentes de carbonatos de calcio más usados son las calizas, los mármoles, la creta, la marga y las coquinas [23], todas se conocen en esta industria como calizas sin importar su origen geológico.

La mezcla de cementos Portland con caliza ha mostrado que no solo hay una aceleración inicial de la reacción de hidratación sino también una influencia en los productos de hidratación. La caliza finamente molida acelera la hidratación del cemento al proveerle superficies adicionales para la nucleación y el crecimiento de productos de hidratación. Cálculos termodinámicos y observaciones experimentales indican que en presencia de caliza, la ettringita se estabiliza y se promueve la producción de monocarboaluminatos en lugar de monosulfoaluminatos (Figura 4) [15].

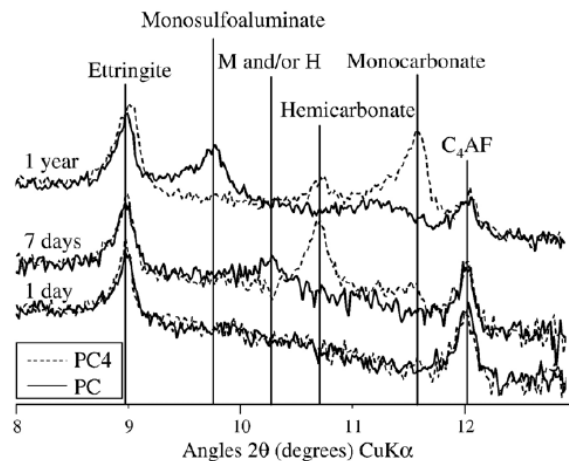


Figura 4. Patrones de DRX para PC y PC4 (PC+4%CaCO₃). Solución sólida H: Hydroxy-AFm, M: Monosulfate type solid solution. Tomado [15]

En cementos mezclados con caliza, la reacción del C_3A con el carbonato cálcico genera monocarboaluminato el cual es fácilmente detectado desde el séptimo día y aumenta conforme avanza la reacción. El exceso de iones carbonato en la pasta de cemento produce la transformación de monosulfo-aluminato a monocarboaluminato lo que promueve la reconversión del monosulfo-aluminato a ettringita debido al sulfato adicional liberado durante la sustitución del carbonato. Finalmente, el monocarboaluminato es el producto final de la reacción del C_3A en los cementos mezclados con caliza el cual es un compuesto inestable en un ambiente de sulfatos y cloruro [24]. Esto último genera una alerta respecto a la durabilidad de los productos de reacción.

1.2 Estado del arte

En este apartado se presentan los hallazgos más significativos de diferentes investigaciones que han usado arcillas calcinadas y en algunos casos calizas durante la formulación de cementos. Los antecedentes serán divididos en dos: (i) Orientado a la caracterización de arcillas, muy ligada al tema de reactividad de estas y (ii) Investigaciones de formulaciones de cementos, cambios en las cinéticas de hidratación y nuevos productos de hidratación.

1.2.1 Características de las arcillas

Considerando que en la naturaleza la mayor parte de las arcillas son del tipo caolinita, esmectita (montmorillonita) e illita, se presenta a continuación una caracterización detallada de las mismas (Figura 5).

La caolinita está formada por dos capas: Una con grupos aluminatos y otra con silicatos. Las capas son unidas por enlaces de hidrógeno entre el aluminol ($Al-OH$) y los grupos siloxanos ($Si-O$). Estas fuerzas de enlace hacen que el caolín sea una arcilla no expandible. Para este mineral $2/3$ de los átomos son oxígeno y $1/3$ son hidroxilos.

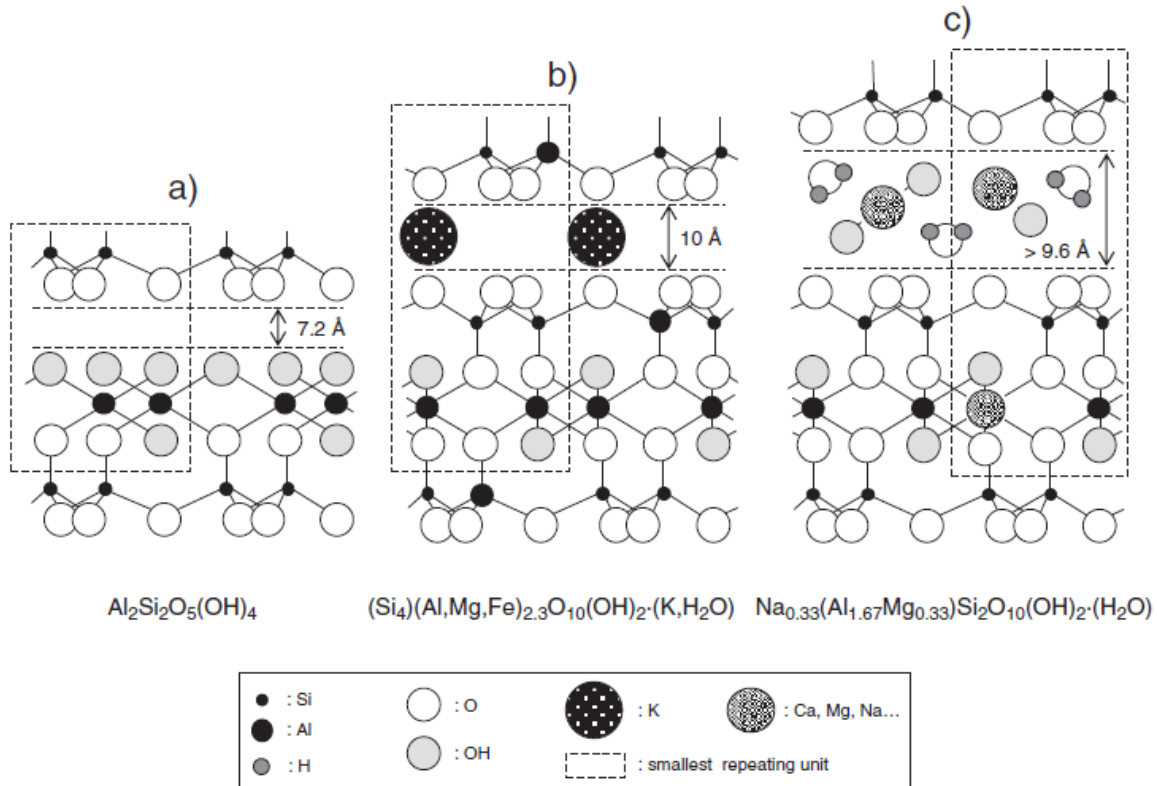


Figura 5. Estructura y formulas ideales de la a) Caolinita, b) Illita y C) Montmorrillonita. Tomada de [5]

En el caso de las arcillas tipo illita y montmorrillonita, la estructura unitaria está formada de una capa de alúmina octaédrica atrapada entre dos capas de tetraedros de silicio.

Para las illitas, debido a que cerca de $\frac{1}{4}$ de las posiciones de los silicios están cubiertos por los aluminios la carga resultante es una deficiencia de $1.3-1.5 e^-$ por celda unitaria la cual es balanceada por átomo de potasio que se ubican entre capas formando enlaces fuertes.

La montmorrillonita presenta sustituciones isomórficas usualmente en las láminas octaédricas, donde el sexto aluminio es remplazado por magnesio. El balance de carga resultante entre las capas sucesivas es balanceado con cationes como el sodio o calcio formando adsorciones complejas con moléculas de agua. Estos enlaces son débiles y fácilmente separables por la adsorción o entrada de líquidos polares. Como resultado, la posición y cantidad de grupos hidroxilo difiere significativamente de una arcilla a otra.

Para la caolinita la mayoría de sus grupos hidroxilos se ubican en la intercapa, para la illita y la montmorrillonita la mayoría de los grupos hidroxilos se encuentran dentro de las capas tetraédricas aunque pueden encontrarse también en la intercapa [5].

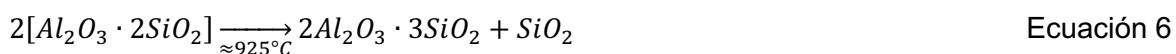
Las transformaciones térmicas del caolín han sido objeto de un gran número de investigaciones, mostrando que parámetros como temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo y condiciones de enfriamiento al final de ciclo de producción pueden influir el proceso de deshidroxilación. Para el caolín se ha encontrado que a temperaturas inferiores a 450°C es posible obtener hasta un 18% de deshidroxilación. En un rango entre 450-570°C el grado de deshidroxilación aumenta hasta un 95% y finalmente el tratamiento entre 570-700°C logra la completa deshidroxilación [25]. Sin embargo, en la comunidad científica no hay acuerdo con respecto a la temperatura óptima de calcinación y el tiempo de calentamiento. Los rangos de temperatura de calcinación más sugeridos están entre 600-850°C y entre 1-12 horas [26].

La pérdida de agua durante la calcinación produce picos endotérmicos y pérdida de peso observables mediante un análisis térmico diferencial (DTA) y/o análisis termogravimétrico (TGA) respectivamente. La secuencia de reacción para un caolín se presenta a continuación [21] y [26]:

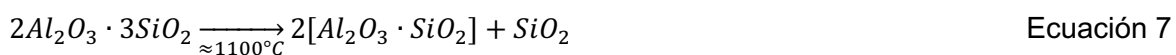


Caolín → *Metacaolín*

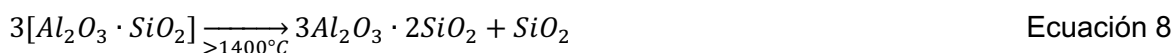
A mayores temperaturas, el metacaolín se transforma en los siguientes compuestos cristalinos:



Metacaolín a 925°C forma aluminion-silico espinela



Aluminion-silico espinela a 1100°C produce pseudo-mullita



Pseudo-mullita a 1440°C forma mullita + cristobalita

El efecto de la deshidroxilación en las arcillas puede verse usando ^{27}Al NMR (Figura 6) que muestra las diferentes coordinaciones del aluminio en minerales tipo caolinita, illita y montmorrillonita. El pico de la arcilla en 1 ppm para los tres minerales es atribuido al Al[VI], el cual representa a los átomos de aluminio en coordinación octaédrica.

Para la caolinita, después de la calcinación a 600 °C dos picos aparecen, a 28 ppm y a 56 ppm, atribuidos al Al[V] y al Al[IV], respectivamente. El pico de Al[V] se incrementa al aumentar la temperatura hasta ser el pico dominante a 800°C indicando el colapso de la estructura cristalina inicial. Por otra parte, los espectros de ^{27}Al NMR para la illita y la montmorrillonita muestran que la arcilla en su estado natural tiene un pico en 56 ppm, que puede ser asociado a átomos de aluminio que están sustituyendo al silicio en posiciones tetraedrales, lo cual es muy común en minerales del tipo 2:1. Para estos dos tipos de arcillas, los tratamientos térmicos a 600-800°C indica claros cambios del Al[VI] al Al[IV] pero no la presencia de Al [V]. Finalmente, de la figura es posible inferir que el proceso de descomposición de la caolinita es diferente y muy posiblemente la estructura resultante de la calcinación sea desorganizada, mientras que para la illita y montmorrillonita parece que la pérdida de sus hidroxilos no causa mayores cambios en su arreglo cristalográfico [5].

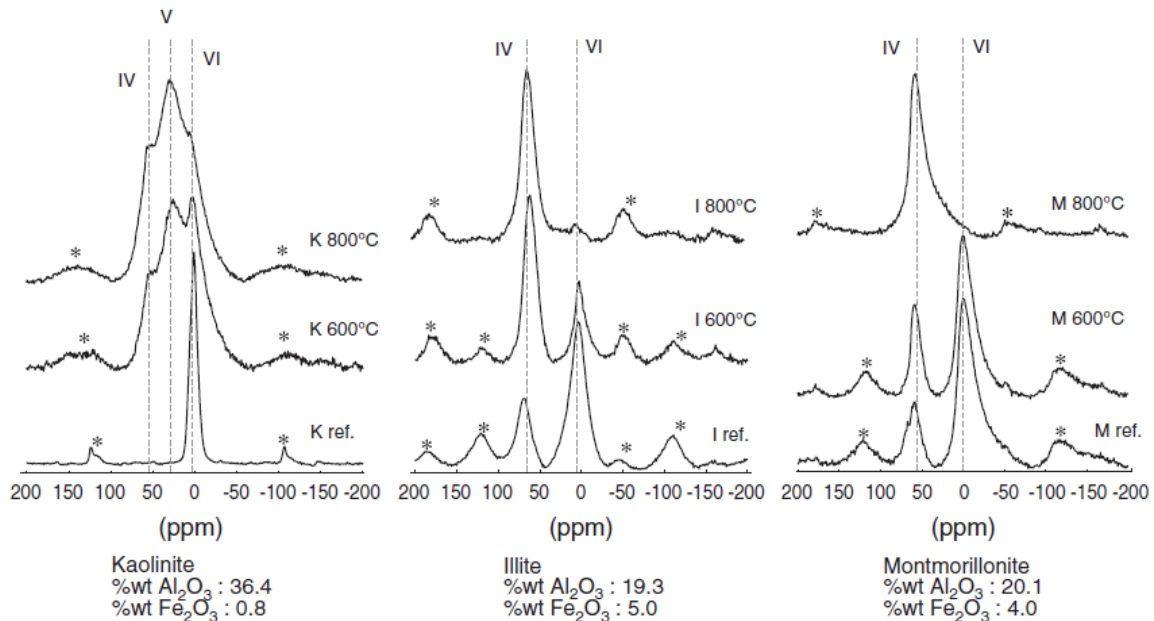


Figura 6. Espectros NMR Al^{27} para la caolinita, illita y montmorrillonita. Tomado de [5]

Un acercamiento interesante que permite conectar la temperatura de calcinación con la actividad puzolánica de los materiales, es propuesto por He et al, 1995 [27], los cuales relacionan el contenido de aluminio (Al) y silicio (Si) solubles de las arcillas calcinadas

(asociados a la fase reactiva) y la temperatura de quema. Encuentra entonces que en arcillas tipo caolín se pasa de 0.5% a 3.4% de Al soluble y de 0.7% a 3.6% de Si soluble después de ser quemadas entre 550 y 800 °C. Estas cantidades disminuyen fuertemente cuando la temperatura aumenta a 950 °C siendo más sensible el aluminio reactivo.

De manera puntual, para identificar las características de los minerales arcillosos que generen la mayor actividad puzolánica se han presentado las siguientes alternativas:

- Tironi et al, 2012, [7], [28] proponen el uso de un índice P_0 como la relación de intensidades entre las bandas de FTIR a 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} las cuales están asociadas a los grupos OH Internos y OH externos respectivamente. Cuando $P_0 > 1$ es una estructura organizada y por tanto es de esperar una menor reactividad del caolín.
- Murat et al, 1983 [6] por su parte explica que la mejor forma de entender por qué un material desarrolla mejores resistencias que otro, es a través del grado de hidratación de estas medido como consumo de Ca(OH)_2 .
- Los autores Avet et al, 2016 [4] proponen el uso del concepto de cantidad de caolín calcinado (K_{eq}) como factor determinante del desarrollo de resistencias desde los 7 días en adelante. Estos autores llegan a esta conclusión después de probar 7 arcillas de diferentes partes del mundo y hacer una correlación entre el contenido de caolín calcinado y el desarrollo de resistencias a diferentes edades en morteros normalizados. Sugieren además que arcillas con contenidos de caolín calcinados mayores a 40% pueden desarrollar las mismas resistencias que un CEMIR 42.5 de acuerdo con la norma europea. Estos resultados son presentados en conjunto con un nuevo método para evaluar materiales puzolánicos llamado protocolo R3, el cual mediante calorimetría isotérmica a 40 °C durante 1 día de pastas de arcilla calcinada, Ca(OH)_2 , álcalis y sulfato permite evaluar la reactividad de diferentes arcillas mediante el calor liberado en este tiempo y correlacionarlo con las resistencias mecánicas de un cemento.

Finalmente, se puede concluir de la revisión del estado del arte referente a la caracterización de arcillas para uso en cemento lo siguiente:

- Las arcillas más estudiadas son las caolinitas, las cuales a su vez tienen la mayor reactividad después de ser calcinadas.
- No fue posible identificar un consenso en la comunidad académica de cuál podría ser la mejor forma de evaluar las arcillas desde su estado natural y predecir su puzolanidad, sin embargo, las variables más referenciadas son contenido de caolín, cristalinidad o grado de desorden del material y área superficial específica las cuales siempre van acompañadas de evaluación de resistencias mecánicas en cemento a manera de validación.

1.2.2 Uso de arcillas calcinadas en cemento

A escala industrial, el medio más común para la producción de arcilla calcinada o puzolana sintética ha sido usando hornos rotatorios. Los hornos usados varían desde 6.5 hasta 40 metros de longitud y diámetros entre 1 y 3 m [26]. También se encuentran reportes de arcillas calcinadas en hornos flash en las que el tamaño de alimentación de la arcilla y el tiempo de residencia son las variables más importantes para encontrar la máxima reactividad de estas [29].

En cemento, el uso de arcilla calcinada como puzolana ha sido conocida por largo tiempo, esta fue ampliamente usada en India en los 70's y actualmente es usada en países donde el suministro de materiales suplementarios comunes está limitado, a manera de ejemplo está Brasil Sin embargo, la sustitución como puzolana solo es práctica hasta un 30% lo cual no lo hace una opción económicamente viable frente a otros materiales.

Para entender el comportamiento de la arcilla calcinada en cemento, Ramachandran et al, 2002 [21] estudian diferentes proporciones $C_3S:MK$ mediante curvas de DTA (Figura 7). El análisis de estas indica:

- Además de C-S-H, la inclusión de MK lleva a la formación de stratlingita (B) (C_2ASH_8)
- La cantidad de C-S-H formado es mayor en el caso de las mezclas $C_3S:MK$ comparados con las de C_3S puro.
- Cuando $C_3S:MK$ disminuye desde 2.4 a 0.6, el pico asociado a la portlandita (C) disminuye.

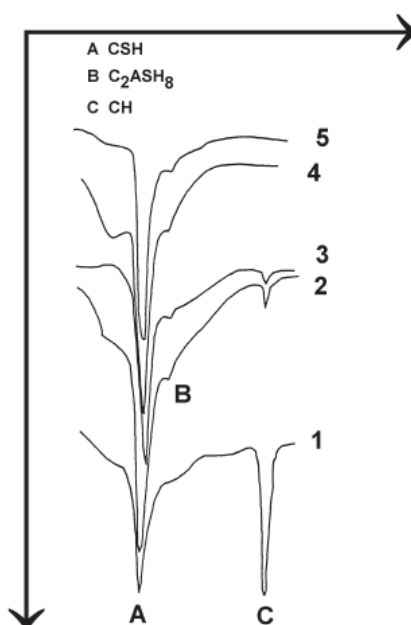


Figura 7. DTA de C_3S hidratado con diferentes proporciones de $C_3S:MK$
 1- C_3S ; 2- $C_3S:MK=2.4$; 3- $C_3S:MK=1.4$; 4- $C_3S:MK=0.9$; 5- $C_3S:MK=0.6$

En alusión a cómo se mide la sinergia cemento-arcilla activada, Tironi et al, 2013 [30] evalúa la actividad puzolánica de 5 caolines y 2 montmorrillonitas usando dos métodos directos (Frattini y el consumo de cal) y dos métodos indirectos (índice de actividad resistente y conductividad eléctrica). Los autores sugieren que los mejores resultados son obtenidos con Frattini ya que permite monitorear el contenido de CH dando una buena indicación del carácter puzolánico de las mezclas cementantes. Por su parte, dado que el índice de actividad resistente es controlado por la microestructura de los productos de reacción más que por la cantidad de CH que ha reaccionado, este ensayo hace conexión con las diferencias micro-estructurales de los productos de reacción que dependen del mineral arcilloso predominante de la arcilla y que se vuelven muy importantes en especial a mayores edades cuando ocurre la densificación y la reducción de tamaño de poros.

Por otra parte, se ha encontrado que la velocidad de reacción de los cementos está relacionada con el área específica BET del caolín, la cual a su vez está determinado por la estructura de la caolinita en la arcilla cruda [10]. Esto es concluido después de evaluar dos arcillas A1 y A2 con contenidos de caolín de 94 y 76% respectivamente las cuales al

ser calcinadas alcanzan un área superficial específica de 8.12 m²/g para A1 y 38.9 m²/g de A2. Con la arcilla A1 se logró un remplazo del 15% a pesar del alto contenido de caolinita y con la arcilla A2 fue posible lograr un 30% de remplazo sin afectar los desempeños mecánicos al compararlas con un OPC. Se explica entonces que el mayor remplazo de A2 es atribuido a la mayor área superficial específica y al mayor desorden en la estructura de la caolinita.

De forma complementaria, Samet, 2007 [11] estudió una arcilla caolinita de Tunisa través de un diseño Box–Behnken en el cual se evaluó el efecto de variar la temperatura de quema entre 600-800 °C, la superficie específica de la arcilla entre 4200-7000 cm²/g y el porcentaje de sustitución entre 10-30%. Estos autores encuentran que el porcentaje de remplazo de la arcilla calcinada y la finura tienen el mayor impacto sobre las resistencias a compresión del cemento, lo cual es un efecto sinérgico pues solo es posible adicionar más cantidad de arcillas si la finura de esta se incrementa.

En la misma línea del área superficial específica, pero orientada a entender el aumento en la demanda de agua de cementos que incluyen arcillas calcinadas. Los autores He et al, 1995 [27] presentan una correlación ($r^2=0.89$) entre el área superficial de las arcillas medida por BET y la relación agua/(cemento+arcilla). Los autores encuentran un aumento en la demanda en el siguiente orden : sepiolitas> Na-montmorillonita> Ca-montmorillonita> illita >caolinita. Adicionalmente estos autores muestran cómo la demanda de agua decrece fuertemente cuando las arcillas son calcinadas y cómo esta área superficial también depende de la temperatura de calcinación.

Considerando que el foco de la industria cementera es producir puzolanas con las arcillas de mayor disponibilidad y de bajo costos, autores como Taylor-lange et al, 2015 [31] han estudiado mezclas de arcillas tipo caolín y bentonitas (Na y Ca) indicando que mezclas con un contenido de caolín de hasta el 35% pueden ser prometedoras para la industria. Estas mezclas tienen una reactividad moderada y en cementos sustituidos con 15% de este material se logran las mismas resistencias del cemento base a 1 y 3 días y mayores resistencias desde los 7 días. De forma similar Irassar *et al*, 2019 [32] estudio esquistos compuestos de illita (I) y chlorita (Ch) de fuentes naturales. En este estudio se concluye que es posible producir un material cementante suplementario de reactividad puzolánica lenta que iguala los desempeños del cemento referencia a los 90 días. Adicionalmente, en

este trabajo se estudian temperaturas de calcinación superiores 900-1000°C los cuales son necesarios para la efectiva activación de estos materiales.

Con respecto a los cementos ternarios, recientemente, se ha mostrado que la sustitución conjunta de arcilla calcinada con 15% de caliza adicional (LC₃) no disminuye las resistencias mecánicas haciendo que el ahorro en clinker supla el costo de calcinación [3].

Durante la hidratación de los cementos ternarios con arcillas calcinadas se plantea que una mol de metacaolín ($Al_2Si_2O_7$) reacciona con una mol de carbonato de calcio en presencia de un exceso de iones calcio en la solución acuosa para dar una mol de monocarboaluminato cálcico. Esto corresponde a la adición en peso 2:1 metacaolín:caliza. Lo anterior se representa así [13]:



En este mismo ejercicio, [13], presenta los patrones de difracción de rayos X para un cemento portland (PC), un cemento adicionado con 30% de metacaolín (MK30), un cemento adicionado con 15% de caliza (LS15) y un cemento adicionado con 30% de metacaolín y 15% de caliza (B45) con el objetivo de identificar los productos de reacción para cada caso y que se presentan en la Figura 8.

- La hidratación del cemento Portland (PC) genera ettringita (Ettr), monosulfoaluminato (MS) y portlandita (CH) creciente en el tiempo.
- En el sistema con una sustitución de 30% de metacaolín (MK30) se encuentra ettringita y stratlingite (Strat) a 7, 28 y 90 días, así como también monosulfoaluminatos con menor cantidad de portlandita.
- El sistema cemento con 15% de caliza (LS15) muestra la formación de hemicarboaluminatos (Hc) desde 7 días y monocarboaluminatos (Mc) desde los 28 días en lugar de monosulfoaluminato.
- En la mezcla con 30% metacaolín y 15% de caliza (B45) la formación de ettringita y hemicarboaluminato son observadas desde el primer día de estudio, también se observa la aparición de stratlingite.

Estos resultados muestran que el sistema ternario propuesto genera los mismos componentes de hidratación que cada sistema simple o binario por separado.

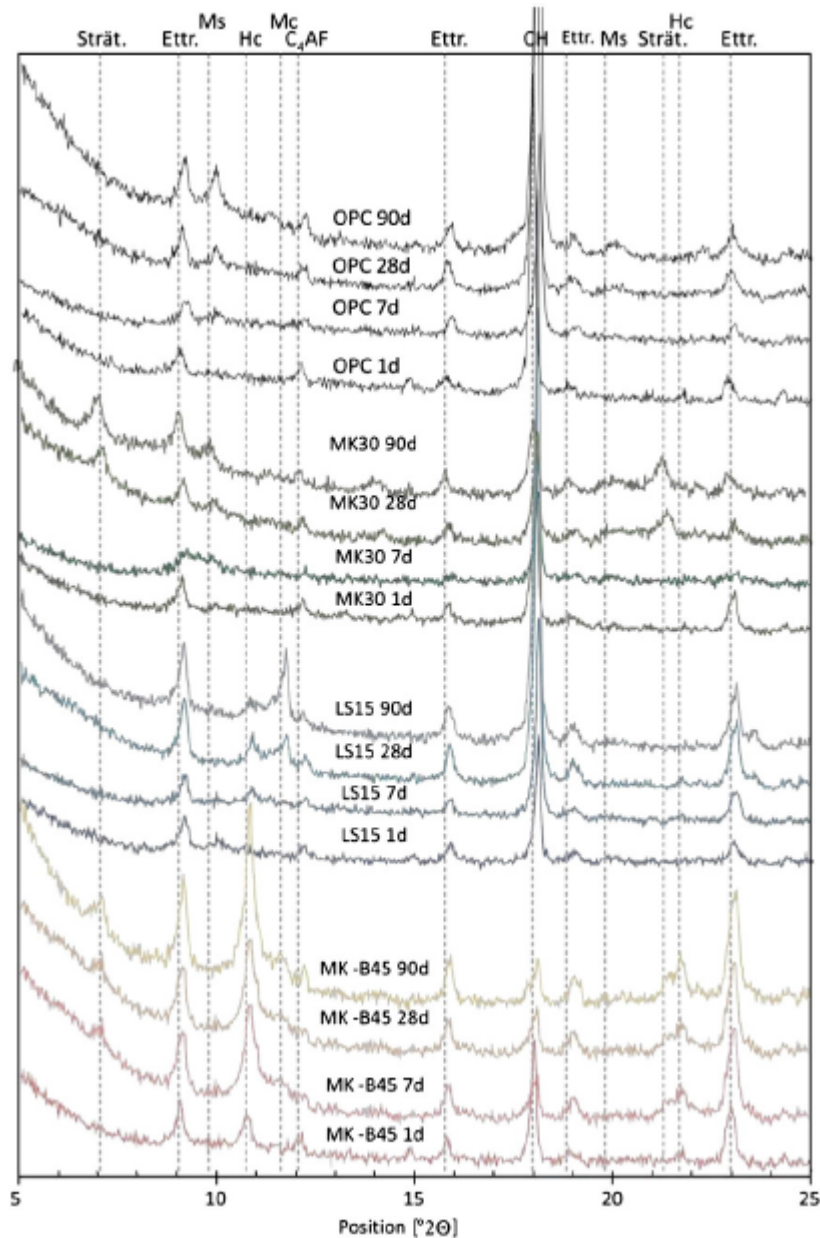


Figura 8. Patrones de DRX para PC, MK30, LS15 y MK-B45. Tomado de [13]

Referente a otros cementos multi-componentes [14], estudia el efecto de producir un cemento binario y ternario incluyendo caliza en tres condiciones de finura diferentes (0.7 μm , 3 μm y 15 μm), metacaolín y ceniza. Los autores encuentran que es posible mantener los mismos desempeños del cemento base (Tipo I/II ASTM C150) reemplazando hasta 10% de caliza < 0.7 micras y hasta un 20% haciendo la mezcla ternaria entre caliza (10%) y metacaolín (10%). El autor además de evaluar las resistencias a la compresión hace uso del análisis termogravimétrico para indicar que el beneficio encontrado en la mezcla

ternaria está en la formación de hemicarboaluminatos, estos resultados también se complementan con medidas de calorimetría en los que se observa la aceleración del pico principal y mayores liberaciones de energía en este sistema ternario. Sin embargo, esta referencia no explica por qué el sistema ternario con ceniza volante no muestra los mismos beneficios sabiendo que ambos son materiales puzolánicos.

Finalmente, referente al uso de arcillas en cementos se puede concluir lo siguiente:

- Las arcillas calcinadas se presentan como una opción para el desarrollo de nuevos materiales cementantes suplementarios derivados de su alta disponibilidad y capacidad para reducir el factor clinker/cemento.
- La arcilla calcinada actúa como puzolanas durante la hidratación del cemento aumentando los productos de hidratación y derivando mejoras en la durabilidad del cemento al generar una matriz menos porosa.
- Existe una sinergia adicional resultante de la hidratación conjunta de carbonatos de calcio y la alúmina reactiva proveniente de la arcilla calcinada en presencia de hidróxido de calcio, lo cual abre la ruta a la formulación de cementos ternarios incluyendo ambos materiales sustituyentes del clinker portland.
- Hay reportes de la evaluación de diferentes cantidades de sulfato y las arcillas calcinadas, y variaciones en el porcentaje de caliza y el metacaolín. Sin embargo, no ha sido reportado un ejercicio conjunto en el que evalúen todos los factores en el desarrollo de una formulación ternaria.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la interacción en el uso conjunto de un material arcilloso activado térmicamente, caliza, sulfato de calcio y clinker sobre la cinética de hidratación y desempeño mecánico del cemento.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar las posibles relaciones entre la composición química y mineralógica, y el área superficial específica de un material arcilloso sobre el desempeño mecánico de un cemento después de ser activadas térmicamente.
- Evaluar el efecto de la adición conjunta de caliza, material arcilloso activado térmicamente y sulfato en la cinética de hidratación del cemento y los productos de reacción.
- Determinar el efecto de diferentes proporciones de caliza, material arcilloso y sulfato en la microestructura de pastas y cómo estos inciden en las resistencias a la compresión.

2.3 Alcances del trabajo

En este trabajo se estudia la influencia de los factores clinker (%), proporción arcilla calcinada/caliza y yeso (%) en el desempeño mecánico de cementos. Adicionalmente se evalúan los efectos de estos factores en la cinética y productos de hidratación

3. Metodología y materiales

En este apartado se presentan los materiales usados durante el desarrollo de esta propuesta y los métodos de evaluación. La metodología usada se resume a continuación:

Etapa	Actividad	Alcance	Objetivo
Caracterización de materias primas	Uso de técnicas instrumentales tales como FRX, DRX, TG, DTP y BET	Arcillas Caliza Clinker Yeso Cemento referencia	Conocimiento de las características fundamentales de los materiales con los que se va a trabajar
Desempeño de cementos con arcillas activadas a diferentes temperaturas	Calcinación de las arcillas a 750, 800, 850 y 900 °C Uso de técnicas instrumentales como FRX, DRX, TG y BET Evaluación del índice de actividad puzolánico de las arcillas calcinadas.	Arcillas calcinadas	Conocimiento de las características fundamentales de la arcilla después de calcinación Identificación de la temperatura de calcinación que mayor reactividad genera en las arcillas calcinadas
Cinética de hidratación a edades tempranas	Calorimetría isotérmica de conducción en pastas de cementos	9 cementantes por arcillas y 2 cementos con adición de cuarzo.	Conocimiento del comportamiento de los cementos con arcilla calcinada y caliza en las primeras horas de hidratación.
Evaluación del clinker (%), SO_3 (%) y arcilla-calcinada/caliza en el desempeño mecánico de cementos	Evaluación de las resistencias a compresión de los cementos al variar el clinker (%), SO_3 (%) y arcilla calcinada/caliza. Inclusión de 2 cementos referencia con adición de cuarzo.	9 cementantes por arcillas y 2 cementos con adición de cuarzo.	Determinar los factores principales que mayor peso tienen en el desarrollo de resistencias a compresión de los cementos adicionados.
Productos de hidratación de cementos con arcillas calcinadas	Uso de técnicas instrumentales como DRX y TG.	5 cementantes formulados con la arcilla A y los 2 cementos referencia	Conocimiento de los productos de reacción formados y la cinética de

3.1 Materiales

Los materiales usados para el desarrollo de este proyecto de tesis fueron suministrados por Cementos Argos los cuales son utilizados por esta empresa como materias primas

convencionales en la producción de cementos. Las características físicas, químicas y mineralógicas se presentan a continuación.

3.1.1 Análisis químico de las materias primas

El análisis químico de las materias primas se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X, utilizando un AXIOS de PANalytical mediante el análisis por perla fundida. La Tabla 1 resume los resultados del análisis químico de los materiales usados.

Tabla 1. Análisis químicos de las arcillas crudas, clinker, caliza y yeso

Parámetro	Arcilla A	Arcilla B	Clinker	Caliza	Yeso
Pérdida al fuego	11.6	10.0	0.4	40.7	21.6
SiO ₂	46.5	63.7	20.9	4.8	1.8
Al ₂ O ₃	22.7	23.3	4.0	0.5	0.6
Fe ₂ O ₃	14.6	1.6	3.4	0.8	0.3
MgO	0.2	0.1	2.4	0.8	0.1
CaO	0.7	0.0	67.6	52.1	28.6
Na ₂ O	0.3	0.5	0.1	0.1	0.1
K ₂ O	0.6	0.3	0.1	0.0	0.1
SO ₃	0.1	0.0	0.4	0.1	46.8
TiO ₂	2.4	0.4	0.5	0.0	0.0

De resaltar que las arcillas A y B son mayoritariamente aluminosilicatos. La arcilla A tiene alto contenido de hierro la cual le confiere un color naranja-rojizo.

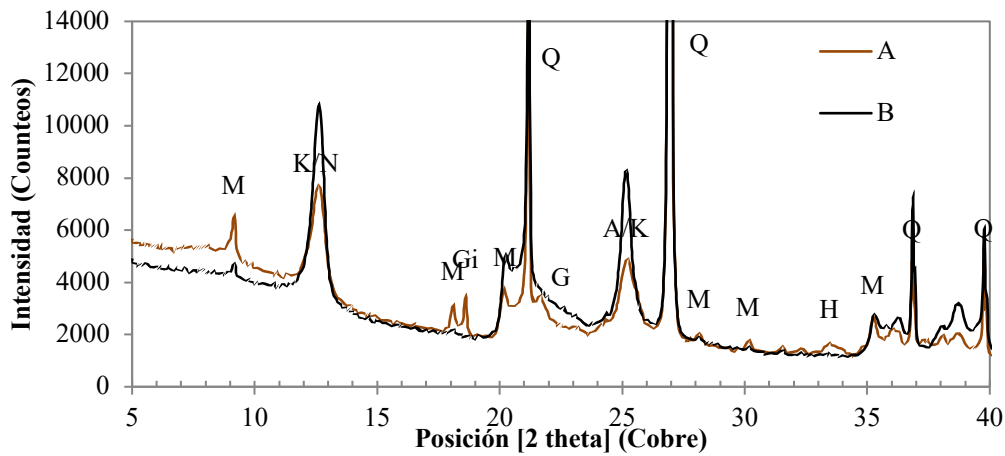
La química del clinker está en el rango normal de un clinker para cemento gris con un contenido bajo de alcalis.

La caliza utilizada es de alta pureza con un contenido de SiO₂ inferior al 5% principalmente como cuarzo.

La fuente de yeso es natural de la cual un 46% es SO₃, acompañado de carbonato de calcio.

3.1.2 Análisis mineralógico de las arcillas crudas

El análisis mineralógico de las materias primas se hizo con un difractómetro X'pert Pro MPD de PANalytical con radiación de cobre $\text{CuK}\alpha = 1.54059 \text{ \AA}$, en configuración theta/theta o Bragg-Brentano. La lectura se tomó a 45 kV y 40 mA. Los datos fueron colectados entre $5\text{-}70^\circ$ (2Theta), con un paso de 0.0167° y un tiempo de acumulación de 40 segundos. Se presenta en la siguiente figura la identificación de los minerales encontrados en cada arcilla la cual se realizó con la ayuda del software HighScore plus de Panalytical y las bases de datos ICSD.



M: Moscovita K: Kaolinita N: Nacrita Gi: Gibssita G: Goethita
Q: Quarzo A: Anatasa H: Hematita

Figura 9. DRX Arcillas A y B

Adicionalmente se hicieron mediciones sobre la fracción arcillosa siguiendo las recomendaciones de [33] para determinar los índices de cristalinidad del caolín [34] los cuales permiten indicar el grado de orden y desorden de la muestra en análisis. Los resultados de estos índices se resumen a continuación:

Tabla 2. Índices de cristalinidad del caolín en las arcillas

		Desorden	Orden	Arcilla A	Arcilla B
Amigó (1987)	$\text{FWHM}_{001}/\text{FWHM}_{002}$	>0.4	<0.3	1.0	1.1

Hinckley, HI (1963)	$(H_{110}+H_{11i})/H_{110}$	<0.5	>1.5	5.6	0.6
STOCH, IK	H_{020}/H_{110}	>1	<0.7	1.2	1.2

De esta tabla puede decirse que las arcillas A y B tienen minerales caolíníticos con estructura desordenada y ambas arcillas son similares en cristalinidad. Los resultados dispares del índice HI dan cuenta de la interferencia de otros minerales presentes en estas arcillas como son el cuarzo y los hidróxidos de hierro presentes en la Arcilla A.

3.1.3 Análisis de grupos funcionales mediante FTIR

Se hacen mediciones en el infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR) sobre las arcillas crudas para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca del orden o desorden de la estructura de los minerales caolíníticos.

Estos resultados son obtenidos de un equipo Spectrum Two en modo transmisión usando el método de la pastilla prensada de KBr en una relación 0.03 g de muestra por cada gramo de KBr, en un rango de análisis es de 400-4000 cm^{-1} . De manera puntual la Figura 10 muestra el espectro entre 3700-3600 cm^{-1} asociadas a las bandas del grupo funcional OH de las arcillas sin calcinar. En este espectro se asocia la banda en 3620 cm^{-1} a los OH^- internos de la capa octaédrica, mientras que las bandas en 3700, 3670 y 3650 cm^{-1} corresponden a los OH^- superficiales que forman los enlaces entre las capas ([7],[35]).

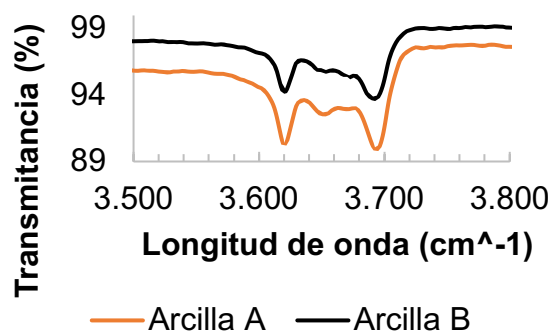


Figura 10. FTIR Arcillas A y B

Para determinar cuantitativamente el grado de orden y desorden de la caolinita, se calcula el P_0 , el cual es la razón entre las intensidades de las bandas a 3620 y 3700 cm^{-1} . [36]

sugiere que valores de $P_0 > 1$ son para caolinitas bien organizadas y $P_0 < 1$ para estructuras desorganizadas. Aplicando este concepto a las arcillas en estudio, se encuentra que la Arcilla A tiene un $P_0 = 1.00$ y la arcilla B tiene un $P_0 = 1.01$. Indicando que ambas arcillas tienen minerales caoliníticos ordenados. Estos resultados distan de los previamente encontrados por DRX, aunque es de resaltar que los valores obtenidos desde FTIR están en todo el límite ($P_0 = 1.00$) de la definición de material ordenado o no.

3.1.4 Análisis térmico de las arcillas crudas

El análisis térmico de las arcillas se llevó a cabo en un termogravímetro STD Analyzer Q600 con una muestra inicial de 0.03 gramos, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min. Las muestras se analizaron en crisol de platino sin tapa usando N₂ como gas de purga a un caudal de 60 mL/min.

En Figura 11 se presentan las curvas DTG de ambas arcillas. Se observa una pérdida de masa entre los 400-600 °C asociado a la deshidroxilación de la caolinita, que para la arcilla A representa un contenido de caolín equivalente (Keq) de 41% y para la arcilla B de 48% ambos valores calculados con la Ecuación 10. Adicionalmente, la arcilla A presenta una pérdida de masa entre los 200-350 °C asociado a hidróxidos de aluminio/hierro.

$$K_{eq}(\%) = H_2O_{400-600}(\%) \times \frac{M_{kaolinite}}{2M_{H_2O}} \quad \text{Ecuación 10}$$

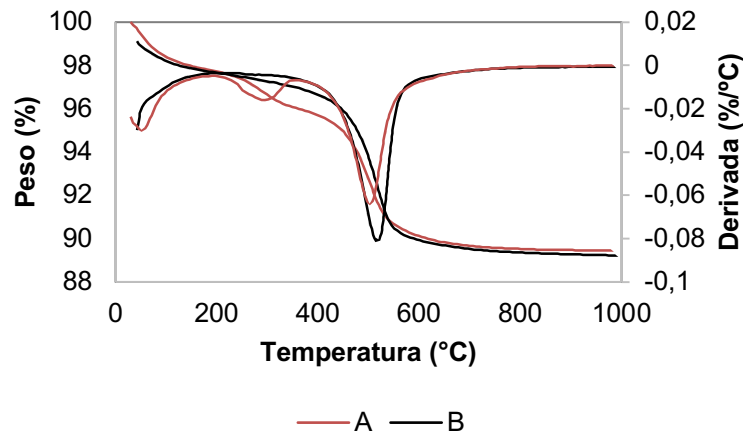


Figura 11. TG y DTG de las arcillas crudas

3.1.5 Área superficial específica de las arcillas y morfología

El área superficial específica de las arcillas medidas por el método BET para la Arcilla A y B es de 29.0 y 16.6 m²/g respectivamente. Por su parte la Figura 12 presenta 2 imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (Jeol) con electrones secundarios en la que es posible observar el hábito laminar de ambas arcillas. Las imágenes presentadas reflejan las distintas observaciones al microscopio de las cuales se obtiene que las partículas de la arcilla A miden en promedio 11 μm y la arcilla B tiene un tamaño de 24 μm.

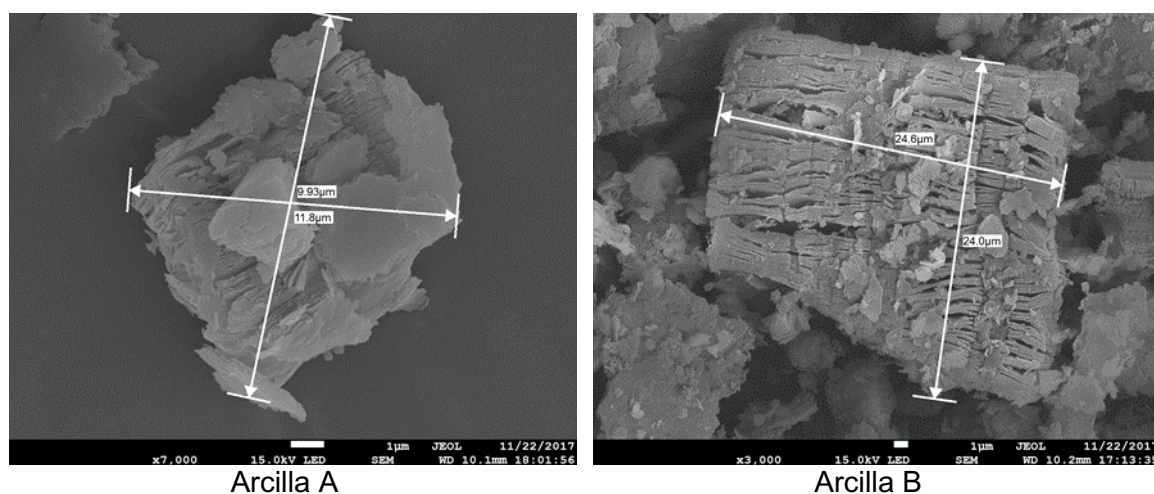


Figura 12. SEM de las arcillas crudas

3.2 Procedimiento experimental y diseño de experimentos

3.2.1 Calcinación de arcillas

Las arcillas extraídas de la mina fueron secadas, trituradas y molidas a un retenido < 34% en malla 325. Posteriormente fueron calcinadas en un horno eléctrico de lecho fijo marca Terrigeno (L45) en el cual las arcillas se ubicaban sobre bandejas metálicas. Las calcinaciones se realizaron a 750, 800, 850 y 900 °C por 1.5 horas en atmósfera no controlada. Este tiempo fue seleccionado después de calcinar la muestra A a 750 °C por

30, 60, 90 y 120 minutos y medir la pérdida al fuego (950 °C), lo cual indicó que la calcinación era total a partir de los 90 min logrando pérdidas al fuego inferiores a 1%

3.2.2 Evaluación de resistencias a la compresión en mortero

Para evaluar la reactividad de las arcillas resultantes de cada calcinación variando la temperatura, se define una relación entre un cemento referencia de producción industrial con baja adición de caliza (<8%) y los cementos resultantes de reemplazar este mismo cemento con 20% de las arcillas calcinadas. La relación agua/cemento se ajusta de tal forma que el flujo del mortero estándar sea de 110 ± 5 %.

La evaluación de las resistencias a la compresión de los cementos se hace de acuerdo con la norma ASTM C109 [37] la cual prescribe una relación en peso de cemento y arena de 1:2.75 partes. Para cada cemento se halla la relación agua/cemento de acuerdo con la norma ASTM C1437 [38] tal que produzca un flujo de 110 ± 5 % en la mesa de flujo.

3.2.3 Formulación de cementos

Los formulación de los cementos se realiza con las arcillas calcinadas a la temperatura óptima de calcinación seleccionada de la etapa anterior: Para la arcilla A el óptimo es alcanzado a 850 °C y para la arcilla B es 750 °C.

De forma análoga al pre-tratamiento de las arcillas, el clinker, caliza, yeso y cuarzo son triturados, secados y molidos por separado midiendo retenidos en malla 325 (45 micrómetros) buscando similitud con los valores referenciados en la industria para la producción de cementos. Se presenta a continuación la distribución de tamaño de partículas de los materiales que participan en la formulación de los cementos y de forma complementaria en la Tabla 3 de resume la superficie específica blaine y retenido en malla 325 por vía húmeda.

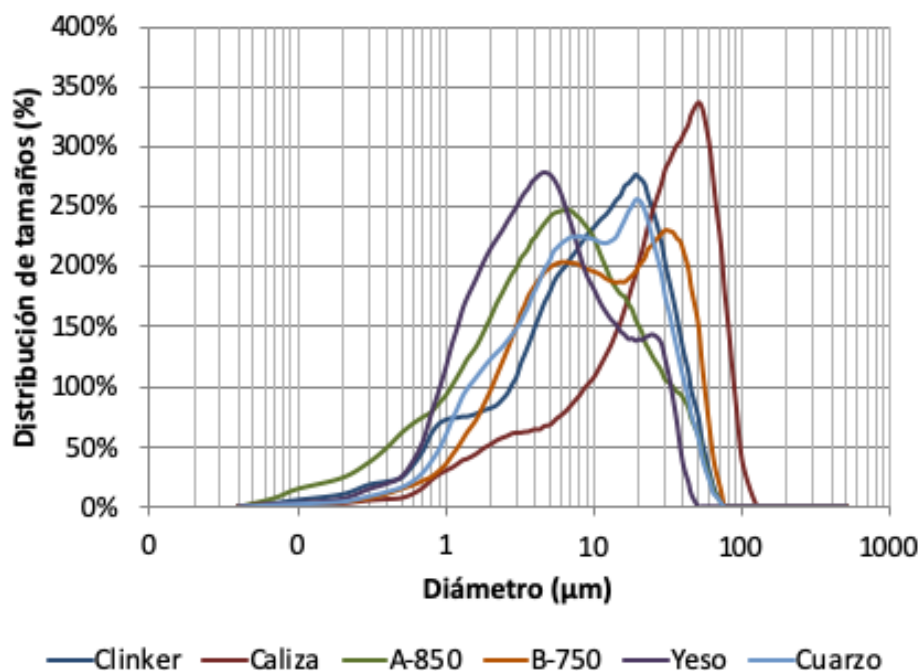


Figura 13. Distribución de tamaño de partícula de materiales molidos

Tabla 3. Retenido y superficie específico (blaine) de materiales para formulación de cemento clinker, caliza y yeso

	Retenido M325	Blaine (m^2/kg)	Densidad (g/cm^3)
A-850	4.0	1767.4	2.9
B-750	30.5	1483.6	2.6
Caliza	17.2	483.2	2.7
Clinker	5.8	324.3	3.2
Yeso	4.5	722.8	2.4

3.2.4 Diseño de experimentos

En la Tabla 4 se presenta el diseño factorial 2^3 con punto central. El primer factor corresponde a la participación del clinker en el cemento el cual varía entre 50 y 70%, el segundo factor es la relación arcilla-calcinada/caliza (AC) el cual representa la relación en peso de ambos materiales en el cemento con niveles de 1/2 y 2/1 y por último está la participación del sulfato en el cemento medido como % SO_3 con niveles 2.4% y 3.2%. Se hace uso del diseño de experimentos pues permite entender el efecto de cada factor en la variable respuesta y a su vez identificar si hay interacciones entre estos.

Tabla 4. Matriz de diseño experimental

Factores	Niveles		
	-1	0	1
Clinker (%)	50	60	70
Arcilla calcinada/caliza	1/2	5/4	2/1
SO ₃ (%)	2.4	2.8	3.2

Para la formulación de estos cementos los factores %SO₃ y la relación arcilla-calcinada/caliza se determinan de forma conjunta utilizando el aplicativo SOLVER de Excel considerando el aporte de sulfato de cada materia prima de tal forma que en el cemento al final cumpla con cada restricción propuesta en el diseño. La Tabla 5 resume las proporciones usadas de cada material para los 9 cementos de acuerdo con el diseño de experimentos.

A manera de referencia se fabrican 2 cementos con 50% y 70% de clinker, a los cuales se les adiciona cuarzo molido. Estos cementos se formulan con 3.2% de SO₃.

Tabla 5. Formulaciones de cada cemento

Cemento	Arcilla		SO ₃	Arcilla		Yeso
	Clinker	calcinada/Caliza		calcinada	Caliza	
	%		%	%	%	%
1	50	1/2	2.4	15.1	30.2	4.6
2	50	1/2	3.2	14.5	29.1	6.4
3	50	2/1	2.4	30.2	15.1	4.6
4	50	2/1	3.2	29.1	14.5	6.4
5	60	5/4	2.8	19.2	15.4	5.4
6	70	1/2	2.4	8.5	17.0	4.5
7	70	1/2	3.2	7.9	15.9	6.2
8	70	2/1	2.4	17.0	8.5	4.5
9	70	2/1	3.2	15.8	7.9	6.2

La nomenclatura de los cementos de acá en adelante tiene el siguiente orden: Primero una indicación de la arcilla calcinada utilizada (A o B), seguido del porcentaje de clinker, luego la proporción arcilla-calcinada/caliza y por último el % de SO₃ acompañado del signo \$. Para los cementos referencia que incluyen cuarzo molido solo se presenta el porcentaje de clinker seguido de un 3.2\$. A manera de ejemplo, B-70-2/1-2.4\$ indica que es un

cemento preparado con la arcilla calcinada B que contiene 70% de clinker, una proporción arcilla calcinada/caliza=2/1 y 2.4% de SO₃.

3.2.5 Hidratación del cemento

Para la evaluación de la cinética de hidratación se realizan microcalorimetrías a 23 °C en un equipo TAM Air con 2 gramos de cemento, la hidratación se hace dentro del equipo con un agua/cemento=0.55. Se usó como referencia ampollas de vidrio vacías.

Para el seguimiento de los productos de hidratación se homogeniza el cemento con el agua en un agitador de alta cizalla. Las pastas se conservan en recipientes cerrados hasta el día de análisis en un cuarto de curado a 23±2 °C. A los 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días las pastas son removidas del cuarto de curado y se les detiene la hidratación de acuerdo con el procedimiento propuesto por [39], posteriormente se realizan ensayos de termogravimetría y difracción de rayos X.

La cantidad de agua ligada (H) e hidróxido de calcio o portlandita (CH) es calculada en base seca a 550 °C utilizando las siguientes ecuaciones [39]:

$$H(\%) = \frac{W_{50^{\circ}C} - W_{550^{\circ}C}}{W_{550^{\circ}C}} \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

$$CH(\%) = \frac{W_{400^{\circ}C} - W_{500^{\circ}C}}{W_{550^{\circ}C}} \times \frac{74}{18} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

3.2.6 Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad

Para evaluar la estructura de poros de los cementos formulados con y sin arcillas calcinadas, se toma como referencia la norma UNE 83982 [40] "Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido" adaptando la mediciones a probetas de mortero.

Para esto se fabrican por duplicado 2 probetas cilíndricas de mortero con las misma relación agua/cemento determinada anteriormente para las pruebas de resistencia y conservando una proporción arena: cementante de 2.75:1. Las probetas son curadas por 28 días y pre-tratadas siguiendo la norma UNE 83966 [41], luego se sumergen en agua y se realizan mediciones de peso en el tiempo de acuerdo a lo descrito por esta norma.

4. Resultados y discusión

4.1 Evaluación de arcillas calcinadas a diferentes temperaturas

A partir de los análisis termogravimétricos (TG) de las arcillas calcinadas, utilizando la Ecuación 10, se calculó el contenido de caolín calcinado para cada muestra, los valores se presentan en la Tabla 6. Se encontró que para todos los casos los contenidos de caolinita sin calcinar fueron inferiores al 1%, lo que permite decir que el contenido de caolín calcinado es igual al contenido de caolín en la muestra cruda.

Tabla 6. Pérdidas al fuego de las arcillas después de calcinación

	%Pérdida 400-600	Keq
A-750	0.1%	0.786%
A-800	0.1%	0.795%
A-850	0.1%	0.546%
A-900	0.0%	0.328%
B-750	0.1%	0.763%
B-800	0.1%	0.883%
B-850	0.1%	0.507%
B-900	0.1%	0.940%

La Tabla 7 presenta los resultados de las resistencias a compresión del cemento referencia y los cementos resultantes al remplazar el 20% del cemento referencia por la arcilla calcinada. De igual manera se muestra el porcentaje resultante de comparar la resistencia del cemento referencia vs los cementos con arcillas calcinadas a 7 y 28 días.

Los resultados de resistencias de los cementos con ambas arcillas calcinadas entre 750-850 °C son cercanos al 90% de la resistencia del cemento referencia a los 7 días indicando que las arcillas tienen una alta reactividad y muy posiblemente se estén dando reacciones puzolánicas para lograr compensar la menor cantidad de cemento. A los 28 días los cementos con arcillas calcinada A entre 800 y 850 °C alcanzan resistencias muy similares al cemento referencia, mientras que la arcilla calcinada B logra sus mejores desempeños mecánicos entre 750 y 800 °C. De manera complementaria, ambas arcillas calcinadas muestran un decrecimiento en la reactividad cuando son calcinadas a 900 °C lo que es coherente con lo reportado por autores como Fernandez et al, 2011 [5].

Un elemento a resaltar en el uso de las arcillas calcinadas es el aumento en la demanda de agua. El cemento referencia demandó una relación agua/cemento de 0.485 y los cementos con arcillas calcinadas tuvieron relaciones agua/cemento superior entre 0.02-0.04 equivalente a aumentos entre 2-8%.

Tabla 7. Índice de actividad puzolánico de arcillas A y B

Tipo Cemento	A/C	Flujo (%)	R7 días (MPa)	R28 días (MPa)	R7 días (%)	R28 días (%)
Cem Ref	0.485	106.1	37.1	49.5		
A-750	0.525	111.3	38.1	40.2	103	81
A-800	0.500	108.8	33.7	48.9	91	99
A-850	0.495	106.8	37.7	47.7	102	96
A-900	0.490	106.0	30.0	37.7	81	76
B-750	0.505	111.7	35.2	48.2	95	98
B-800	0.505	111.4	37.9	46.6	102	94
B-850	0.495	107.9	32.8	43.3	88	87
B-900	0.500	109.2	35.6	40.5	96	82

De forma complementaria, se presenta en la Tabla 8 el área superficial específica de las arcillas antes y después de la calcinación. Estos resultados son coherentes con los encontrados en la literatura por [27], en los cuales es notorio el decrecimiento del área superficial de la arcilla al aumentar la temperatura de calcinación lo cual está asociado a la aglomeración de las partículas.

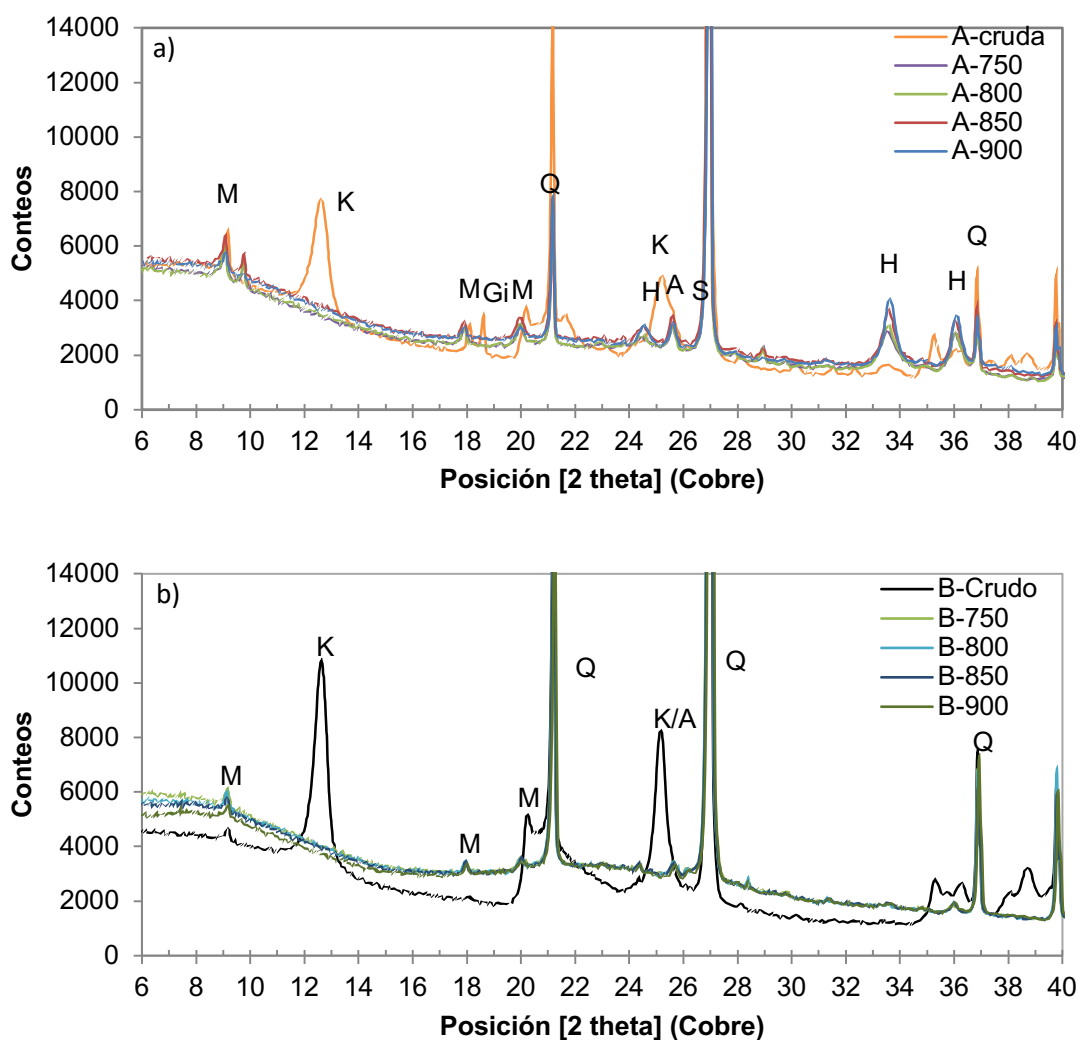
Tabla 8. Área superficial específica BET de las arcillas

	Área BET [m ² /g]		Disminución en el área por calcinación [%]	
	A	B	A	B
Cruda	29.0	16.6		
750°C	25.9	14.4	10.5%	13.4%
800°C	25.0	13.9	13.9%	16.1%
850°C	21.7	13.3	25.2%	19.9%
900°C	17.6	11.3	39.4%	32.2%

Ahora bien, al comparar entre las arcillas A y B se observa que el área superficial específica de la arcilla A es mayor, sin embargo, esta arcilla calcinada a las diferentes temperaturas es la que menor demanda de agua tiene por lo que no es posible extrapolar el concepto cementero de mayor finura y mayor demanda de agua, y en este caso, otros elementos, posiblemente mineralógicos y de forma deban ser considerados al incluir las arcillas calcinadas como materiales suplementarios en el cemento.

La Figura 14 presenta los espectros de difracción de rayos X de las arcillas A (a) y B (b) antes y después de ser calcinadas. En ambas figuras desaparece el pico principal de los minerales de la familia del caolín (001-12.4° 2 θ) desde los 750 °C lo cual es consistente con lo encontrado por autores como [5] indicando que por DRX no es posible establecer diferencias contundentes que expliquen la reactividad de estos materiales ya que las difracciones de los materiales después de calcinar son casi idénticos. En el difractograma también es posible observar que el pico asociado a la moscovita se ve poco afectado con el aumento de temperatura hasta 900 °C. Estos resultados son consistentes con la mayor ventana de activación de este material que está entre 820-920 °C [42] y que van en contravía con la activación de los materiales caoliníticos pues para los 900 °C se empiezan a notar compuestos de alta temperatura tipo mullita, los cuales ya no son reactivos.

Para la arcilla A se resalta la desaparición del pico asociado a la gibbsita (001-18.5° 2 θ) y el aumento en el pico de la hematita (001-33.8° 2 θ) causado posiblemente por la oxidación de oxi-hidroxido de hierro (Vistos por TG) durante la calcinación. Finalmente, notar que la calcinación de las arcillas lleva a la formación de un ligero hombro entre 17-30 °2 θ que es un poco más notorio para la arcilla B posiblemente asociado a la menor cantidad de minerales no arcillosos presentes y al mayor contenido de caolín.



K: Kaolinita, M: Muscovita, Gi: Gibbsite, Q: Quarzo, A: Anatasa, H: Hematite
Figura 14. (a) Difracción de rayos X arcilla A y (b) Arcilla B

Por último la Figura 15 presenta la calorimetría isotérmica a 40 °C siguiendo el protocolo R3 [4]. Para esto se mezcló cada arcilla calcinada con cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) conservando una relación 3:1 en peso, se adicionó K_2SO_4 y KOH de tal forma que se garantice una relación 0.06 SO_3 /Arcilla calcinada y 0.08 K_2O /arcilla calcinada en peso. Para la hidratación se mantuvo una relación agua/sólidos=1.2.

La liberación de energía permite observar diferencias entre las arcillas calcinadas, asociando aquellas de mayor reactividad a una mayor energía liberada. Los valores obtenidos son coherentes con los reportados en el documento en referencia para arcillas

con un contenido de caolinita calcinada entre 38.9% para la Arcilla A y 50.8% para la arcilla B. Es de notar que mediante esta técnica es posible predecir el menor desempeño de las arcillas cuando estas son calcinadas a 900 °C, en especial para la arcilla calcinada A para la cual la energía liberada es cercana a 95 J/g cuando es calcinada entre 750-850°C y desciende a 82 J/g cuando se calcina a 900°C.

Finalmente, para la arcilla A la mayor liberación de energía se obtiene cuando es calcinada a 850 °C y para la arcilla B cuando es calcinada a 800 °C. Sin embargo, las diferencias son menos notorias para esta última.

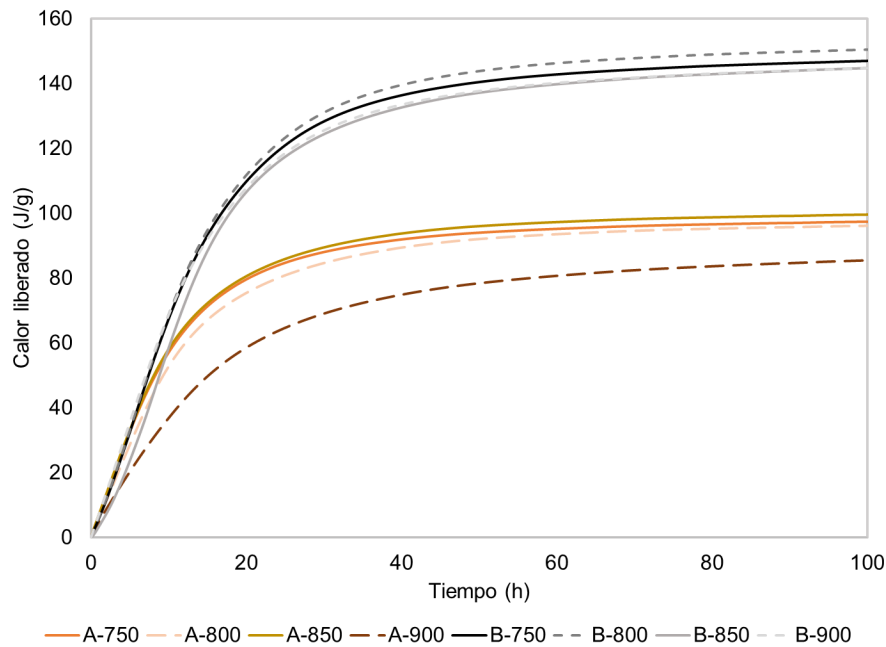


Figura 15. Calorimetría de arcillas siguiendo protocolo R3

Con base en los resultados anteriores se puede resaltar que:

- La arcilla A desarrolla el mejor desempeño mecánico cuando es calcinada entre 800-850 °C alcanzando resistencias muy cercanas al cemento referencia a 28 días. De este rango se selecciona 850 °C pues es la temperatura en que la arcilla obtienen mayores resistencias a 7 días y coincide con la mayor liberación de energía de acuerdo con el protocolo R3.

- La arcilla B, alcanza los mejores desempeños mecánicos entre 750-800 °C. Para esta arcilla se selecciona 750 °C dado que su evolución de resistencias es más escalonada y a esta temperatura se alcanzan las mejores resistencias a 28 días. Esta temperatura es la de mayor área superficial evaluada y mayor demanda de agua.
- Finalmente, después de calcinar las arcillas a las temperaturas seleccionadas, se mide el área superficial específica BET. La arcilla A calcinada a 850° C tiene un área específica de 22.6 m²/g y la arcilla B calcinada a 750 °C tiene un área específica de 15 m²/g, ambos valores cercanos a los presentados en la Tabla 8.

4.2 Cinética de hidratación a edades tempranas mediante calorimetría isotérmica

Se propone el uso de las curvas de emisión de energía obtenidas por calorimetría isotérmica para entender la cinética de hidratación de los cementos durante las primeras horas. Para el análisis de estos resultados se toma como referencia la Figura 16 [43] la cual divide la hidratación de un cemento en los siguientes periodos: I-Inicial o de disolución, II-Inducción, III-Aceleración y IV-Desaceleración. A su vez se tomarán como variables de comparación el flujo de calor mínimo ($Flux_{min}$) y el tiempo (t_{min}) en que éste es alcanzado los cuales son característicos del periodo de inducción. De forma análoga para los máximos de liberación de energía ($Flux_{máx}$) y tiempo ($t_{máx}$) que son característicos del periodo de aceleración. Por último, dependiendo de las características propias de cada cemento se indicará un segundo hombro de hidratación asociado a la depleción de sulfato.

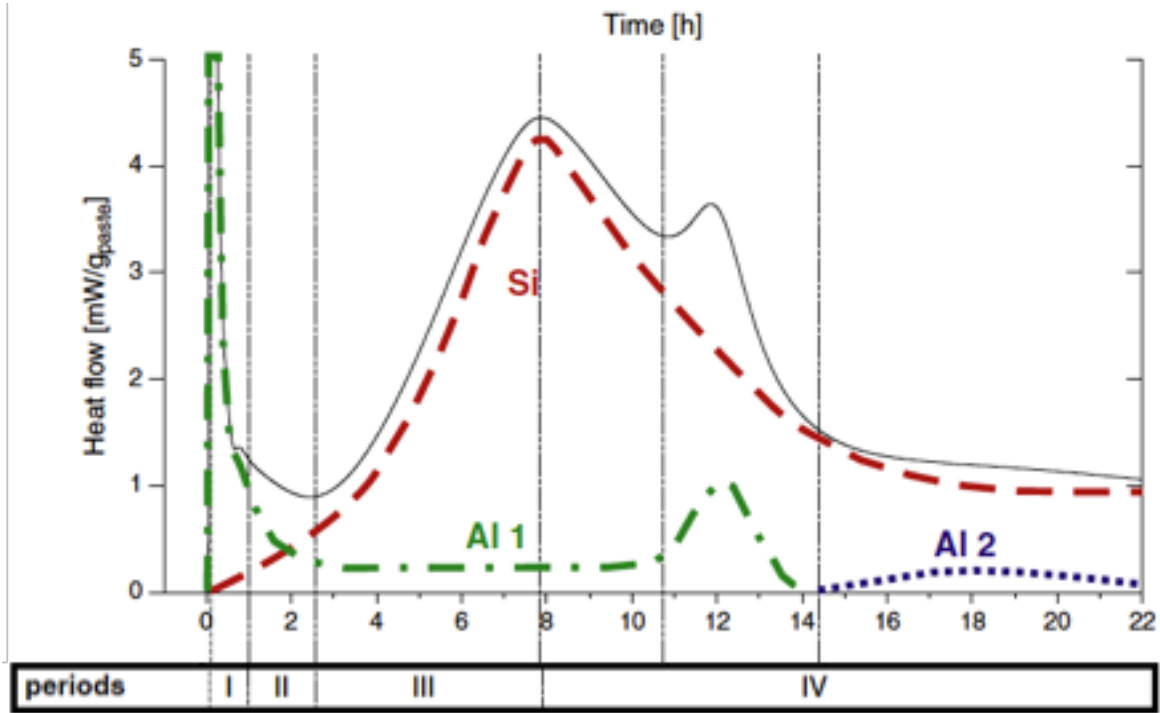


Figura 16. Interpretación de la curva de flujo durante la hidratación de un cemento portland a 23 °C

I-Inicial o disolución, II-Inducción, III-Aceleración, IV-Desaceleración. Tomada de [43]

Cementos con 50% de clinker: La Figura 17 presenta las curvas de calorimetría isotérmica de los cementos formulados con la Arcilla calcinada A (a) y la Arcilla calcinada B (b). De manera general se observa que los cementos con AC liberan más energía que el cemento referencia con 50% de clinker y cuarzo molido, indicando que hay la hidratación es promovida en cementos con AC.

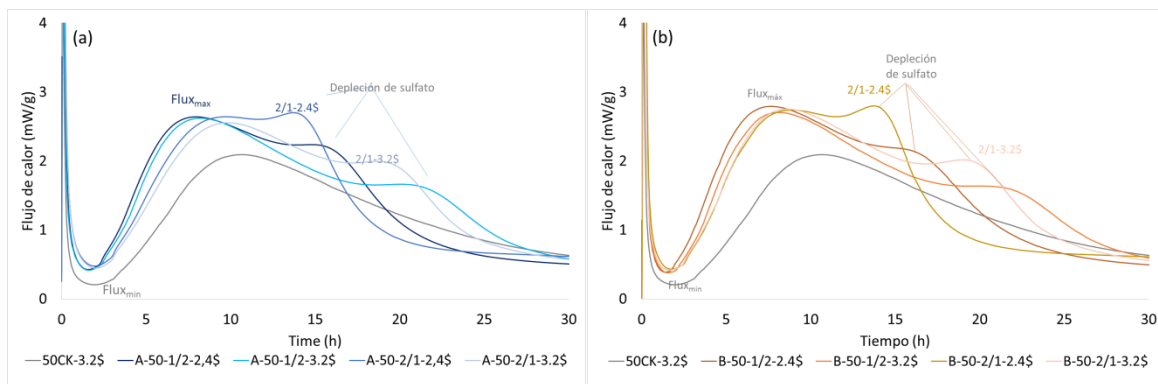


Figura 17. Calorimetrías de cementos con Arcilla calcinada con 50% de clinker

Para ambas arcillas se encuentra que la *relación arcilla-calcinada/caliza (AC)* tiene impacto en dos momentos diferentes de la curva. El primero, se da en el periodo de inducción, en el cual los sistemas con AC liberan más energía, es decir, el $Flux_{\min}$ es mayor que el sistema referencia con 50% de clinker; adicionalmente la duración de este periodo es más corto, en especial cuando $AC=1/2$ (corrimiento en $Flux_{\max}$). Este comportamiento posiblemente este asociado al efecto filler de ambas adiciones, pero en especial de la caliza debido a su menor solubilidad y por tanto menor aporte a los niveles de saturación que haya en el medio. La mayor energía posiblemente esté asociada a las reacciones tempranas que pueda tener entre los OH^- del medio y la arcilla calcinada. Resultados similares fueron obtenidos por [14] y [44].

El segundo momento, es la aparición del pico asociado a la depleción de sulfato. Notar que este pico es acelerado y aparece con mayor intensidad en los sistemas con mayor proporción arcilla calcinada/caliza ($AC=2/1$) indicando por un lado que hay una sinergia positiva entre el contenido de arcilla calcinada en los cementos y la reacción de los aluminatos del clinker o hay un mayor consumo de sulfato por la inclusión de la arcilla calcinada. Resultados similares fueron obtenidos por [13] [4].

Con respecto al SO_3 , el efecto más notorio se observa en el pico de depleción de sulfato. La aparición de este pico es proporcional al contenido de SO_3 en el cemento, lo cual es de esperarse pues a mayor contenido de SO_3 más tiempo tendrá que pasar para llegar a una condición para que éste entre en depleción de iones sulfato ([43], [45],[46]).

Por último, al comparar entre arcillas, se observa que la respuesta de ambos cementos es muy similar en tendencias y magnitud de liberación de energía, teniendo mayores liberaciones de energía los formulados con la Arcilla calcinada B lo cual posiblemente esté asociado al mayor contenido de caolín equivalente.

Cementos con 70% de clinker: La Figura 18 presenta las calorimetrías para los sistemas cementantes con 70% de clinker con la arcilla calcinada A (a) y con la arcilla calcinada B (b). Para todos los cementos formulados con arcillas calcinadas y caliza se cumple que la energía liberada es superior al cemento referencia con 70% de clinker y cuarzo molido indicando los beneficios de usar este material.

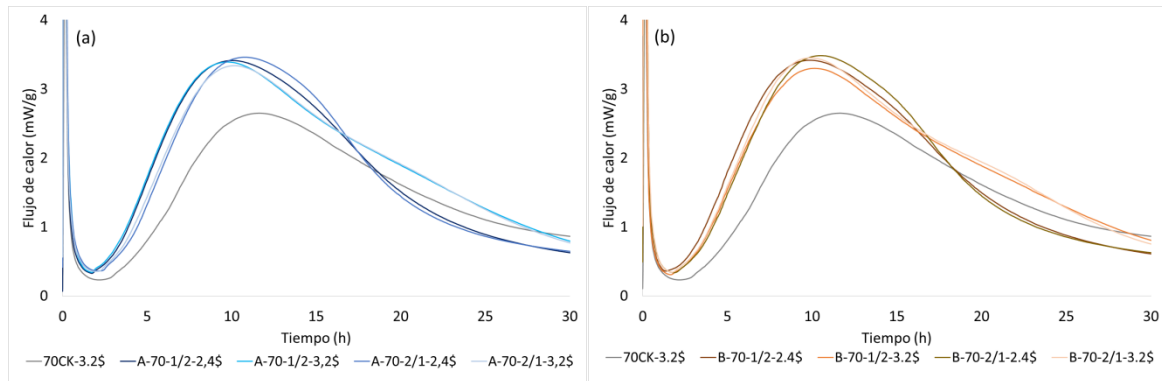


Figura 18. Calorimetrías de cementos con Arcilla calcinada con 70% de clinker

La proporción *arcilla calcinada/caliza* tiene un ligero impacto en el periodo de inducción haciendo que este se acelere, sin embargo, las variaciones asociadas a este factor (AC=1/2 o 2/1) son menos evidentes comparados con los cementantes con 50% de clinker del punto anterior.

Con respecto al efecto del SO_3 , el aumento en la dosificación de sulfato se traduce en una curva de desaceleración con mayor liberación de energía desde las 18 horas aproximadamente y que podría asociarse a la reacción del C3A proveniente del clinker que para estos cementos es mayor. Esto último en conexión con la menor cantidad de arcilla calcinada puede ser la causa de que estos sistemas cementantes no exhiban el pico de depleción de sulfato.

La Figura 19 resume la energía liberada a 72 horas de todos los cementos con 50% (a) y 70% (b) de clinker. Los cementos con arcilla calcinada B liberan mayor cantidad de energía, siendo más notorio en los cementos con 50% de clinker en los cuales la cantidad de arcilla calcinada es mayor, indicando que hay una sinergia positiva entre la energía liberada y la participación de las arcillas calcinadas en el cemento.

Destacar también que la relación AC=2/1 y una dosis de sulfato de 3.2% son las condiciones que más favorecen la liberación de energía para todos los cementos con ambas arcillas lo cual es coherente con lo descrito anteriormente en las curvas de liberación de energía en las cuales se evidenciaban las interacciones entre la AC y el cemento, y que mayores contenidos de SO_3 generan mayores liberaciones de energía.

Se aprecia que los cementos con 50% de clinker, AC=2/1 y 3.2% de SO₃ alcanzan liberaciones de energía similares al cemento referencia con 70% de clinker (243 J/g). El cemento B-50-2/1/3.2\$ libera 242 J/g (99.6%) y A-50-2/1-3.2\$ alcanza 235 J/g (96.7%).

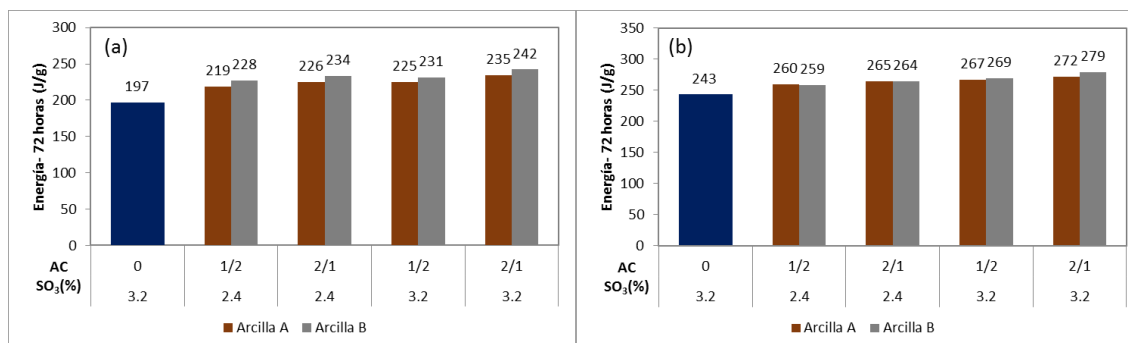


Figura 19. Energía liberada a las 72 horas. (a) Cementos con 50% de clinker y (b) cementos con 70% de clinker

Finalmente, la Figura 20 (a-f) y Figura 21 (a-f) presentan las gráficas de efectos principales utilizando el análisis factorial para los cementos que incorporan la arcilla A y B respectivamente. Estas figuras son complementarias al análisis anterior al resaltar la influencia de cada factor en las variables respuestas y compararlos entre sí.

El factor clinker tiene su mayor efecto en las variables asociadas a la liberación de calor (Energía liberada, Flux_{máx} y Flux_{mín}). Por su parte la AC impacta el tiempo en que se dan las reacciones (t_{máx}, t_{mín}) y el SO₃ tiene poco efecto comparado con los otros factores, aunque es positivo en la energía liberada a 24 y 72 horas.

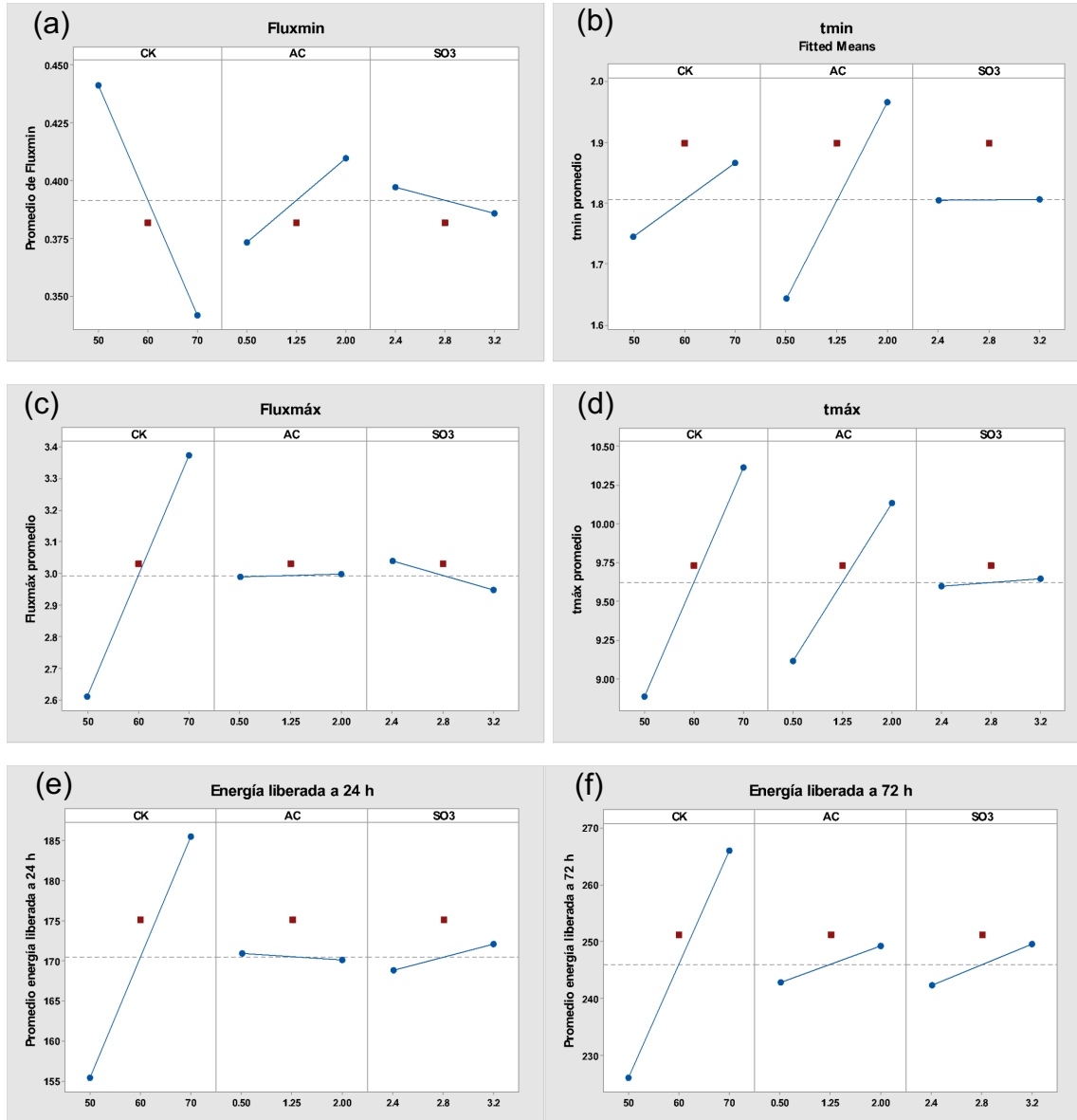


Figura 20. Efectos principales de los factores CK, AC y SO₃ en la calorimetría de los cementos con la arcilla calcinadas A. (a) Flux_{min}, (b) t_{min}, (c) Flux_{máx}, (d) t_{máx}, (e) Energía liberada a 24 horas y (f) Energía liberada a 72 horas

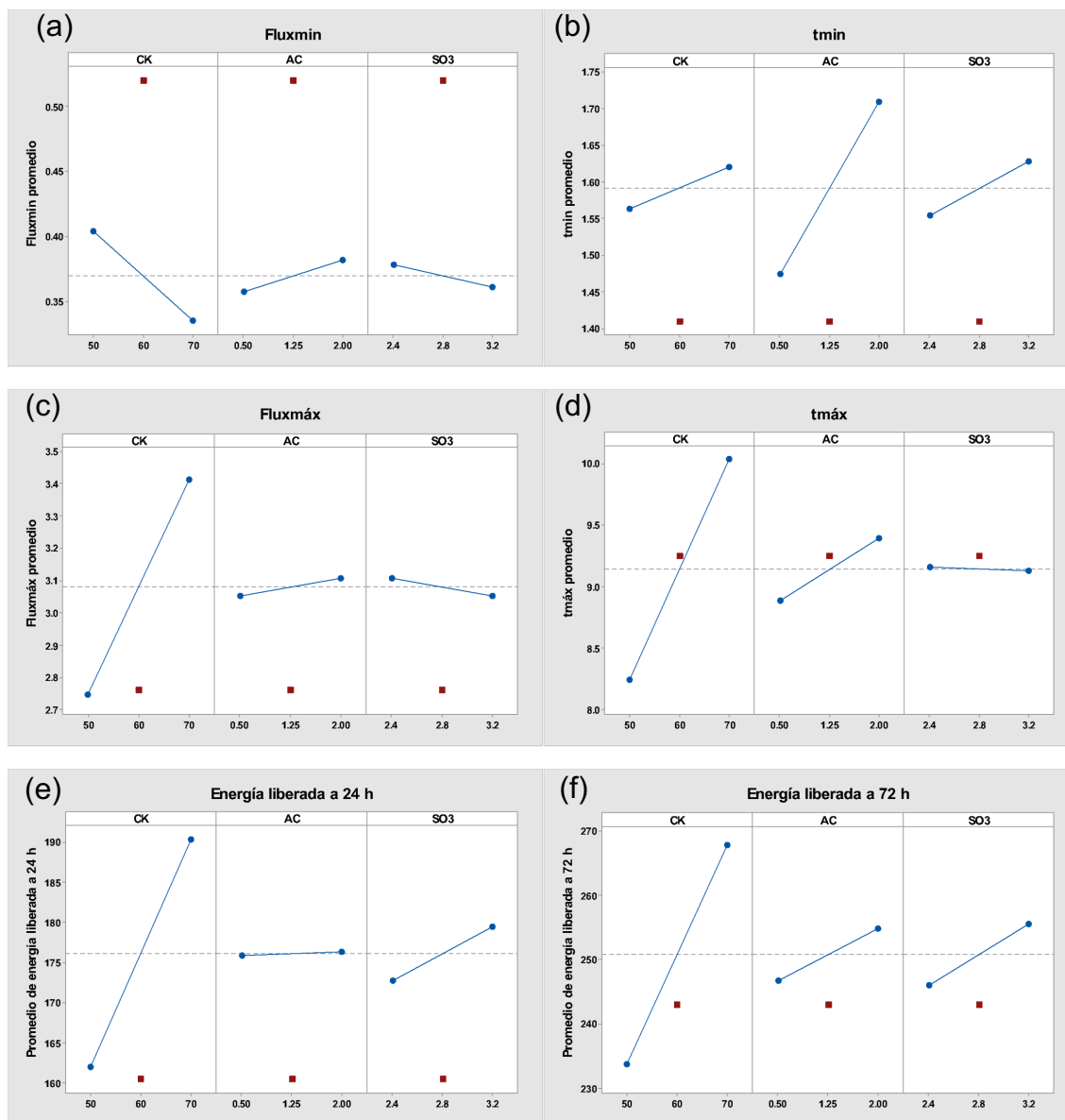


Figura 21. Efectos principales de los factores CK, AC y SO₃ en la calorimetría de los cementos con la arcilla calcinadas B. (a) Flux_{mín}, (b) t_{mín}, (c) Flux_{máx}, (d) t_{máx}, (e) Energía liberada a 24 horas y (f) Energía liberada a 72 horas

Con los resultados de calorimetría puede decirse: i) La liberación de energía de un cemento es proporcional al contenido de clinker que este contenga (Energía y Flux). ii) La incorporación de una proporción arcilla-calcinada/caliza en la formulación de cemento acelera el proceso de hidratación e incrementa la liberación de calor comparado con un cemento análogo con igual proporción de clinker, lo que indica hay una sinergia positiva al

incluir ambos materiales. iii) El contenido de SO_3 de los cementos afecta el periodo de desaceleración, las mayores liberaciones de energía se alcanzan en el mayor nivel de sulfato=3.2%.

4.3 Evaluación del clinker (%), arcilla calcinada/caliza y SO_3 (%) en el desempeño mecánico de cementos

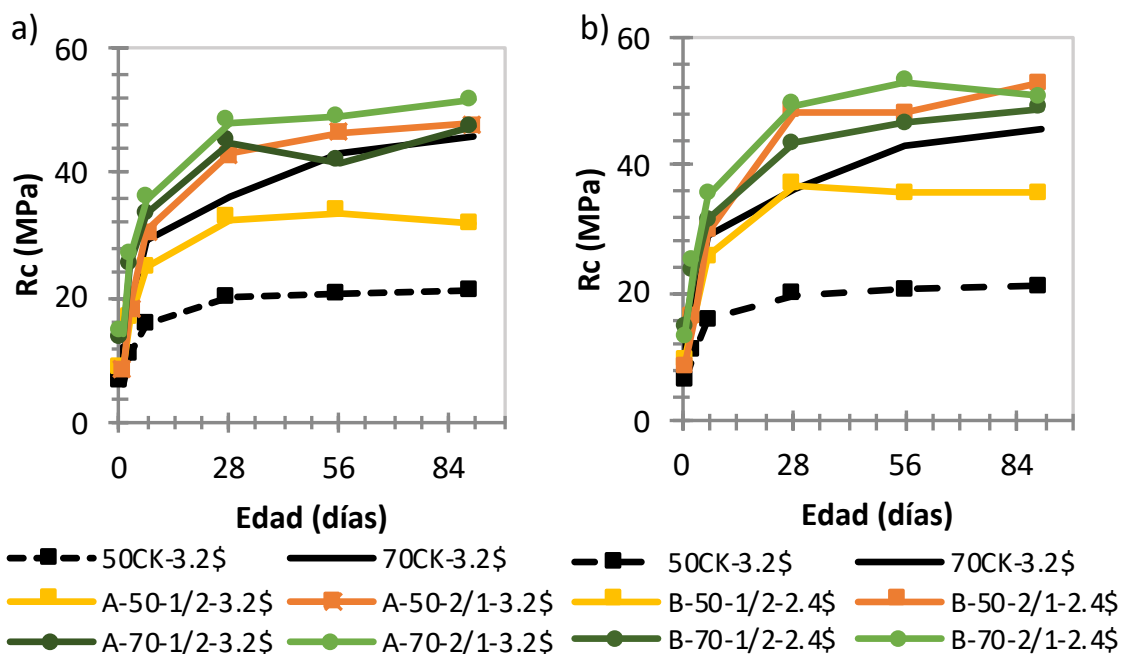
4.3.1 Desarrollo de resistencias a la compresión:

La Tabla 9 presenta los resultados promedio de las resistencias a la compresión de los cementos formulados de acuerdo con el diseño experimental propuesto (Tabla 4) utilizando las arcillas calcinadas A y B. Se incluyen las resistencias de los 2 cementos referencia formulados con 50 y 70% de clinker y cuarzo molido como adición inerte.

Para efectos de comparación, se presenta en la Figura 22-a los cementos formulados con la arcilla calcinada A en la condición de SO_3 más favorable (3.2%) de acuerdo con los resultados de calorimetría y que coinciden con un mayor desarrollo de resistencias tempranas. Por su parte, la Figura 22-b presenta las resistencias de los cementos formulados con la arcilla calcinada B con un contenido de $SO_3=2.4\%$ pues en estos cementos un mayor contenido de SO_3 no genera beneficios en las resistencias tempranas como era de esperarse de acuerdo con los resultados previamente presentados en las calorimetrías. En ambas Figuras se incluyen los cementos referencia producidos con 50% y 70% de clinker (líneas gruesas de color negro).

Al comparar entre arcillas calcinadas es posible notar que el desarrollo de resistencias es muy similar. Entre 1-7 días la evolución de resistencias es alta, entre 7-28 días la pendiente de la curva es menor y finalmente después de los 28 días la tasa de crecimiento es muy poca casi con tendencia asintótica.

Las Figura 22-c y d se obtienen al dividir los valores de resistencias de los cementos con AC entre los cementos referencia. De estas figuras es posible notar que la inclusión de arcilla calcinada/caliza, aunque sea en una proporción baja, $AC=1/2$, mejora el desarrollo de resistencias.



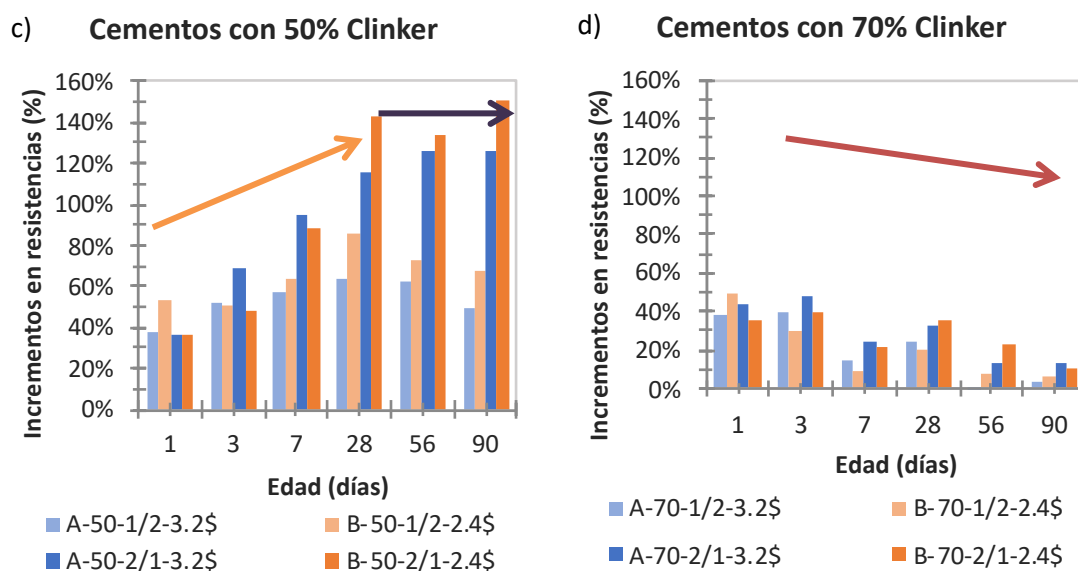


Figura 22. (a y b) Resistencias a la compresión de los cementantes con mejores desempeños y (c y d) incremento porcentual en resistencias respecto a los cementos referencia con 50% y 70% clinker respectivamente.

Para los *cementos con 50% de clinker* el incremento más bajo se da a 1 día, el cual es mayor al 35% para todos los cementos, continúa creciendo y desde los 28 días en adelante tiende a estabilizarse. Notar por ejemplo que a partir de los 28 días las ganancias en resistencias para los cementos con AC=1/2 son aproximadamente 60% para la arcilla A y 75% para la arcilla B; cuando la AC=2/1 los incrementos en resistencias son de 120% para la arcilla A y 140% para la arcilla B. De resaltar que estos cementos, con 50% de clinker, y con AC=2/1 alcanzan el mismo desempeño mecánico que el cemento referencia con 70% de clinker desde los 3 días para la arcilla calcinada A y desde los 7 días para la arcilla calcinada B, lo que en términos prácticos significa un ahorro de 20% de clinker por la inclusión de AC.

Los *cementos con 70% de clinker* también tienen mayores resistencias que el cemento referencia con cuarzo molido. Tomando como referencia las resistencias a 28 días, usar AC=1/2 incrementa las resistencias alrededor del 25% y para una AC=2/1 este incremento puede estar cercano al 30%. Sin embargo, no hay comportamiento incremental en el desarrollo de resistencias, de hecho, se observa que los incrementos son inferiores al avanzar la hidratación.

4.3.2 Influencia de los factores (CK, AC y SO₃) en el desarrollo de resistencias-Análisis DOE

Los datos de la Tabla 9 son analizados estadísticamente usando el software Minitab 17. Inicialmente se revisaron los residuos de los ajustes estadísticos para verificar el cumplimiento de los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia. Esta verificación para todas las edades fue satisfactoria indicando que los modelos predichos de acá en adelante son válidos.

Para el diseño factorial planteado, la hipótesis nula consiste en que los factores clinker (CK), relación arcilla calcinada/caliza (AC), el sulfato (SO₃) y sus interacciones no tienen ningún efecto significativo sobre las resistencias a compresión. En la Tabla 10 se resumen los valores p para los factores e interacción que fueron significativos a cada una de las edades evaluadas, también se incluyen los coeficientes de regresión (R²) y la desviación estándar (S). Para una significancia $\alpha = 0.05$ es decir con una confianza asociada de $\beta = 95\%$, se puede decir que si el valor-p es menor que α , se rechaza la hipótesis nula y dicho factor tiene efecto significativo en el desarrollo de resistencias.

Tabla 10. Resultados de valores p para los factores significativos

	Cementos con arcilla A						Cementos con arcilla B					
	1	3	7	28	56	90	1	3	7	28	56	90
CK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AC	NA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.03	NA	NA	NA	NA	NA	0.00	0.04	NA	NA	NA	NA
CK*AC	NA	NA	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	0.04	0.01	0.04	0.00
S	0.60	0.52	1.12	1.47	1.32	2.07	0.21	1.26	1.62	1.90	1.76	1.69
R-sq	0,97	0,99	0,95	0,96	0,96	0,94	1,00	0,92	0,90	0,90	0,96	0,97

Los resultados del análisis estadístico indican que solo el factor clinker tiene un efecto significativo en las resistencias a todas las edades, el SO₃ es importante a edades tempranas 1 y 3 días y la relación arcilla/caliza para la arcilla A es significativa desde los 3 días mientras que para la arcilla B es más fuerte desde los 7 días. Ahora bien, notar que

para estas mismas edades hay significancia de la interacción clinker y la relación arcilla/caliza (CK*AC).

Para complementar este análisis se introduce el concepto de *Efecto* como variable respuesta estadística (Figura 23). El *efecto* de cada factor surge del análisis del diseño factorial. El *efecto* representa el cambio pronosticado en la respuesta media cuando el factor cambia del nivel bajo al nivel alto. El signo del *efecto* indica la dirección del cambio entre el factor y la respuesta, por ejemplo, para la arcilla B el *efecto* de los factores CK y AC es positivo mientras que para el SO_3 es negativo. El tamaño del *efecto* por lo general es una buena manera de evaluar la significancia práctica que un factor tiene en la variable de respuesta [47]

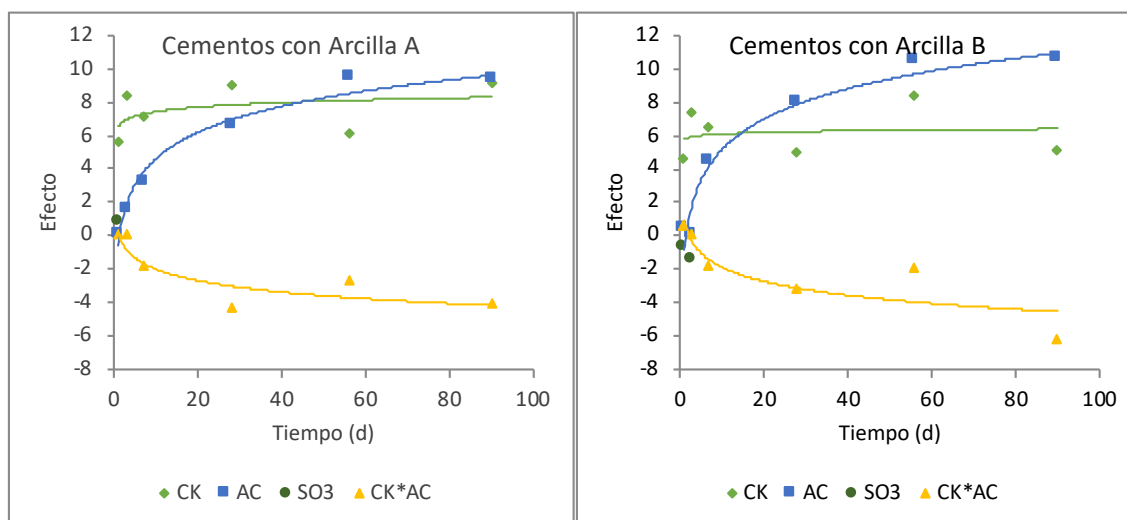


Figura 23. Efecto de los factores en el desarrollo de resistencias

El análisis de cada factor se presenta a continuación:

- El factor clinker (CK) es de lejos el de mayor importancia a 1 y 3 días lo cual explica porque las resistencias de los cementos con 50% de clinker es en promedio 8.5 MPa comparado con los cementos con 70% que alcanzan los 13.6 MPa a la misma edad. Adicionalmente puede decirse, que el efecto del clinker es alto y constante a lo largo de la hidratación indicando que es la base de cualquier cementante.

- La relación arcilla/caliza (AC) tiene una tendencia creciente en el tiempo posiblemente asociada a la actividad puzolánica propia de la arcilla calcinada y al desarrollo de hidratos en sinergia con la caliza. El efecto en el desarrollo de resistencias para la arcilla A empieza a ser comparable al del clinker desde los 28 días y supera ligeramente este factor desde los 56 días en adelante. Por su parte, la arcilla B muestra efectos comparables al clinker desde los 7 días superando el efecto del clinker desde los 28 días en adelante. De resaltar que la relación AC es el factor que más cambia en el tiempo dando cuenta de las interacciones en cada cementante.
- El efecto del sulfato (SO_3) es bajo comparado con el CK y la AC, solo es significativo a edades tempranas. Sin embargo, encontrar beneficios o detrimento en las resistencias depende de las características de cada sistema cementante. Para la arcilla A hay beneficios a 1 día y desde ese momento su significancia se hace nula. Por su parte, para la arcilla B, el efecto del yeso es negativo a edades tempranas. Respecto a este factor, puede decirse que los niveles evaluados están dentro de un buen nivel de sulfatación y por tanto las diferencias en el desarrollo de resistencias no son tan marcadas como las reportadas en otros cementantes cuando se pasa de una condición con deficiencias en sulfato a una condición con sulfato suficiente para favorecer la mayor ganancia de resistencias [13].
- La interacción clinker y arcilla calcinada/caliza ($\text{CK} \cdot \text{AC}$) es significativa para ambos sistemas cementantes en las mismas edades que lo hace la relación arcilla calcinada/caliza. El efecto de esta interacción es negativo para ambas arcillas indicando que los dos factores no son sinérgicos, es decir, el aporte conjunto no es igual a la suma del aporte de cada factor. Esta interacción permite explicar porque la ganancia de resistencias en los sistemas con 70% de clinker no es tan alta comparada con los cementos con 50% de clinker al aumentar la arcilla/caliza.

4.4 Productos de hidratación

En este capítulo se hace un seguimiento de los principales productos de hidratación y la cuantificación de estos con el objetivo de explicar las diferencias en el comportamiento mecánico de los cementos estudiados. Para esto se seleccionan los cementantes producidos con la arcilla calcinada A en los dos niveles de participación de clinker y AC,

esto es CK= 50% y 70% y AC= $\frac{1}{2}$ y $\frac{2}{1}$. Todos los resultados se presentan de forma comparativa con los cementos referencia preparados con cuarzo molido.

4.4.1 Curvas DTG y productos de hidratación

Para efectos prácticos y hacer una valoración cualitativa de las curvas de la derivada del peso respecto a la temperatura (DTG) de los cementos hidratados, se definen los siguientes rangos (Picos) de pérdidas de masa y la asociación a los principales compuestos de hidratación [21], [39]:

- Pérdida de masa inferior a 100 °C se asocia la deshidratación del C-S-H. El silicato de calcio hidratado (C-S-H) pierde masa en un amplio rango de temperatura (50-600 °C) debido a la pérdida del agua presente en la intercapa y la deshidroxilación. Sin embargo para efectos comparativos de este ejercicio, se toma el rango en que este compuesto difiere más de los otros compuestos de hidratación [39].
- Pérdida entre 100-120 °C se asocia a la ettringita (Ett)
- Pérdida entre 160-180 °C se asocia a los carboaluminatos (hemi o mono)
- Pérdida entre 400-500 °C se asocia al hidróxido de calcio.

La Figura 24 (a-d) presenta las curvas DTG de los cementos con 50% de clinker y la Figura 25 (a-c) para los cementos con 70% de clinker. Para los cementos con 50% de clinker se observa el crecimiento de los picos asociados al C-S-H y la ettringita conforme avanza la hidratación. Sin embargo, solo en los sistemas que incluyen arcilla calcinada y caliza se observa el pico de los carboaluminatos desde los 3 días. El mismo comportamiento se observa para los sistemas con 70% de clinker presentado en la Figura 25 siendo más evidente el pico de los carboaluminatos desde los 7 días. Estos resultados posiblemente sean la causa del porqué el factor AC se vuelve significativo desde los 3 días en las resistencias mecánicas. Tanto el factor AC como el pico de los carboaluminatos continúa creciendo en el tiempo encontrándose una correspondencia entre la respuesta mecánica, el análisis mediante la metodología DOE y la fenomenología en la formación de compuestos de hidratación.

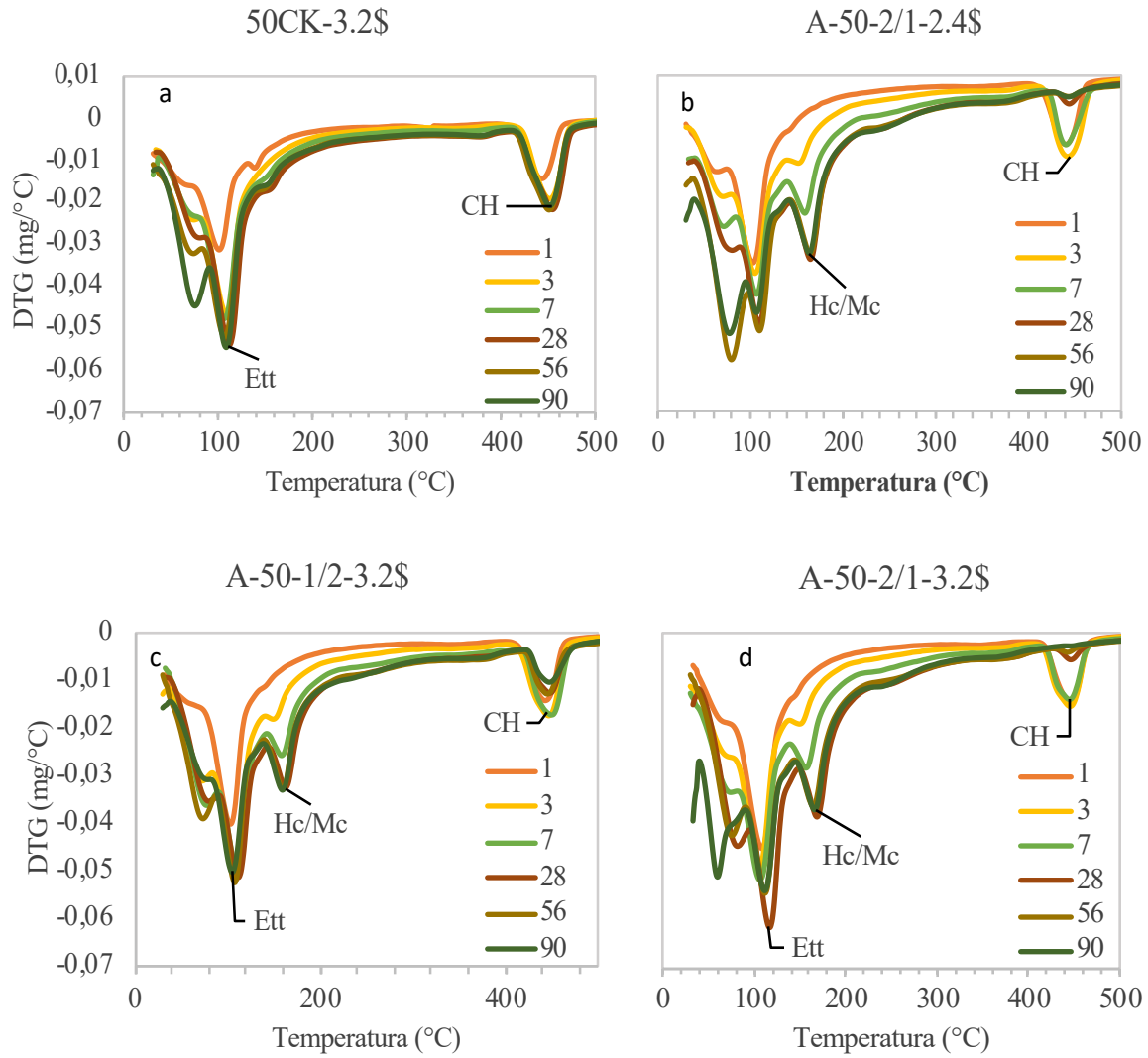


Figura 24. DTG para cementos con 50%clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días

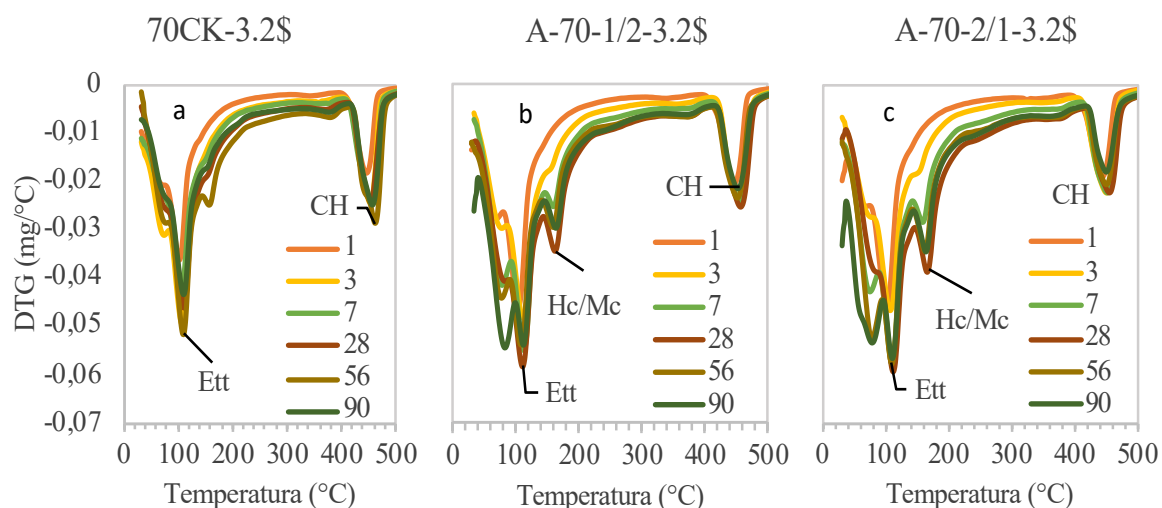


Figura 25. DTG para cementos con 70%clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días

Al comparar las curvas de DTG de ambos cementos (50 y 70%) resalta la diferencia en magnitud del pico de CH el cual es evidente para todos los cementos con 70% de clinker, pero tiende a desaparecer en los cementos con 50% de clinker y mayor contenido de AC (b y d). Estas tendencias complementan los resultados anteriormente encontrados indicando que los cementos con 50% de Clinker estarían limitados por la cantidad de CH disponible y que se observa en Figura 22-c, pasando de un crecimiento marcado a una tendencia más asintótica. De forma similar, los cementos con 70% de clinker estarían limitados por la cantidad de AC, por tanto solo se observa crecimiento hasta los 28 días y desde ese momento es la hidratación del Clinker la que domina el proceso de forma similar al cemento base (Figura 22-d).

4.4.2 Cuantificación de agua ligada (H) y portlandita (CH)

Para los cementos con 50% de clinker, la Figura 26 presenta la cuantificación de agua ligada (H) e hidróxido de calcio (CH) en el tiempo.

El contenido de agua representado en la Figura 26-a tiene la misma tendencia del desarrollo de resistencia a la compresión presentado en la Figura 22-a. Tanto el contenido de agua ligada (H) como las resistencias a la compresión crecen conforme avanza la

hidratación en el tiempo y para ambos casos es siempre superior para los cementos con AC comparado con el sistema referencia.

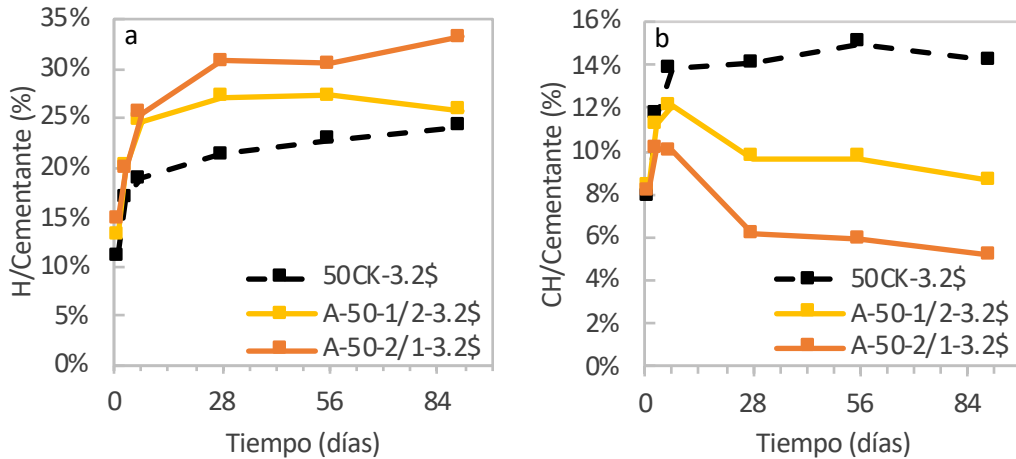


Figura 26. Determinación de (a) agua ligada (H) e (b) hidróxido de calcio (CH) en base seca normalizado al cementante con 50% de clinker

A 1 y 3 días los cementos con AC tienen en promedio 20% más agua ligada que la referencia lo cual podría explicar la mayor liberación de energía obtenida por calorimetría y a su vez el mayor desempeño superior de los cementos a estas edades.

Para la misma relación arcilla calcinada/caliza=2/1 se encuentra una buena correspondencia entre el mayor contenido de SO_3 (3.2%), una mayor fijación de agua a 1, 3, 7 y 28 días y los mejores desempeños mecánicos de estos cementos.

Desde los 28 hasta los 90 días se observa que los dos cementos con AC=2/1 convergen a una misma cantidad de agua ligada la cual se estabiliza alrededor de 30-33% y es superior a la cantidad de agua ligada por los cementos con AC=1/2 la cual está entre 25-27%, ambos valores superiores a lo obtenido por el cemento referencia que solo fija entre 21-24%. Estos valores explicarían los mayores desempeños mecánicos a todas las edades de los cementos con AC=2/1.

La Figura 26-b muestra el contenido de portlandita (CH). A partir de esta figura se hace evidente que el consumo de CH empieza desde los 3 días y es mucho más marcado a partir de los 7 días. Se aprecia como el consumo de CH es mayor para AC=2/1 lo cual es coherente con una mayor participación de arcilla en el cemento. Adicionalmente, no se observa un efecto asociado entre el SO_3 y el CH. Es importante resaltar que hay una

tendencia asintótica del CH hasta los 90 días evaluados garantizando la existencia de una reserva alcalina que lo proteja del ambiente.

Ambos resultados H y CH indican que los cementos incluyendo AC generan mayor cantidad de productos de hidratación desde el primer día y obtienen su máximo de actividad entre los 7 y 28 días momento en el que es mayor el consumo de portlandita. Desde los 28 a 90 días es muy poco el incremento en el contenido de agua ligada. En consecuencia, podría inferirse que para los cementos con AC el contenido de CH estaría actuando como reactivo límite pues la cantidad de CH remante es poca mientras que el contenido de agua ligada es asintótico para los cementos con AC y creciente en el cemento referencia.

Para los cementos con 70% de clinker, la Figura 27 presenta la cuantificación de agua ligada (H) e hidróxido de calcio (CH) en el tiempo.

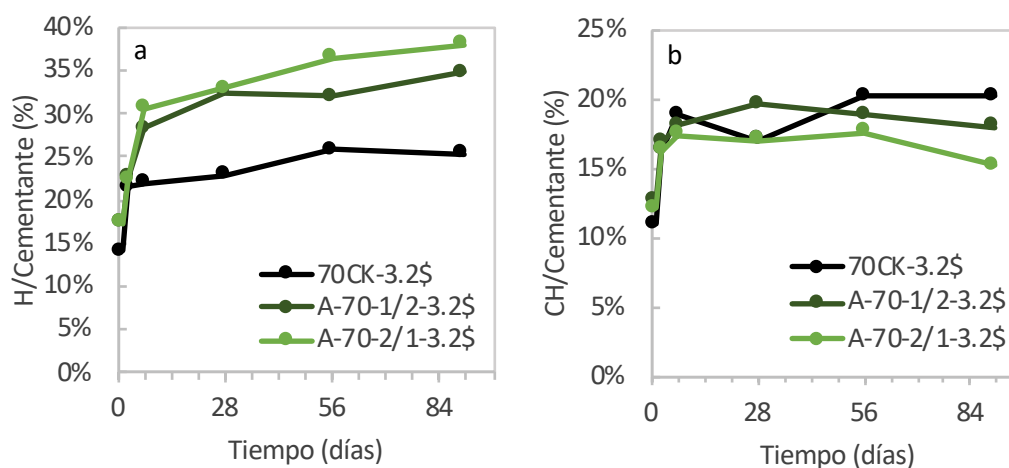


Figura 27. Determinación de (a) agua ligada (H) e (b) hidróxido de calcio (CH) en base seca normalizado al cementante con 70% de clinker

Para los cementos con 70% de clinker también se observa que la adición de arcilla calcinada y caliza genera mayor cantidad de agua ligada comparada con el sistema referencia con cuarzo para todas las edades (Figura 27-a). De resaltar que a los 28 días los cementos con AC incrementan el contenido de agua ligada entre el 7-12% que podría explicar la ganancia de resistencias entre 25-30% visto anteriormente.

Con respecto a las tendencias de las curvas de agua ligada y desarrollo de resistencias, es de notar que la mayor fijación de agua se da hasta los 7 días y continua con una tendencia creciente entre los 28 y 90 días. Estos resultados conectados con un contenido de CH similar al cemento referencia podría indicar que en estos cementos con alto contenido de clinker, la arcilla calcinada actúa como reactivo límite explicando porque en estos cementos la evolución de resistencias no es incremental en el tiempo y en su lugar tiene la misma tendencia al cemento referencia. Lo anterior no significa que la interacción puzolánica y la formación de carboaluminatos no se de en estos sistemas pues esto fue evidenciado en las curvas de DTG revisadas anteriormente.

Finalmente se presentan los espectros de difracción de rayos X de las pastas de cemento hidratadas a las diferentes edades con el objetivo de tener una confirmación de los minerales producidos.

Para los cementos con *50% de clinker* los espectros de difracción se resumen en la Figura 28. A 1 día de hidratación el principal producto de hidratación observado es la ettringita la cual aparece en todos los cementos. Las fases hemicarboaluminatos ($Ca_4Al_2(CO_3)_{0.5}(OH)_{13} \cdot 5.5H_2O$) aparecen desde los 3 días y la fase monocarboaluminatos ($Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 5H_2O$) desde los 7 días, ambas con tendencia creciente en el tiempo. Nótese que la fase monocarboaluminato se estabiliza en los cementos con arcilla calcinada/caliza=1/2 mientras que los sistemas con arcilla calcinada/caliza=2/1 favorecen la producción de hemicarboaluminato. Esto último puede ser explicado por la menor disponibilidad de aluminio lo cual parece favorecer la formación de monocarboaluminato [48].

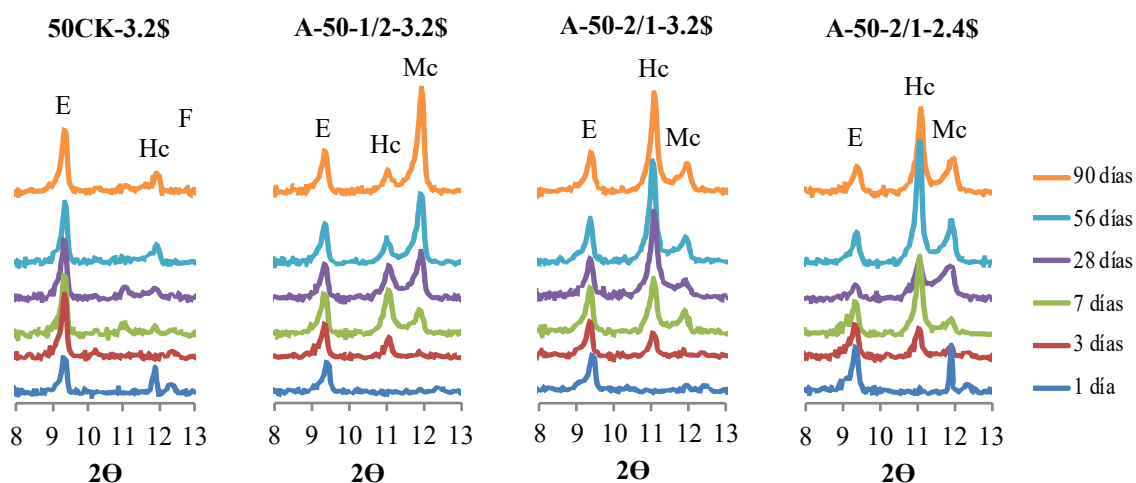


Figura 28. DRX de los cementantes con 50% de clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días. Se indican los picos principales asociados a Ettringite (E), hemihidrato (Hc), monohidrato (Mc) y ferrite (F)

Para los cementos con 70% de clinker también se observa la formación de ettringita desde 1 día. Para estos cementos la formación de hemihidrato también es evidente desde los 3 días y el monohidrato aparece desde los 7 días solo en el cemento con AC=2/1; para el sistema con arcilla/caliza=1/2 la aparición del monohidrato se da a los 28 días. A diferencia de los cementantes con 50% de clinker, parece que el mayor contenido de clinker estabiliza el monohidrato siendo la fase más abundante desde los 28 días lo cual podría estar asociado a la menor cantidad de arcilla calcinada y de alúmina reactiva.

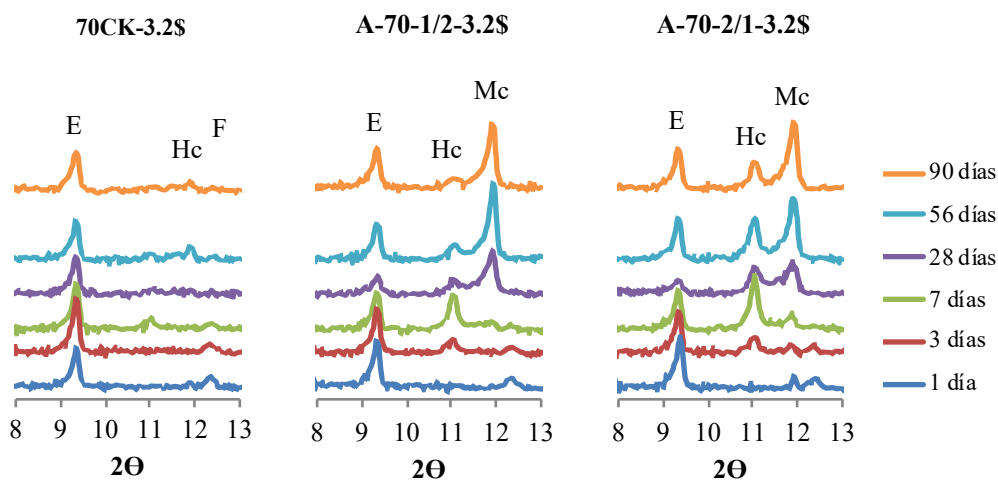


Figura 29. DRX de los cementantes con 70% de clinker a 1, 3, 7, 28, 56 y 90 días. Se indican los picos principales asociados a Ettringite (E), hemihidrato (Hc), monohidrato (Mc) y ferrite (F)

Resumiendo, los hallazgos al momento son:

- La inclusión de AC promueve la mayor formación de productos de hidratación (más agua ligada) destacándose la aparición de fases AFm con carbonato (Hc y Mc).
- Los cementos con AC alcanzan su mayor actividad entre 7 y 28 días, desde este momento la fijación de agua cambia posiblemente asociada a la actividad puzolánica, formación de fases AFm con carbonato y transformación de las anteriores.
- Se evidencia el consumo de CH en los cementos que incluyen AC, la cantidad de CH en el cementante es inversamente proporcional al contenido de AC y a la participación de este.

4.5 Absorción de agua por capilaridad

Finalmente, en este apartado se presentan las mediciones de capilaridad tomando como referencia la Figura 30 y la interpretación de [49]. En esta figura se identifica una primera etapa que es asociada al llenado de los poros capilares y una etapa 2 que corresponde al llenado de los poros inertes o espacios vacíos con aire.

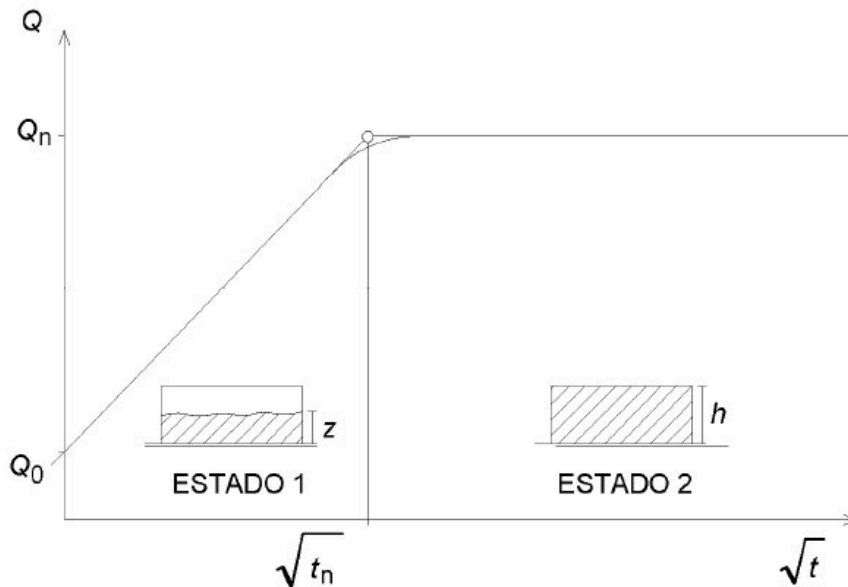


Figura 30. Curva típica de absorción de agua por capilaridad. Tomada de [49]

De acuerdo con [49] la cinética de absorción de agua por capilaridad es descrita por 3 coeficientes: La resistencia a la penetración de agua (m), el coeficiente de absorción capilar (K) y la porosidad efectiva (ε_e).

$$m = \frac{t_n}{h^2} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$K = \frac{\delta_a \varepsilon_e}{10\sqrt{m}} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\varepsilon_e = \frac{Q_n Q_0}{A \cdot h \cdot \delta_a} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

K es el coeficiente de absorción capilar ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$)

δ_a es la densidad del agua que se considera $1 \text{ g}/\text{m}^3$

ε_e es la porosidad efectiva del hormigón

m es la resistencia a la penetración del agua por la absorción capilar (min/cm^2)

Q_n es el peso de la probeta al alcanzar la saturación (g)

Q_0 es el peso de la probeta antes de empezar el ensayo (g)

A es la sección de la probeta (cm^2)

H es el espesor de la probeta (cm^2)

t_n es el periodo de tiempo necesario para alcanzar la saturación (min)

Para efectos de comparación, la Figura 31 presenta las curvas de absorción de agua por capilaridad expresados como porcentaje, medida sobre los mismos cementos del apartado anterior. De manera cualitativa, se resalta la mayor pendiente de los cementos referencia comparada con los cementos con A/C en la zona de absorción capilar.

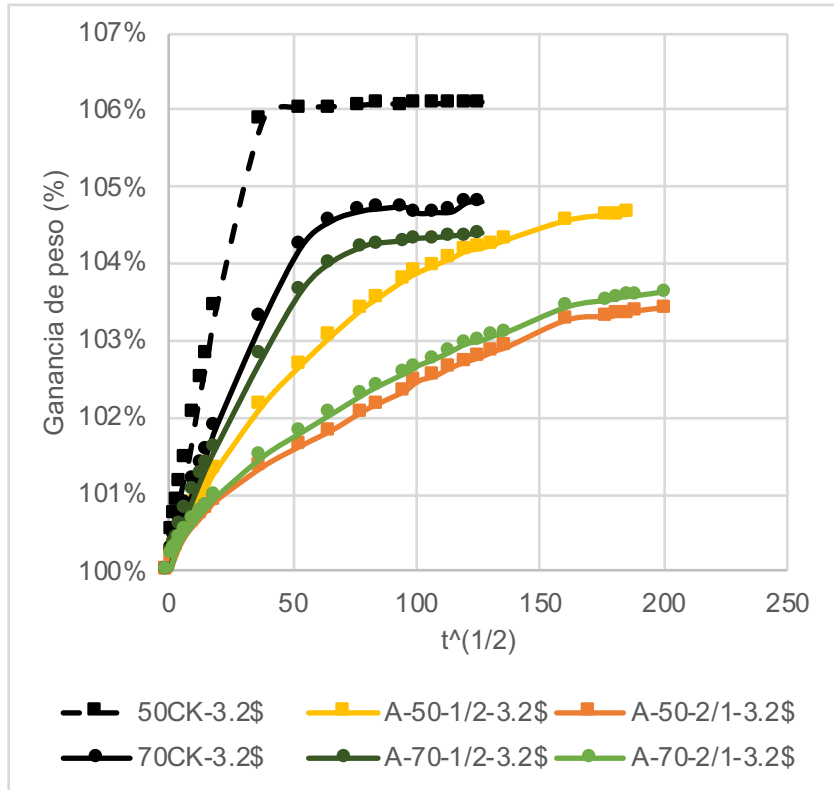


Figura 31. Absorción de agua por capilaridad (%) en función de la raíz cuadrada del tiempo

Por su parte la Tabla 11 resume los coeficientes de absorción capilar utilizando las ecuaciones (13,14, 15).

Tabla 11. Coeficientes de absorción capilar

	m [min/cm ²]	ε_e	K [kg/m ² -min ^{1/2}]([*] 1e3)
50CK-3.2\$	59,1	0,3	4,0
70CK-3.2\$	117,6	0,2	2,1
A-50-1/2-3.2\$	360,7	0,2	0,9
A-70-1/2-3.2\$	151,5	0,2	1,6
A-50-2/1-3.2\$	975,5	0,1	0,4
A-70-2/1-3.2\$	824,0	0,1	0,5

De la Tabla 1 vemos que los 3 coeficientes de capilaridad presentan variaciones importantes con la inclusión de AC. Por ejemplo, se observa el incremento de la resistencia a la penetración de agua ($m \uparrow$) y hay una disminución de la porosidad efectiva y del coeficiente de absorción capilar (ε_e y $K \downarrow$) conforme se incrementa la participación de AC en el cemento.

Tomando como referencia la resistencia a la penetración de agua (m) la cual de acuerdo con lo publicado por Fagerlund [49] es la más sensible a la porosidad, no solo vista como porosidad total sino también como estructura de poro, pues a tamaños de poro más pequeños, más lenta será la penetración de agua y mayor el valor de m . Para un contenido de clinker del 50%, el incremento en la resistencia a la penetración de agua (m) es 6 veces mayor con una $AC=1/2$ y 16 veces mayor cuando $AC=2/1$. De forma análoga para un cemento con 70% de clinker, incluir $AC=1/2$ incrementa la resistencia la penetración de agua en 1.3 veces y 7 veces cuando $AC=2/1$.

Tanto las curvas de la Figura 31 como los valores de los coeficientes de la Tabla 11 son un complemento fenomenológico de lo que ocurre al interior de la matriz cementante. Se puede afirmar con mayor certeza que los cementantes que incluyen AC tienen una porosidad efectiva menor derivada de una mayor cantidad de agua ligada. Adicionalmente, puede deducirse que dicha reducción en la porosidad es debida a un mayor refinamiento del tamaño de poro (mayor m) lo cual posiblemente este influenciado por la mayor fijación de agua y por la formación de carboaluminatos que actúan como agentes llenantes [13] y [16]. Por último, una mayor cantidad de productos de hidratación y menor porosidad redundan en una matriz cementante más densa y por tanto mayor resistencia a la compresión.

5. Conclusiones

5.1 Conclusiones

- Los cementos formulados con las arcillas calcinadas A y B obtienen resistencias a la compresión similares (a 28 días) sin importar las diferencias en el contenido de caolín calcinado, lo que podría ser explicado por la mayor área superficial específica y el menor tamaño de partícula de la arcilla A comparado con la arcilla B indicando que variables físico-mineralógicas pueden mejorar la reactividad de estos materiales. A mayores edades, después de los 28 días el contenido de caolín justifica las mayores resistencias mecánicas de los cementos formulados con la arcilla B.
- La calcinación de arcillas representa el proceso mediante el cual es posible potenciar el uso de estas como materiales puzolánicos en los cementos. Por tanto, identificar la temperatura de calcinación óptima es fundamental para maximizar la reactividad de estos materiales. La arcilla A encuentra su punto óptimo de calcinación a 850 °C y la arcilla B a 750°C.
- A edades tempranas (1-3 días), la inclusión de arcilla calcinada y caliza en el cemento afecta principalmente la cinética de reacción: El periodo de inducción y la depleción de sulfatos son acelerados, lo primero posiblemente esté asociado al efecto filler de ambas adiciones y a las reacciones tempranas entre el OH generado por el cemento y la arcilla calcinada; lo segundo posiblemente corresponde a una mayor demanda de SO_3 por parte de la arcilla calcinada. Por su parte, el contenido de SO_3 define el tiempo para llegar a la condición de depleción de sulfato, la cual se ve retrasada al aumentar la participación del SO_3 y es acelerada en caso contrario. Un mayor contenido de SO_3 favorece la liberación de energía en el periodo de desaceleración (18 horas en adelante). Alto niveles de SO_3 y AC generan las mayores liberaciones de energía a 72 horas.

- El contenido de clinker (%) y la proporción arcilla calcinada/caliza son los factores que mayor peso tienen en el desarrollo de resistencias de cementos con arcillas calcinadas. El clinker es el factor fundamental entre 1-7 días, con un aporte alto y constante a lo largo del tiempo. La relación arcilla calcinada/caliza es un factor que va tomando importancia a medida que avanza la hidratación siendo comparable al clinker desde los 7 días para la arcilla B y 28 días para la arcilla A. Por último, hay una interacción entre el clinker y la arcilla/caliza que es negativa durante la hidratación. Esta interacción podría explicar porque en un cemento con mucho clinker el aporte de la arcilla/caliza se ve enmascarado y en un sistema con bajo clinker, el aporte de una mayor proporción arcilla/caliza se hace más notorio.
- El sulfato, en los valores evaluados, solo tiene incidencia en las resistencias a compresión a edades tempranas, 1 y 3 días, sin embargo, para los niveles de sulfatación evaluados (adecuados) no es posible generalizar el efecto neto resultante pues depende de las características de cada sistema. Para la arcilla A es positivo y para la arcilla B fue negativo.
- La incorporación de arcilla calcinada/caliza promueve mayor fijación de agua (mayor cantidad de productos de hidratación). Tanto los resultados de TGA como DRX evidencian la formación de hemicarboaluminatos y/o monocarboaluminatos al variar la participación de la arcilla, siendo favorecido el hemi en los cementos con mayor arcilla en la formulación. La formación de carboaluminatos redunda en un menor contenido de Portlandita en el cemento.
- La inclusión de AC en los cementos redunda en una menor porosidad efectiva y una mayor resistencia a la penetración de agua por capilaridad. Los mayores beneficios en capilaridad se obtienen cuanto mayor es la participación de AC en los cementos.
- El clinker y la proporción arcilla/caliza son los factores más significativos en la formulación de un cemento, garantizando por supuesto una condición de sulfatación adecuada. La inclusión de AC acelera el proceso de hidratación, aumenta los productos de hidratación, genera una matriz cementante menos porosa y de mayor resistencia mecánica. Las mejoras en el desempeño son proporcionales al contenido de arcilla calcinada en este (AC=2/1 mejor que AC=1/2).

Bibliografía

- [1] WBCSD, "Cement Technology Roadmap 2009," 2009.
- [2] CEMBUREAU, "The role of CEMENT in the 2050 LOW CARBON ECONOMY," 2013.
- [3] K. Scrinever, "Options for the future of cement," *Indian Concr. J.*, vol. 88, no. July, pp. 11–21, 2014.
- [4] F. Avet, R. Snellings, A. Alujas Diaz, M. Ben Haha, and K. Scrivener, "Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays," *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 1–11, 2016.
- [5] 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.
- [6] M. Murat, "HYDRATION REACTION AND HARDENING OF CALCINED CLAYS AND RELATED MINERALS. II. INFLUENCE OF MINERALOGICAL PROPERTIES OF THE RAW-KAOLINITE ON THE REACTIVITY OF METAKAOLINITE," *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, no. c, pp. 511–518, 1983.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] C. He, E. Makovicky, and B. Øsbæck, "Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 337–354, 1995.
- [10] A. Tironi, C. C. Castellano, V. L. Bonavetti, M. a. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties," *Constr. Build. Mater.*, vol. 64, pp. 215–221, 2014.
- [11] B. Samet, "Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements : Formulation of blended cement," vol. 29, pp. 741–749, 2007.
- [12] A. Tironi, C. C. Castellano, V. Bonavetti, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays Portland

- cement,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 211–217, 2015.
- [13] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, and K. Scrivener, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, 2012.
- [14] K. Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, and N. Neithalath, “Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, pp. 93–103, 2013.
- [15] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, “Influence of limestone on the hydration of Portland cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, pp. 848–860, 2008.
- [16] F. Avet and K. Scrivener, “Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 107, no. February, pp. 124–135, 2018.
- [17] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. 1990.
- [18] K. S. Johnson, “Industrial Minerals and Rocks.” pp. 583–588, 1994.
- [19] W. Duda, *Manual Tecnológico de Cemento*. Barcelona, 1977.
- [20] M. Antoni, “Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone,” ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2013.
- [21] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, and A. H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. 2002.
- [22] P. Hewlett, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edi. Elsevier, 1998.
- [23] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 2006.
- [24] V. L. Bonavetti, V. F. Rahhal, and E. F. Irassar, “Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 6, pp. 853–859, 2001.
- [25] 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.
- [26] A. M. Rashad, “Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 303–318, 2013.
- [27] C. He, B. Osbaeck, and E. Makovicky, “Pozzolanic reactions of six principal clay

- minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 1691–1702, 1995.
- [28] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, “Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolanic activity,” vol. 1, pp. 343–350, 2012.
- [29] S. Salvador, “Pozzolanic properties of flash-calcined Kaolinite: A comparative study with soak-calcined products,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 1, pp. 102–112, 1995.
- [30] A. Tironi, M. a. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, “Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 319–327, 2013.
- [31] S. C. Taylor-lange, E. L. Lamon, K. A. Riding, and M. C. G. Juenger, “Applied Clay Science Calcined kaolinite – bentonite clay blends as supplementary cementitious materials,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 84–93, 2015.
- [32] E. F. Irassar *et al.*, “Calcined illite-chlorite shale as supplementary cementing material: Thermal treatment, grinding, color and pozzolanic activity,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 179, no. January, 2019.
- [33] U.S. Geological Survey, “A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction: Kaolinite Group,” 2001.
- [34] P. Aparicio and E. Galan, “Mineralogical interferences on kaolinite crystallinity index measurements,” *Clays Clay Miner. Clay Miner.*, vol. 47, no. 1, pp. 12–27, 1999.
- [35] B. Lorentz, N. Shanahan, Y. P. Stetsko, and A. Zayed, “Characterization of Florida kaolin clays using multiple-technique approach,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, no. April, pp. 326–333, 2018.
- [36] 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.
- [37] ASTM C109/C109M, *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in . or [50-mm] Cube Specimens)* 1. 2016, pp. 1–9.
- [38] ASTM, “Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar,” *Astm C1437-15*, pp. 1–2, 2015.
- [39] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 2016.
- [40] AENOR, “UNE 83982. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del

- hormigón endurecido.” AENOR, 2008.
- [41] AENOR, “UNE 83996. Acondicionamiento de probetas de hormigón para los ensayos de permeabilidad a gases y capilaridad.” 2008.
- [42] M. Földvári, *Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 56, no. 4. 2011.
- [43] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, and J. Neubauer, “A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 123–128, 2011.
- [44] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K. L. Scrivener, and F. Martirena, “Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 94–101, 2015.
- [45] K. Scrivener, P. Jullian, and P. Monteiro, “Advances in understanding hydration of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 38–56, 2015.
- [46] J. . Bullard, J.W; Jennings, H. M; Livingston, R.A; Scherer, G.W; Schweitzer, J.S; Scrivener, K.L; Thomas, “Mechanisms of cement hydration,” *Sci. Technol. Concr. Admixtures*, vol. 41, no. 12, pp. 129–145, 2015.
- [47] Minitab, “<https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-variability/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/coded-coefficients-table/>,” 2018. [Online]. Available: <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-variability/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/coded-coefficients-table/>.
- [48] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, “The role of calcium carbonate in cement hydration,” vol. 37, pp. 551–558, 2007.
- [49] G. Fagerlund, “On the capillarity of concrete,” pp. 1–20.