

# Análisis del proceso térmico de producción de una puzolana

## *Analysis of thermal process of pozzolan production*

R. MEJÍA DE GUTIÉRREZ, J. TORRES A., C. E. GUERRERO

Grupo de Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali

Persona de contacto/Corresponding author: rudeguti@hotmail.com

Fecha de recepción: 6-VI-03

Fecha de aceptación: 16-IX.03

COLOMBIA

### RESUMEN

*El objetivo de este estudio fue caracterizar las variables de producción de un metacaolín de alta reactividad puzolánica. El diseño experimental utilizó un modelo factorial que consideró tres factores: tipo de caolín (C), temperatura y tiempo. A partir del conocimiento de las fuentes de caolín y el contacto con proveedores y distribuidores del producto a nivel nacional, se seleccionaron cinco muestras representativas de arcillas caoliniticas, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico entre 400 y 1.000 °C (seis niveles de temperatura) y tres tiempos de exposición, 1, 2 y 3 horas. Los caolines de origen y los productos obtenidos de cada proceso térmico fueron evaluados mediante técnicas de tipo físico y químico, difracción de rayos X, infrarrojo FTIR, y análisis térmico diferencial (DTA, TGA). Complementariamente se evalúa la actividad puzolánica, tanto química como mecánica, del producto obtenido a diferentes temperaturas de estudio.*

### SUMMARY

*The objective of this study was evaluated the effect of heat treatment parameters on the pozzolanic activity of natural kaolin clays. The experimental design included three factors: kaolin type, temperature and time. Five types of Colombian kaolin clays were thermally treated from 400 to 1000 °C by 1, 2, and 3 hours. The raw materials and the products obtained were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Thermal / Thermogravimetric Analysis (DTA/ TGA). The pozzolanic activity of thermally treated samples according to chemical and mechanical tests was investigated.*

**PALABRAS CLAVE:** puzolanas, arcillas térmicamente activadas, metacaolín, proceso térmico, dehidroxilación .

**KEYWORDS:** pozzolans, fired kaolin clay, metakaoline, thermal process, dehydroxilation.

## 1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland, principal material hidráulico utilizado en hormigones, es considerado uno de los productos de mayor consumo energético y responsable de las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, un gas clasificado dentro de los denominados de efecto invernadero o responsables del calentamiento de la tierra (1, 2). La industria del cemento y el hormigón, comprometida con la

sostenibilidad, es decir, la necesidad de minimizar el impacto medio ambiental, reconoce la importancia de utilizar los materiales suplementarios, de tipo natural o artificial (subproductos industriales) para dar lugar a mezclas de tipo binario o ternario con propiedades mejoradas, tanto en estado fresco como endurecido (3) y reducir, así, la producción y el consumo del cemento Portland tradicional. La tendencia actual es producir hormigones más duraderos, lo cual está íntimamente ligado a la sostenibilidad, en este caso a la incorporación de materiales suplemen-

tarios contribuye a la reducción de la permeabilidad y, más específicamente, al control de la porosidad capilar, factor fundamental en la existencia de agentes agresivos.

En general, la utilización de los materiales suplementarios ha posibilitado el desarrollo de los denominados cementos adicionados o alternativos (4), los cuales han sido introducidos en los estándares nacionales e internacionales. En Europa, el uso de los cementos Portland adicionados es amplio y se producen basándose en la Norma ENV 197/1, la cual menciona alrededor de 24 tipos diferentes de cementos, considerándose desde los cementos con adición de humo de sílice CEM II A-D, que corresponden a los de más bajo porcentaje de adición (6%) hasta los cementos de escorias de alto horno, CEM II C, con la máxima cantidad posible (95%), pasando por los adicionados con caliza CEM II B-L en proporciones hasta del 35% (5,6). Asimismo, los códigos EN 206/1 aportan información acerca de su cometido en resistencia mecánica y durabilidad frente al ataque producido por ambientes agresivos. Las ventajas de incorporar estos materiales adicionados al cemento ha logrado reducir el consumo de cemento Portland puro (CEM I) a un 34% en Europa (5). En Estados Unidos, aunque en la Norma ASTM C595 se definen los requerimientos físicos y químicos para estos cementos adicionados, su volumen de producción y utilización es bajo comparado con el caso de Europa, ya que, fundamentalmente, las adiciones son incorporadas directamente en la mezcla de hormigón. Esta norma se complementa con la ASTM C1157, que corresponde a un estándar de uso para los cementos adicionados y no limita ni el tipo ni la cantidad del material incorporado, de esta manera permite el uso de mezclas ternarias como, por ejemplo, la mezcla de cenizas volantes y escoria siderúrgica de alto horno para aprovechar la sinergia de propiedades (3, 7).

La Norma EN 197-1, que opera en la unión Europea desde el 1 de abril de 2002, incluye, dentro de los cementos CEM II, los cementos adicionados con "puzolanas naturales calcinadas", constituidos básicamente por materiales arcillosos activados mediante tratamiento térmico controlado para convertirlos en productos puzolánicos (6). Dentro de éstos puede ser considerado el metacaolín (MK), puzolana clase N (natural), según las especificaciones de la Norma ASTM C618.

La materia prima de producción del metacaolín (MK) es la arcilla caolínica (filosilicato, de fórmula  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), material que tradicionalmente ha sido

utilizado en la fabricación de porcelana y, dadas sus características de finura y opacidad, en industrias, tales como las de plásticos, cauchos, pinturas, química (cumpliendo funciones de relleno y carga, entre otras), y, por sus demás propiedades, en la industria de los refractarios y la de cerámica en general. La calcinación de la caolinita (K), en un rango de temperatura determinado, da origen a un metacaolín (MK) de alta reactividad, que, debido a sus características puzolánicas, concede al hormigón y a los morteros excelentes propiedades, como pueden ser: mayor manejabilidad de la mezcla, resistencia a la compresión superior y excelente durabilidad (8-10). Este material se viene produciendo y utilizando tanto en países del continente europeo como americano, siendo reconocido como una puzolana de características similares al humo de sílice, con la ventaja de que debido a su color blanco se considera muy útil en aplicaciones arquitectónicas (11, 12).

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio adelantado sobre la caracterización de caolines colombianos y su correspondiente tratamiento térmico con el objetivo final de producir un metacaolín con propiedades puzolánicas, apto para ser utilizado en mezclas de mortero y hormigones.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Según estudios adelantados por el Instituto Geológico Minero (13), en Colombia, las minas de caolín se encuentran distribuidas a lo largo de los departamentos de Antioquia, Boyacá, Cauca, Cundinamarca, Norte de Santander, Risaralda y Santander; sin embargo, un número apreciable de éstas no están siendo explotadas comercialmente. Con base a un criterio, fundamentalmente de disponibilidad, en el mercado colombiano se recolectaron 15 muestras de arcillas caolínicas, las cuales se agruparon en función de sus características físicas y químicas, con el objetivo final de seleccionar cinco para el presente estudio. En la Tabla 1 se presentan algunas de las características químicas de estos materiales, los cuales, en su mayoría, están siendo utilizados en la producción de materiales cerámicos, plásticos, pinturas, y estucos. De éstos, los denominados C1 y C3 corresponden a materiales previamente sometidos a un proceso de lavado.

Muestras de cada una de las arcillas fueron tratadas térmicamente a temperaturas entre 400 y 1.000 °C durante 1 a 3 horas. El caolín de partida y los productos obtenidos a diferentes temperaturas se caracterizaron mediante

TABLA 1  
Propiedades químicas de los caolines utilizados

Componente, %	C1	C2	C3	C4	C5
P. F. (1.000 °C)	13.30	3.20	14.05	5.17	9.22
SiO <sub>2</sub>	47.90	69.00	45.46	62.50	65.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.00	18.18	38.87	28.50	21.79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	1.69	1.30	0.77	0.72
Otros	0.30	7.91	0.32	3.06	2.86

Difracción de Rayos X (DRX), técnicas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD, TGA), e infrarrojo FTIR.

La actividad puzolánica fue determinada de acuerdo a la Norma ASTM C311 y el método químico de Frattini. En el primer caso se prepararon morteros con relación cemento:arena de 1:2.75; para lo cual se utilizó un cemento Portland tipo V (ASTM C150) y arena de Ottawa. Las probetas, correspondientes a cubos de 50,8 mm, después de 24 horas de preparación se desmoldaron y sometieron a curado bajo agua para, posteriormente, evaluar su resistencia mecánica a la compresión. El método de Frattini, Norma Icontec NTC 1512 (UNE 80280/88; EN 196-5), consiste en determinar la capacidad de la adición, en este caso el metacaolín, para fijar hidróxido de calcio. Se basa en comparar la cantidad de hidróxido de calcio presente en una solución acuosa en contacto con el cemento hidratado con la cantidad de hidróxido de calcio capaz de saturar un medio de la misma alcalinidad. En un

cemento puzolánico, la concentración de hidróxido de calcio en solución es siempre menor que la concentración de saturación. En los dos ensayos la adición se incorporó en una proporción del 20% en relación al peso del cemento, y su evaluación se realizó a edades de curado de 7 y 28 días.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de las muestras de caolín

Comparando las características químicas de los caolines utilizados, expuestas en la Tabla 1, con las de un caolín (14) cuya composición química es de: 45,73% SiO<sub>2</sub>; 37,36% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,79% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13,91% de P. F. y un porcentaje de pureza del 97% en caolinita (K), se observa una composición bastante similar para las muestras C1 y C3, lo cual concuerda con el análisis mineralógico aportado en el estudio de DRX (Tabla 2). Los difractogramas (Figura 1) se realizaron en un equipo

TABLA 2  
Resultados de DRX

Muestra	K	Q	I	Otros
C1	++++	+	*	----
C2	++	++++	+	Feldespatos +++++
C3	++++	----	*	----
C4	++	++++	+++	Rutilo +
C5	++++	++++	----	Rutilo +

++++Alto (>40%), +++Común (20-40%), ++Pobre (10-20%), +Escaso (5-10%), \*Trazas (<3%), ----Ausente.

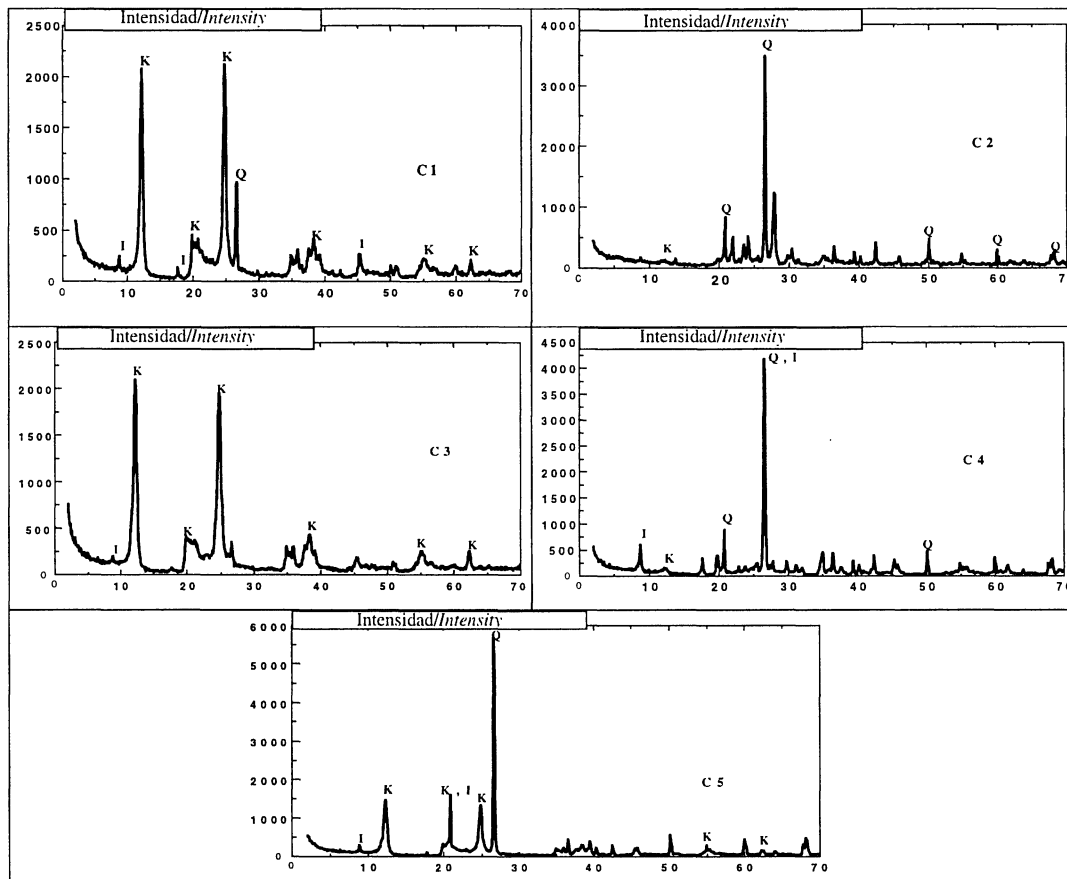


Figura 1.- Patrón de difracción de Rayos X para las muestras de caolín.

RX Rigaku RINT 2200 y se tomó en consideración las posiciones características para los componentes de mayor importancia, las cuales se indican en la Tabla 3.

El análisis FTIR realizado en un equipo SHIMAZU 8400, indicó, para las muestras C1, C3, C5, las bandas características de la caolinita (15), ubicadas en 3.695, 3.652 y 3.260  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH, tanto de los grupos Al-OH como del agua. También se aprecian bandas en 1.032, 1.000 y 911  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones Si-O y Al-O del grupo

Al-O-H, y las atribuibles al Si-O-Al ubicadas en 750, 695 y 536  $\text{cm}^{-1}$ . Por el contrario, para las muestras C2, C4 estas bandas son demasiado débiles y, a su vez, faltan algunas de las bandas características de la caolinita. Este ensayo corrobora el bajo contenido de K en las muestras C2 y C4. Como ilustración, en la Figura 2 se presentan los gráficos correspondientes a las muestras C2 y C3.

El Análisis Térmico Diferencial (ver Figura 3), se efectuó en un equipo universal V2.5h de TA Instruments SDT 2690 operado hasta temperatura de 1.200  $^{\circ}\text{C}$ . Los gráfi-

TABLA 3  
Posiciones  $2\theta$  características para algunos minerales

Cuarzo Q	20.85 - 26.65 - 50.13 - 59.9 - 68.3 - 39.45
Caolinita 1Md K	12.4 - 20.1 - 24.9 - 38.6 - 55.1 - 62.3
Illita 2M1 I	8.83 - 17.65 - 26.66 - 29.87 - 31.94 - 45.18 - 61.11
Mullita M	16.43 - 26.2 - 33.22 - 35.27 - 40.87 - 60.71

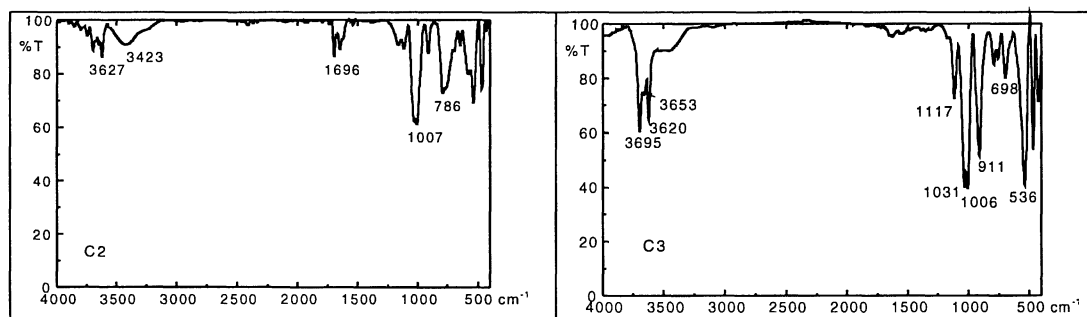


Figura 2.- Espectros FTIR (muestras C2 y C3).

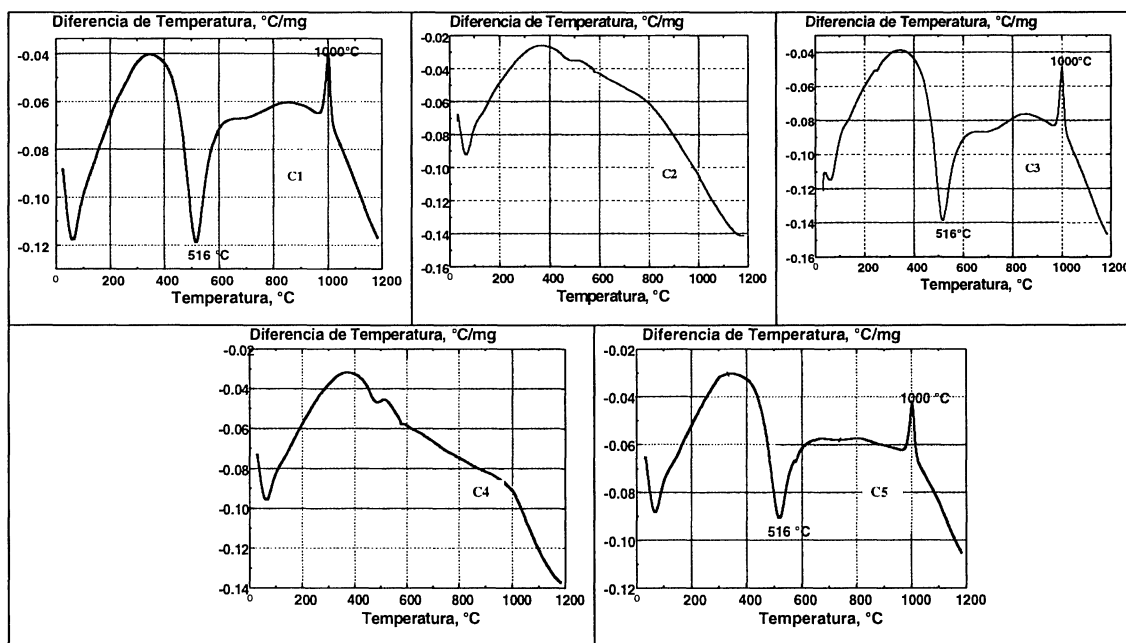
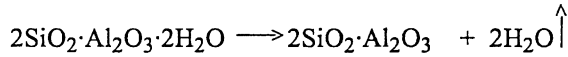


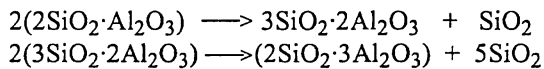
Figura 3.- Ensayo ATD para las muestras de caolín.

cos obtenidos indican características similares para C1, C3 y C5, aunque se observa un menor contenido de K en el C5; en éstas se aprecia:

- un pico endotérmico, asociado a la pérdida de peso de la gráfica de ATG presentada en la Figura 4, y ubicado en 516 °C que corresponde al proceso de dehidroxilación, es decir, la conversión de caolinita en metacaolín, según:



- y un pico exotérmico, ubicado en 1.000 °C, asociado a la transformación de la fase metacaolín en fase espinel, la cual permitirá finalmente la nucleación de la mullita, según las reacciones:



Los espectros ATD de las muestras C2 y C4 no presentan los picos característicos de la caolinita. En general, lo observado en el Análisis Térmico Diferencial coincide con lo indicado en DRX y FTIR.

La evaluación conjunta de las características evaluadas para las muestras de caolín indican que el orden de contenido de K, es  $C3 \cong C1 > C5 \gg C2, C4$ ; donde la relación estimada en los primeros es 1: 0.90: 0.66. La menor relación del C5 se debe a su mayor contenido en cuarzo (Q), como se aprecia en la Tabla 3.

### 3.2. Tratamiento térmico de las muestras de caolín

La temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de exposición al fuego, y el tipo de enfriamiento son algunos de los parámetros que influyen en el proceso de tratamiento térmico de un caolín, afectando a las características finales del producto obtenido, es decir, del metacaolín. Otras características importantes a considerar están relacionadas con el caolín de partida, específicamente su tipo, contenido, finura y grado de cristalinidad (16-18). Las graficas ATG de la Figura 4 indican que el proceso de dehidroxilación del caolín, o sea, la producción de metacaolín, ocurre en un rango de temperatura entre 450 y 700 °C, lo cual concuerda con estudios de otros investigadores (19,20).

En el presente trabajo se analizaron las modificaciones a temperaturas entre 400 y 1.000 °C. El diseño experimental utilizado para esta etapa consideró un modelo factorial con tres factores: caolín (5 niveles), temperatura (6 niveles) y tiempo de exposición (3 niveles) para un total de 90 tratamientos. De los resultados obtenidos se aprecia, que, independiente del tiempo de exposición, a partir de temperaturas de 600 °C, la pérdida de peso es aproximadamente similar. En la Figura 5 se presentan gráficamente los promedios de la pérdida de peso después de dos horas de tratamiento térmico para las muestras C1, C3 y C5. Cabe indicar que la mayor pérdida de peso se alcanza entre los 400 y 500 °C para C5, un 67% respecto al valor determinado de pérdida al fuego; a partir de 500 °C

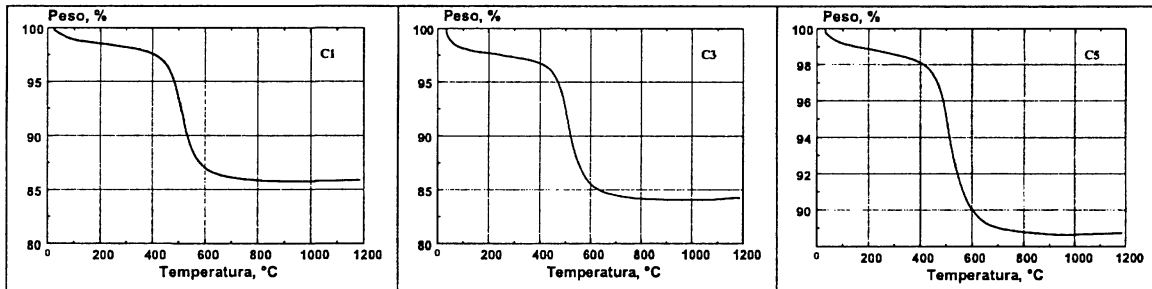


Figura 4.- Ensayo ATG para C1, C3 y C5.

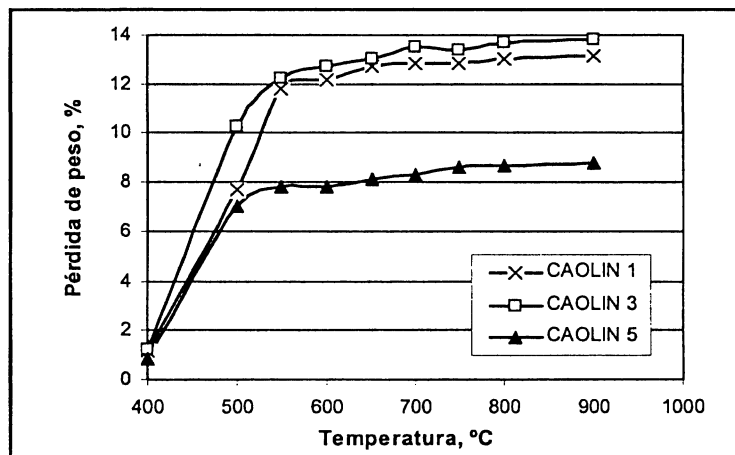


Figura 5.- Efecto de la temperatura (2 horas).

se presenta una atenuación, es decir, el incremento es leve. Las muestras C1 y C3, pierden un 49,6 y un 64,5% respectivamente en este rango. Estos materiales, en razón de su mayor contenido caolinitico, de 500 a 550 °C pierden el 30 y el 13,7% adicional. De esta manera, puede estimarse que alrededor de un 90% de la transformación ha ocurrido a los 600 °C. Esto es igualmente válido para el caolín 5, aunque en un orden del 80%.

El ensayo FTIR (Figura 6) corroboró que a partir de 500 °C se reduce la intensidad de las bandas ubicadas en 3.695, 3.620 y 911  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al grupo OH en la caolinita; a 600 °C los espectros para las muestras C1, C3 y C5 son bastantes similares, con bandas anchas ubicadas a 3.490, 1.070, 809 y 470  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se registran hasta temperaturas de 800 °C indicando el rango de estabilidad de los productos formados en la deshidroxilación (15). A partir de 1.000 °C aparecen nuevas bandas, esto indica el inicio de la transformación a la nueva fase,

posiblemente espinel, precursor de la mullita, y puede asociarse con el pico exotérmico encontrado a esta temperatura en el ensayo ATD (Figura 3). En la Figura 7 se compara un gráfico ATD para una de las muestras de caolín (C3) y el correspondiente material obtenido (MK) después del tratamiento térmico a 700 °C. En éste se puede apreciar que el pico endotérmico (516 °C), asociado al proceso de deshidroxilación del caolín, ha desaparecido por completo, lo cual concuerda con el análisis de DRX, que da lugar a un gráfico típico de un material amorfo.

### 3.3 Actividad Puzolánica de caolines tratados térmicamente

La actividad puzolánica de los productos obtenidos después del tratamiento térmico de los caolines a diferentes temperaturas se determinó mediante la aplicación de dos técnicas, el ensayo químico de Frattini (NTC 1512) y el

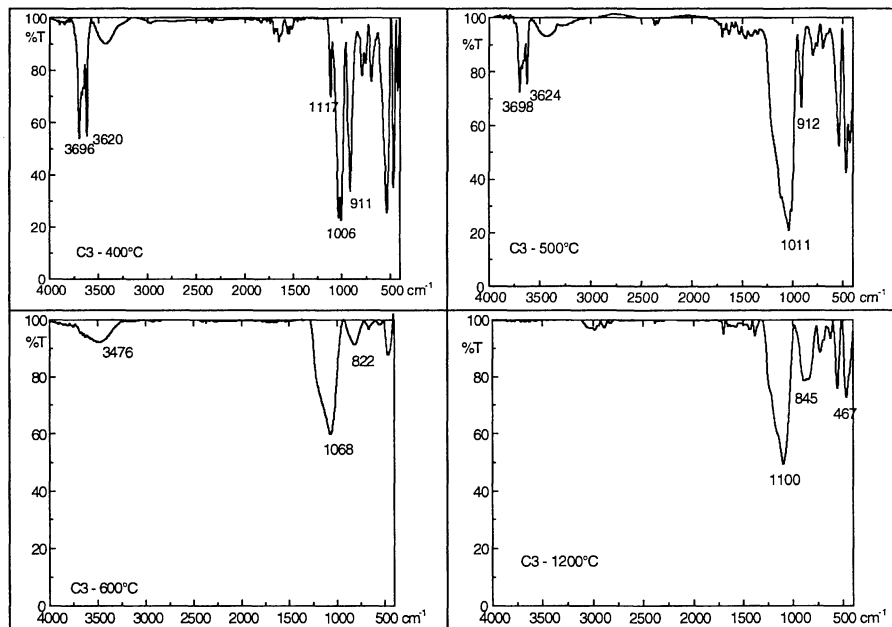


Figura 6.- Espectros FTIR (C3 a diferentes temperaturas de tratamiento).

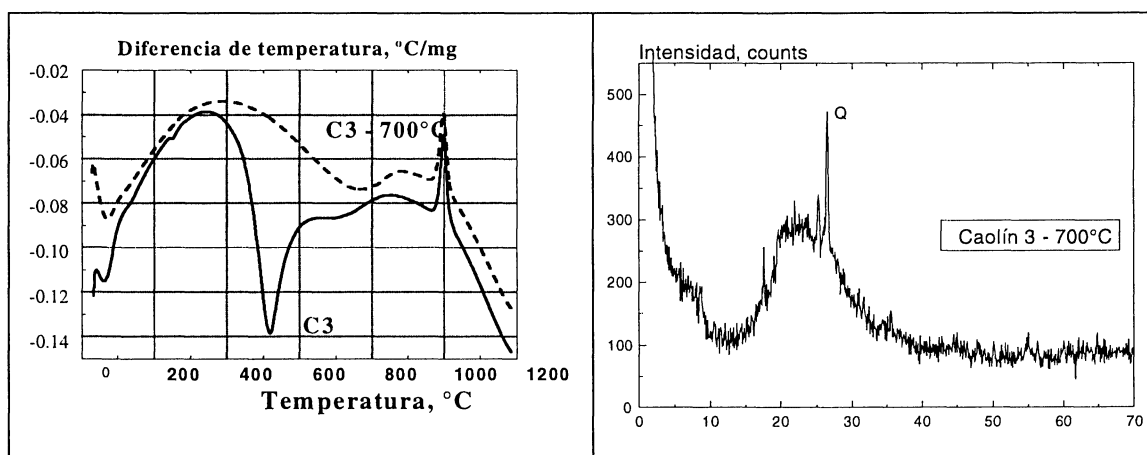


Figura 7.- Ensayo ATD y DRX, antes y después del tratamiento térmico de C3.

ensayo mecánico indicado en la norma ASTM C311. La Norma ASTM C618 exige, para considerar un material como puzolánico, un índice resistente igual o superior al 75% a 28 días. El índice se expresa como la relación entre la resistencia a la compresión del mortero adicionado en un 20% y la resistencia a la compresión de un mortero de referencia, es decir, no-adicionado. En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de

caolín C1, C3 y C5 tras su procesamiento a temperaturas de 500 a 900 °C. En general, se aprecia un índice resistente superior para temperaturas de 600 °C a 800 °C, dependiendo del tipo de caolín.

Los valores del ensayo de Frattini coinciden satisfactoriamente con los resultados de resistencia, tal y como se aprecia en la Figura 9. Cabe indicar que la posición de la

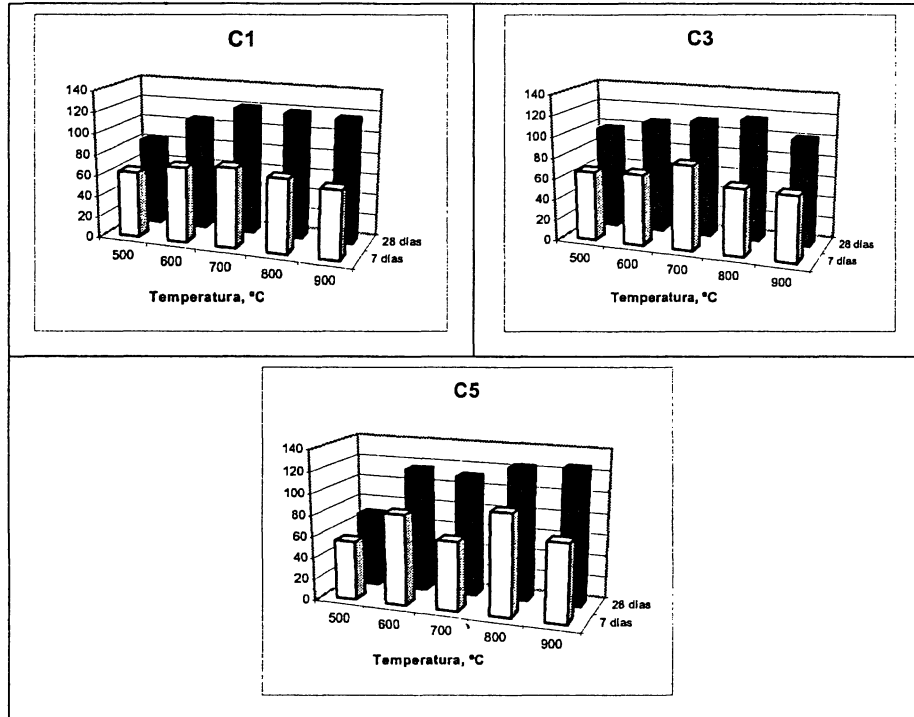


Figura 8.- Índice de actividad resistente.

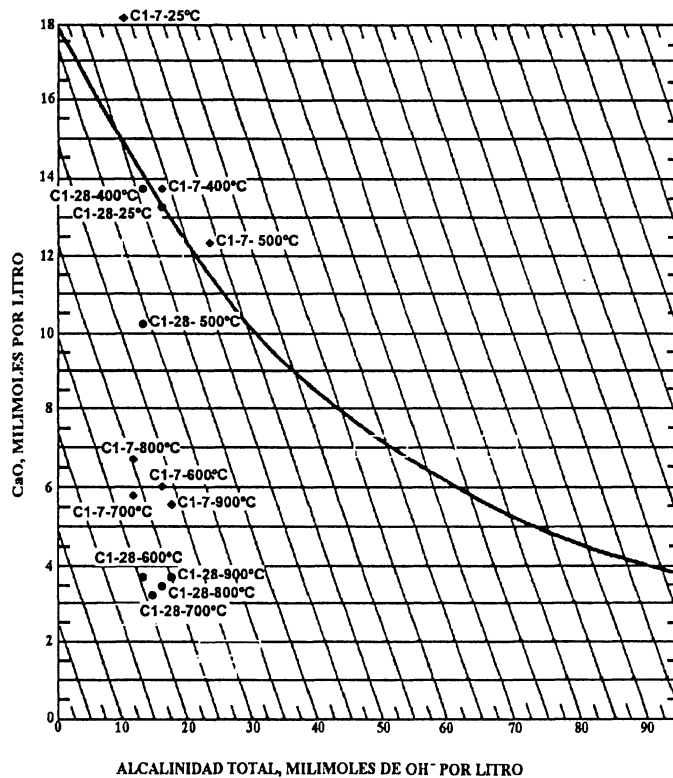


Figura 9.- Ensayo de Frattini, C1.

muestra original C1 (25 °C) y tratada térmicamente a 400 y 500 °C, a edad de 7 días, no indican grado alguno de puzolanidad, ubicándose en la zona superior derecha de la gráfica. A edad de 28 días, tan sólo la muestra sometida a 500 °C aparece por debajo de la curva de solubilidad. Por el contrario, las muestras sometidas de 600 hasta 900 °C se desplazan hacia la zona inferior izquierda, lo cual es más evidente a edad de 28 días. Estas muestras presentan carácter puzolánico. Cabe anotar que para el caolín C3 se evaluó esta propiedad después de someterlo a temperatura de 1.200 °C, en este caso el punto se ubicó por encima de la curva, indicando la pérdida de puzolanidad del material.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio indican que:

- El proceso de dehidroxilación del caolín, es decir, la producción de metacaolín, ocurre en un rango de tempe-

ratura entre 450 y 700 °C. A 400 °C, el porcentaje de caolín transformado es inferior al 10%, y se incrementa al 90% a temperatura de 600 °C.

- Los ensayos realizados corroboran que a partir de 600 °C las características del material obtenido se corresponden con las de un material apto para ser utilizado en mezclas de cemento y hormigón.

- De acuerdo con la temperatura de tratamiento y el tipo de caolín, es posible obtener un metacaolín con un índice de puzolanidad elevado.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al organismo de Ciencia y Tecnología de Colombia COLCIENCIAS y específicamente al Programa Nacional de investigaciones en Energía y Minería por el apoyo recibido para la ejecución del proyecto 1106-06-10941, en el marco del cual se elaboró este artículo.

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1) K. Mehta: *Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development*, Concrete International (2002): pp. 23-28.
- (2) M. Nehdi: *Ternary and Quaternary Cements for Sustainable Development*, Concrete International (2001): pp. 35-41
- (3) R. J. Detwiler et al.: *Supplementary Cementing Materials for Use in Blended Cements*, Research and Development Bulletin RD112T, PCA, Illinois (1996).
- (4) J. I. Escalante: *Materiales Alternativos al Cemento Portland*, Avance y Perspectiva, 21 (2002): pp. 79-88.
- (5) M. Collepardi: *Green Concrete*, Concrete internacional, 24 (2002): pp. 19-22.
- (6) J. Calleja: *La Entrada en vigor de la Norma EN 197-1 para Cementos en la Unión Europea*, Cemento Hormigón, abril (2002): pp. 4-19.
- (7) M. Thomas, M.L. Wilson, *Supplementary Cementing Materials for Use in Concrete*, PCA, Illinois (2002): CD 038.
- (8) M. Calderone, K. A. Gruber, R. Burg: *High-Reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Admixture*, Concrete International, november (1994): pp. 37-40
- (9) J. Ding, and Z. Li: *Effects of Metakaolin and Silica Fume on Properties of Concrete*, ACI Materials Journal, 99, 4 (2002): pp. 393-398.
- (10) R. De Gutiérrez, S. Delvasto y R. Talero: *Una Nueva Puzolana para Materiales Cementicios de Elevadas Prestaciones*, Mater Construcc, Vol. 50, nº 260 (2000): pp. 5-12.
- (11) www.engelhard.com/MetaMax, Technical Data Sheet (2002).
- (12) www.metakaolin.com, Advanced Cement Technologies, Technical Bulletin (2001).
- (13) M. E. Sánchez: *Proyecto Inventario Minero de Colombia*, Comunicación (marzo 2002).
- (14) zemex.com/minerals/epk.html, The Feldspar Corporation (1998).
- (15) N. J. Saikia et al.: *Cementitious properties of Metakolin-normal Portland Cement Mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge*, Cement and Concrete Research, 32 (2002): pp. 1717-1724.
- (16) A. Shvarzman et al.: *The effect of dehydroxilation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite*, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 405-416.
- (17) J. Ambroise, S. Martin-Calle, J. Pera: *Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin*, Proc. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP132 (1992): pp. 731-747.
- (18) 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*, Cement and Concrete Research, 13 (1983): pp. 511-518.
- (19) J. S. Moya: *Últimos avances sobre el Tratamiento Térmico del Caolín: Formación o no de Puzolanas Artificiales, Puzolanas Naturales, Cenizas Volantes y Similares en la Construcción*, Cemento y Hormigón (1988): pp. 71-75.
- (20) M. Santos y D. Molin: *Avaliação preliminar do Resíduo Caulínico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita altamente reativa*, Ambiente Construído, Porto Alegre, 2, 1 (2002): pp. 69-78.

\*\*\*