

# Validación de un modelo cinético-difusivo para caracterizar la cinética de reacción puzolánica en sistemas cenizas de paja de caña-arcilla/cal

## *Validation of a kinetic-diffusive model to characterize pozzolanic reaction kinetics in sugar cane straw-clay ash/lime systems*

E. VILLAR-COCIÑA (\*), M. FRÍAS ROJAS (\*\*), E. VALENCIA-MORALES (\*), M.I. SÁNCHEZ DE ROJAS (\*\*)

(\*) Universidad Central de Las Villas, Cuba

(\*\*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), España

Persona de contacto/*Corresponding author:* mfrias@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 13-IX-04

Fecha de aceptación: 5-X-04

ESPAÑA/CUBA

### RESUMEN

Se valida la aplicación de un modelo cinético-difusivo propuesto por los autores en trabajos anteriores para describir la cinética de reacción puzolánica en sistemas ceniza de paja de caña-arcilla (CPCA)/hidróxido de calcio (CH). Se aplican 2 métodos diferentes de actividad puzolánica (directo e indirecto) y se valora el efecto que pudieran tener los mismos sobre las constantes cinéticas de velocidad de reacción de la reacción puzolánica. Estas constantes cinéticas son determinadas en el proceso de ajuste del modelo y permiten caracterizar cuantitativamente la actividad puzolánica. Los resultados muestran la similitud de las constantes cinéticas de velocidad de reacción calculadas, aplicando el modelo a los resultados experimentales obtenidos por ambos métodos.

Además, fueron aplicados al sistema estudiado modelos cinéticos clásicos como: modelo de Jander, modelo de Jander Modificado y el modelo de Zhuravlev y comparados los resultados con el modelo propuesto.

Los resultados permiten afirmar que el modelo propuesto es válido independientemente del método de evaluación puzolánica usado y es el más adecuado para describir la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCA/cal.

### SUMMARY

A kinetic-diffusive model proposed by the authors in previous papers to describe pozzolanic reaction kinetics in sugar cane straw-clay ash (SCSCA)/calcium hydroxide (CH) systems is validated in this study. Two different methods (direct and indirect) for determining pozzolanic activity were applied and their effect on pozzolanic reaction rate kinetic constants evaluated. Determined by fitting a model to the data, these constants are used to quantitatively characterize pozzolanic activity. The values of the kinetic constants calculated with the model were similar for the two methods.

Classic kinetic models, such as the Jander, modified Jander and Zhuravlev models, were also applied to the system studied and the results were compared to the figures calculated with the model proposed.

The kinetic-diffusive approach proposed was found to be valid regardless of the method for determining pozzolanic activity used, and to be the most suitable model for describing pozzolanic reaction kinetics in the SCSCA/lime system.

**PALABRAS CLAVE:** modelización, actividad puzolánica, modelo cinético-difusivo, coeficientes cinéticos, métodos de actividad puzolánica.

**KEY WORDS:** Modelling, pozzolanic activity, kinetic-diffusive model, kinetic coefficients, methods for determining pozzolanic activity.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los subproductos y residuos industriales son usados desde hace muchos años en la industria de la construc-

### 1. INTRODUCTION

Both industrial and agricultural by-products and waste have long been used in construction (1,2), particularly as mortar and concrete admixtures.

ción (1, 2). Entre éstos se destacan residuos tanto industriales como agrícolas, los cuales se han usado como adiciones en la fabricación de morteros y hormigones.

Los residuos agrícolas calcinados a altas temperaturas han jugado un importante papel en este sentido. Por ejemplo, la adición de ceniza de cascarilla de arroz al hormigón es práctica frecuente debido a la buena actividad puzolánica que posee (3). Otros residuos agrícolas tales como: aserrín, gránulos de corcho, paja de trigo etc., se han usado en la producción de hormigones (4).

En los últimos años, se han comenzado a estudiar las propiedades puzolánicas de desechos calcinados de la caña de azúcar tales como: la ceniza de la paja de caña (CPC) y la ceniza del bagazo de caña (SBC) (5-7). De estos trabajos se concluye que tanto las cenizas de paja de caña como las cenizas de bagazo de caña manifiestan buenas cualidades puzolánicas. En años recientes, se está analizando la posibilidad de mezclar estos residuos con arcilla (como aglutinante) por razones ambientales y para facilitar su manipulación y transporte (8).

El estudio de la cinética de reacción puzolánica para caracterizar la actividad de diversos materiales puzolánicos ha sido objeto de numerosas investigaciones (9-12). Sin embargo tanto el mecanismo como la cinética de reacción puzolánica son muy complejos y diferentes, debido tanto a la existencia de diferentes mecanismos de la interacción puzolana/CH como a la considerable variación en la naturaleza de los materiales que presentan esta propiedad. Por esta razón, la determinación con certeza de la actividad puzolánica es un problema complejo y el estudio profundo de la cinética de reacción puzolánica es de gran interés científico así como de gran importancia tecnológica.

El conocimiento de los coeficientes cinéticos de la reacción puzolánica es un buen criterio y un índice exacto para evaluar la actividad puzolánica de los materiales. Sin embargo, la modelización de la cinética de reacción puzolánica que involucra el cálculo de los coeficientes cinéticos en sistemas puzolana/cal es muy escasa. Los modelos más populares son los modelos clásicos de Jander (13), Zhuravlev (14) o alguna modificación de los mismos (15, 16), los cuales han sido aplicados por algunos autores (17-19). Otros autores (20-22) han desarrollado modelos matemáticos para describir la cinética de reacción puzolánica, pero estos modelos no siempre coinciden con los resultados experimentales para todos los tiempos de reacción.

Recientemente, Villar-Cociña y col. (23) han propuesto un nuevo modelo cinético-difusivo que permite evaluar la actividad puzolánica de la ceniza de paja de caña-arcilla (CPCA) calculando los coeficientes cinéticos de la reacción CPCA/cal. Los resultados experimentales mos-

*Farm waste calcinated at high temperatures has played an important role in this regard.*

*Rice hulls, for instance, are often added to concrete for their good pozzolanic activity (3). Other agricultural waste used in concrete production include sawdust, cork granules, wheat straw (4), and so on.*

*Recent studies on the pozzolanic properties of calcinated sugar cane waste such as sugar cane straw ash (SCSA) and bagasse (BA) (5-7) have concluded that both sugar cane straw and bagasse ash make good pozzolans. Over the last few years, the possibility of mixing this waste with clay (as a binder) has been studied both for environmental reasons and for more convenient handling and transport (8).*

*Pozzolanic reaction kinetics have been researched on numerous occasions to characterize the pozzolanic activity of various materials (9-12). Such kinetics are complex and widely divergent, however, due to the differences both in the pozzolan/CH interaction and in the nature of the materials that exhibit such properties. For this reason the absolutely sure determination of pozzolanic activity is a complex exercise at best, while at the same time the in-depth study of pozzolanic reaction kinetics is of great scientific and technological interest.*

*The kinetic coefficients of the pozzolanic reaction give accurate insight into the pozzolanic activity of materials. And yet very little has been published on modelling pozzolanic reaction kinetics to calculate the kinetic coefficients in pozzolan/lime systems. The classic Jander (13) and Zhuravlev (14) models, or modified versions of either (15, 16) proposed by some authors (17-19) are the most popular. Other researchers (20-22) have developed mathematical models to describe pozzolanic reaction kinetics, but these models do not always provide a good fit to the experimental results for all reaction times.*

*Recently, Villar-Cociña et al. (23) proposed a new kinetic-diffusive model to evaluate pozzolanic activity in sugar cane straw-clay ash (SCSCA) systems by calculating the kinetic coefficients of the SCSCA/lime reaction. The experimental results showed a good correlation between*

traron una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo teórico. Posteriormente, Frías y col. (24) han analizado la influencia de diferentes métodos de actividad puzolánica sobre los valores de los coeficientes cinéticos para este sistema.

El objetivo del presente trabajo es validar la aplicación del modelo cinético-difusivo propuesto para describir la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCA/cal. Con este fin se aplican dos métodos diferentes de actividad puzolánica (directo e indirecto) y se aplica el modelo a los resultados experimentales obtenidos por ambos métodos, calculándose los coeficientes cinéticos y comparando los resultados. Además, se aplican y evalúan diferentes modelos cinéticos clásicos como el modelo de Jander, Jander Modificado y el de Zhuravlev para describir la cinética de reacción en el sistema estudiado y se comparan los resultados con los del modelo cinético-difusivo propuesto en trabajos anteriores por los autores.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Los materiales analizados fueron cenizas de paja de caña-arcilla (CPCA) obtenidas a partir de mezclar paja de caña con 20 y 30% de arcilla y calcinándola a temperaturas de 800 y 1.000 °C. Su composición química mostró altos contenidos de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  (alrededor del 70%) seguidos de  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  y  $MgO$  con un valor del 15%. Para más detalles puede ser consultada la referencia (23).

Las cenizas fueron tamizadas y se fijó un tamaño de partícula de 0,09 mm. La denominación de las muestras acorde con el contenido de arcilla y la temperatura de calcinación aparece en la Tabla 1.

### 2.2. Ensayos de actividad puzolánica

La actividad puzolánica fue estudiada aplicando 2 métodos:

- Método directo (método químico acelerado): se mide la evolución de la reacción cal/puzolana en función del tiem-

*the experimental data and the theoretical model. Subsequently Frías et al. (24) analyzed the effect of different methods of determining pozzolanic activity on the values of the kinetic coefficients for this system.*

*The purpose of the present study was to validate the usability of the kinetic-diffusive model proposed to describe pozzolanic reaction kinetics in the SCSCA/lime system. After determining the pozzolanic activity of the samples with two different (direct and indirect) methods, the model was applied to the experimental data obtained with the respective methods to calculate the kinetic coefficients and compare the values found for each. Different classic kinetic models, namely the Jander, modified Jander and Zhuravlev models, were applied and their suitability for describing the kinetics of the system studied was evaluated. Finally, these results were compared to the values found with the kinetic-diffusive model proposed in previous papers by the authors.*

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materials

*The material analyzed was sugar cane straw-clay ash (SCSCA) obtained by mixing sugar cane straw with 20 and 30% clay and calcinating the mix at temperatures ranging from 800 to 1000 °C. The mixture had high  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  contents (together around 70%), while  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  and  $MgO$  accounted for 15% of their total composition. Further details can be found in Villar-Cociña et al. (23).*

*The ash was sieved and a particle size of 0.09 mm selected for the trials. Table 1 shows the sample denominations for the various combinations of clay content and calcination temperature.*

### 2.2. Pozzolanic activity trials

*Two methods were employed to study pozzolanic activity:*

*-Direct method (rapid chemical method): the lime/pozzolan reaction rate was studied over time. The test*

TABLA 1/*TABLE 1*  
Denominaciones de las muestras  
*Sample denominations*

Muestra <i>Sample</i>	% de arcilla <i>% of clay</i>	Temperatura de calcinación (° C) <i>Calcination temperature (° C)</i>	Denominación <i>Denomination</i>
Ceniza de paja de caña-arcilla <i>Sugar cane straw-clay ash</i>	20	800	CPCA1/SCSCA1
	30	800	CPCA2/SCSCA2
	20	1000	CPCA3/SCSCA3
	30	1000	CPCA4/SCSCA4

po. La prueba consiste en colocar los materiales puzolánicos en una disolución saturada de cal a  $40 \pm 1$  °C durante 1, 7, 28 y 90 días. Al final de cada período se mide la concentración de CaO en la disolución y se obtiene la cal fijada como la diferencia entre la concentración en la disolución saturada de cal y el CaO encontrado en la disolución en contacto con la muestra.

-Método indirecto (método conductimétrico): se mide la variación (disminución) de la conductividad eléctrica de la disolución saturada de cal con la puzolana debido a la disminución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución durante la reacción. Para correlacionar la concentración de CH con la conductividad en la disolución de CH se estableció una curva de calibración. Para más detalles puede consultarse la referencia (23).

### 3. MODELOS MATEMÁTICOS

#### 3.1 Modelo cinético-difusivo

El modelo cinético-difusivo elaborado para describir la cinética de reacción puzolánica en sistemas CPCCA/CH es (23, 25):

$$\alpha = 1 - \left( \frac{2.65259 \cdot \text{Exp}(-3nt)[-1 + \text{Exp}(nt)]n}{Co D} + \frac{29.4732 \cdot \text{Exp}(-nt)n}{Co K} \right) \quad [1]$$

donde  $\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$  (magnitud adimensional) es el grado de reacción, en la cual  $C_t$  es la pérdida absoluta de la concentración de CH con el tiempo. D es el coeficiente efectivo de difusión, K es la constante cinética de velocidad de reacción, Co es la concentración inicial de CH y n es un parámetro relacionado con la velocidad de decrecimiento del núcleo de la puzolana durante la reacción.

Dado que la reacción puzolánica se desarrolla por etapas, cuyas resistencias suelen ser muy diferentes, es entonces posible la existencia en ciertos casos de diferentes comportamientos (control difusivo, descrito por el 1<sup>er</sup> y 2<sup>do</sup> término de la Ec.[1], control cinético descrito por el 1<sup>er</sup> y 3<sup>er</sup> término y control cinético-difusivo, descrito por todos los términos de la ecuación. En la referencia (23) se muestran los detalles sobre la elaboración del modelo.

#### 3.2. Otros modelos matemáticos evaluados

##### 3.2.1. Modelo de Jander

Este modelo (13) es de los más usados para explicar la cinética de reacción puzolánica en diversos sistemas. El modelo asume un comportamiento difusivo, controlado por la difusión del reactivo a través de la capa de produc-

consisted in placing the pozzolanic materials in a saturated lime solution at a temperature of  $40 \pm 1$  °C for 1, 7, 28 and 90 days. At the end of each period, the CaO concentration in the solution was measured and the amount of lime fixed was found as the difference between the concentration in the saturated lime solution and the CaO found in the solution in contact with the sample.

-*Indirect method (electric conductivity method): This method measures the variation (decline) in electric conductivity of the saturated lime solution due to the drop in  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the solution during the reaction. A calibration curve was plotted to correlate CH concentration and CH solution conductivity. Further details can be found in the paper cited above (23).*

### 3. MATHEMATICAL MODELS

#### 3.1. Kinetic-diffusive model

*The kinetic-diffusive model formulated to describe pozzolanic reaction kinetics in SCSCA/CH systems is as follows (23, 25):*

where  $\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$  (non-dimensional magnitude) is the degree of reaction, in which  $C_t$  is the absolute loss of CH concentration over time. D is the diffusion coefficient, K the reaction rate kinetic constant, Co the initial CH concentration and n a parameter related to the rate at which the pozzolan core decreases in size during the reaction.

*Since the pozzolanic reaction takes place by stages, in which resistance may vary widely, behaviour may differ in certain cases (diffusion control, described by the first and second term of Eq. [1], kinetic control, described by the third term and kinetic-diffusive control, described by all the terms of the equation). Details on the formulation of the model may be found in the paper cited above (23).*

#### 3.2 Other mathematical models evaluated

##### 3.2.1. Jander model

*This (13) is one of the models most commonly used to explain pozzolanic reaction kinetics in different systems. The model assumes diffusive behaviour, controlled by reagent diffusion through the layer of reaction products*

tos de reacción que se va formando alrededor de la partícula de puzolana. Es un modelo ampliamente conocido por lo que no es necesario dar más detalles. Su expresión matemática es:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = K_j t$$

la cual puede ser escrita como:

$$\alpha = 3(K_j t)^{\frac{1}{2}} - 3K_j t + (K_j t)^{\frac{3}{2}} \quad [2]$$

en la cual  $\alpha$  tiene el mismo significado que en la ecuación [1] y  $K_j$  es la constante aparente de velocidad de reacción.

### 3.2.2. Modelo de Jander Modificado

El modelo de Jander ha sido modificado por algunos autores (15, 19). Su expresión es:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = K_j t$$

la cual puede ser escrita como:

$$\alpha = 3(K_j t) - 3(K_j t)^2 + (K_j t)^3 \quad [3]$$

Este modelo asume un comportamiento cinético, controlado por la reacción química que ocurre sobre la superficie de los granos de puzolana.

### 3.2.3. Modelo de Zhuravlev

Este modelo (14) considera variable la concentración de CH en el sistema puzolana/CH y asume un control difusivo. Su expresión matemática es:

$$\left[ \frac{1}{(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right]^2 = K_z t$$

que puede ser escrita como:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\left(1 + \sqrt{K_z} \sqrt{t}\right)^3} \quad [4]$$

donde  $K_z$  es la constante aparente de velocidad de reacción y  $\alpha$  es el grado de reacción.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Actividad puzolánica (método indirecto y método directo). Aplicación del modelo cinético-difusivo

En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos de la actividad puzolánica aplicando el método indirecto (conductimétrico) y el método directo (químico acelerado) respectivamente.

*formed around the pozzolan particle. This widely known model needs no further introduction here. Mathematically, it is expressed as follows:*

*and can be rewritten as:*

*where  $\alpha$  means the same as in equation [1] and  $K_j$  is the apparent reaction rate coefficient.*

### 3.2.2. Modified Jander model

*The Jander model has been modified by certain authors (15, 19), as follows:*

*which may be re-written as:*

*This model assumes kinetic behaviour controlled by the chemical reaction taking place on the surface of the grains of pozzolan.*

### 3.2.3. Zhuravlev model

*This model (14) regards CH concentration to be variable in the pozzolan/CH system and assumes diffusive control. Mathematically, it is written as follows:*

*and re-written as follows:*

*where  $K_z$  is the apparent reaction rate constant and  $\alpha$  the degree of reaction.*

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Pozzolanic activity (direct and indirect methods). Application of the kinetic-diffusive model.

*Figures 1 and 2 show the results found for pozzolanic activity with the indirect (electric conductivity) and direct (rapid chemical) methods, respectively.*

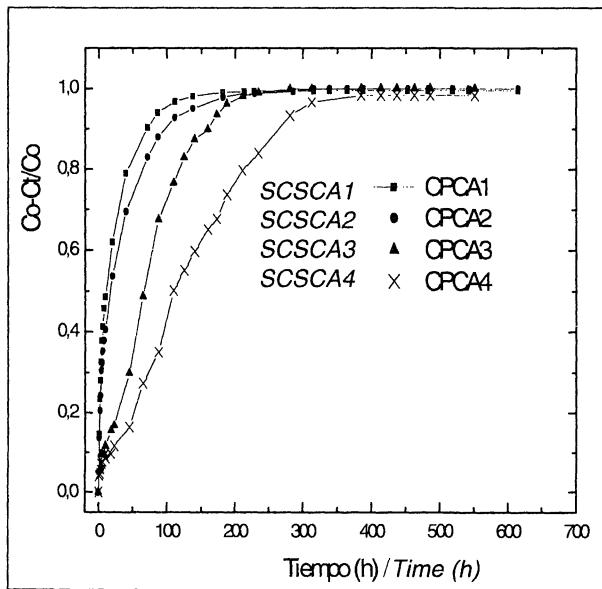


Figura 1.- Grado de reacción CH ( $\alpha$  vs t) para las muestras de CPCAs (obtenido aplicando el método conductimétrico).

*Figure 1.- Degree of reaction ( $\alpha$  vs t): CH in SCSCA samples (electric conductivity method).*

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 1 se aprecia desde el punto de vista cualitativo una mayor reactividad para las muestras CPCAs1 seguida por CPCAs2. Las muestras CPCAs3 y CPCAs4 calcinadas a 1000 °C muestran una menor reactividad. Pueden verse más detalles en la referencia (23). En los resultados mostrados en la Figura 2 se aprecia también una mayor reactividad de la muestra CPCAs1 seguidas por CPCAs2, CPCAs3 y CPCAs4 respectivamente. También pueden verse más detalles en la referencia (24). Por lo tanto se aprecia una total concordancia de los resultados cualitativos de la actividad puzolánica aplicando ambos métodos.

Dado que la muestra CPCAs1 mostró la mayor actividad puzolánica, se aplicó el modelo cinético-difusivo a los resultados experimentales obtenidos para esta muestra tanto por el método conductimétrico como por el método químico acelerado. En este último fueron incrementados los puntos experimentales (0 horas, 2 horas, 1 día, 3 días, 7 días, 28 días y 90 días) para mejorar la precisión en el proceso de ajuste del modelo.

En las Figuras 3 y 4 se muestran las curvas del grado de reacción con el tiempo ( $\alpha$  vs t). Las líneas sólidas representan las curvas del modelo ajustado. En ambos casos la precisión y los resultados estadísticos obtenidos en el proceso de ajuste del modelo muestran un comportamiento con control cinético descrito por el 1<sup>er</sup> y 3<sup>er</sup> término de la Ec. (1). Los parámetros estadísticos considerados a la hora de evaluar el ajuste son: coeficiente de correlación (r), coeficiente de múltiple determinación ( $R^2$ ), error estándar (ES), 95% intervalo de confianza (95% IC), dispersión de residuales (DR), probabilidad de residuales (PR) y suma residual de cuadrados (SRC).

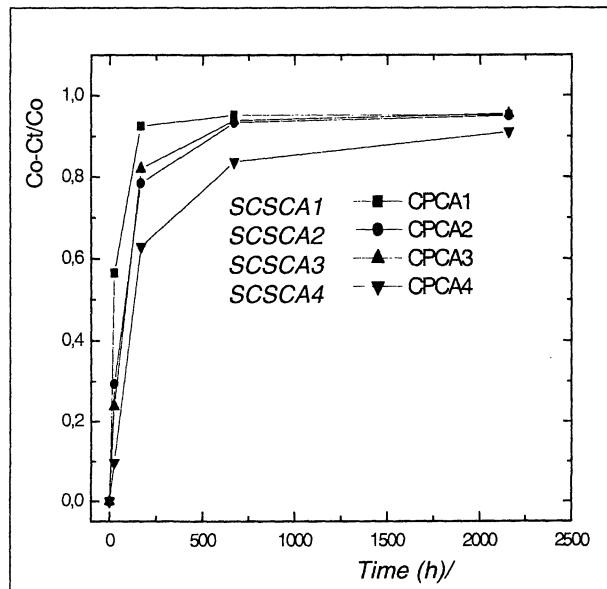


Figura 2.- Grado de reacción CH ( $\alpha$  vs t) para las muestras de CPCAs (obtenido aplicando el método químico acelerado).

*Figure 2.- Degree of reaction ( $\alpha$  vs t): CH in SCSCA samples (rapid chemical method).*

*Qualitatively, sample SCSCA1 and SCSCA2 had the highest reactivity, as the results in Figure 1 show. Samples SCSCA3 and SCSCA4, calcined at 1000 °C, had lower reactivity. See reference (23) for further details. Figure 2 likewise shows that sample SCSCA1 was the most reactive, followed by SCSCA2, SCSCA3 and SCSCA4, in that order. See reference (24) for further details. In other words, the results on pozzolanic activity were qualitatively identical under the two methods.*

*Since of the four samples SCSCA1 showed the highest pozzolanic activity, the kinetic-diffusive model was applied to the experimental results obtained for this sample with both the electric conductivity and rapid chemical methods. In the latter, measurements were taken at additional reaction times (0 hours, 2 hours, 1 day, 3 days, 7 days, 28 days and 90 days) for more precise model fitting.*

*The degree of reaction curves ( $\alpha$  vs t) are given in Figures 3 and 4, where the solid lines depict the curves fitted to the data with the model. In both cases the precision and statistical results obtained in the model fitting process are indicative of kinetic control, i.e., the type of control described by the first and third terms of equation [1]. The statistical parameters studied to evaluate the fit are: correlation coefficient (R), multiple determination coefficient ( $R^2$ ), standard error (SE), 95% confidence interval (95%CI), residual scattering (RS), residual probability (RP) and residual sum of squares (RSS).*

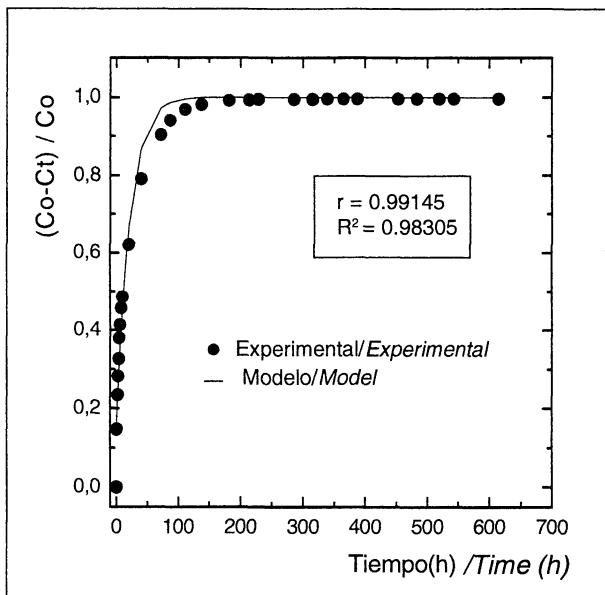


Figura 3.- Grado de reacción CH ( $\alpha$  vs  $t$ ) para las muestras de CPCAI (método conductimétrico).

Figure 3.- Degree of reaction ( $\alpha$  vs  $t$ ): CH in sample SCSCAI (electric conductivity method).

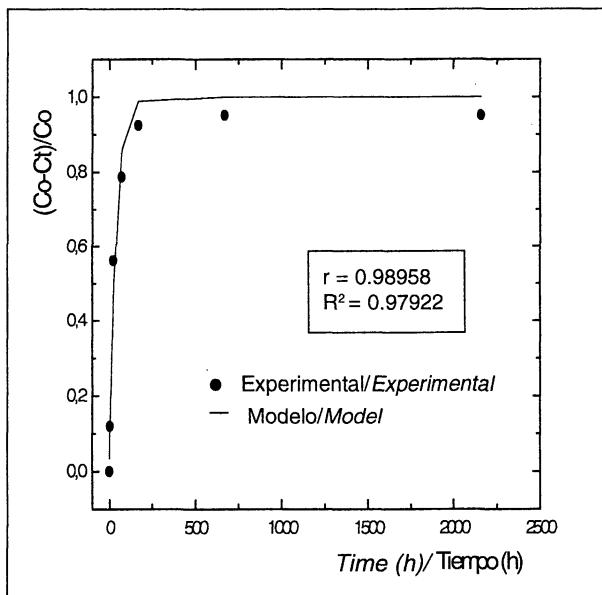


Figura 4.- Grado de reacción CH ( $\alpha$  vs  $t$ ) para las muestras de CPCAI (método químico acelerado).

Figure 4.- Degree of reaction ( $\alpha$  vs  $t$ ): CH in sample SCSCAI (rapid chemical method).

TABLA 2/TABLE 2  
Constantes de velocidad de reacción y parámetro n para las muestras CPCAI  
Reaction rate constants and parameter n for simple SCSCAI

Material <i>Material</i>	Método de actividad puzolánica <i>Pozzolanic activity method</i>	n	Constante de velocidad de reacción K ( $\text{h}^{-1}$ ) <i>Reaction rate constant K (<math>\text{h}^{-1}</math>)</i>
CPCA1 <i>SCSCAI</i>	Conductimétrico <i>Electric conductivity</i>	$4,72 \cdot 10^{-2} \pm 0,45 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-2} \pm 0,52 \cdot 10^{-2}$
	Químico acelerado <i>Rapid chemical</i>	$2,95 \cdot 10^{-2} \pm 0,26 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2} \pm 0,48 \cdot 10^{-2}$

En la Tabla 2 se muestran los valores del parámetro n y la constante de velocidad de reacción K obtenidos en cada caso. Acorde con el valor del coeficiente cinético, la muestra CPCAI muestra una alta reactividad del orden de  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Más detalles acerca de los coeficientes obtenidos para otras muestras se pueden ver en la referencia (23). Se aprecia que los valores de las constantes de velocidad de reacción que caracterizan la actividad puzolánica son muy similares (del orden de  $10^{-2}$ ) en ambos casos.

Lo anterior nos permite afirmar que el modelo usado para describir la cinética de reacción puzolánica y calcular los coeficientes cinéticos es válido, con independencia del método experimental usado para evaluar la actividad puzolánica. Este hecho importante permite validar la aplicación del modelo propuesto.

Otro aspecto importante a la hora de proponer un modelo para describir la reacción puzolánica es compararlo con

Table 2 gives the values of parameter n and reaction rate constant K found in each case. The value of the kinetic coefficient for sample SCSCAI, on the order of  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , is indicative of high reactivity. Further details on the coefficients obtained for other samples are given in reference (23). The table clearly shows that similar (on the order of  $10^{-2}$ ) reaction rate constant values – which characterize pozzolanic activity – were found for the two methods used to determine such activity.

The foregoing results suffice to sustain that the model used to describe pozzolanic reaction kinetics and calculate the kinetic coefficients is valid, regardless of the experimental method used to determine pozzolanic activity. This is tantamount to validating the model proposed.

It is equally important, when proposing a model to describe the pozzolanic reaction, to compare it with other

modelos ya establecidos para ver si los resultados han sido mejorados, ya que de lo contrario podríamos estar realizando una labor inútil. Precisamente a continuación se realiza esta comparación.

#### 4.2. Evaluación de diferentes modelos cinéticos

Similarmente a como se hizo en el apartado anterior, esta prueba sólo se realizó a las muestras CPCAl que fue la que mostró mayor actividad puzolánica.

Todos los modelos considerados se evalúan ajustando su ecuación matemática a los datos experimentales ( $\alpha$  vs t) a través de un proceso de regresión no lineal basado en el Método de Lavenberg-Marquardt (26). Se utilizaron los resultados experimentales obtenidos aplicando el método directo (químico acelerado) de actividad puzolánica.

Para evaluar la buena correspondencia entre las ecuaciones teóricas y los datos experimentales, y, por lo tanto, evaluar la validez y buena aplicabilidad de los modelos, se toman en cuenta varios parámetros estadísticos importantes tales como: r,  $R^2$ , ES y SRC.

En la Figura 5 se muestran las curvas de  $\alpha$  vs t. Las diferentes líneas representan las curvas de los modelos ajustados. Los parámetros estadísticos obtenidos en la evaluación de cada modelo se muestran en la Tabla 3.

El modelo de Jander (Ec. [2]) muestra una buena correspondencia con los resultados experimentales solamente para las 2 primeras horas. Para los otros tiempos se observa una considerable desviación. En la Tabla 3 se muestran los parámetros estadísticos que confirman este resultado. La notable desviación que se aprecia entre el modelo y los resultados experimentales puede estar relacionada con la rápida disminución de la concentración de CH con el tiempo que ocurre en la disolución CPCAl/CH. Además, el modelo de Jander asume un control difusivo, lo cual es posible que no sea lo ocurrido. Estos resultados permiten afirmar que este modelo no describe la cinética de reacción puzolánica en este sistema.

El modelo de Jander Modificado por su parte (Ec. [3]) no muestra correspondencia alguna con los resultados experimentales para ningún tiempo de reacción. Todos los parámetros estadísticos (Tabla 3) confirman este resultado. Nótese, por ejemplo que  $r = 0.0$  y  $R^2 = 0.0$ , lo cual confirma la carencia total de correspondencia entre el modelo y los datos experimentales. Esto permite afirmar que el modelo de Jander Modificado no describe la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCAl/cal. Esta considerable desviación entre el modelo teórico y los datos experimentales pudiera estar relacionada (como en el caso anterior) con la rápida disminución de la concentración de CH con el tiempo en la disolución CPCAl/cal.

established models to verify whether it yields improved results and justify its utility. Such a comparison is described below.

#### 4.2. Evaluation of different kinetic models

As in the previous case, this test was conducted with the sample with the highest pozzolanic activity only, namely SCSCA1.

All the values considered were evaluated by fitting the mathematical equation to the experimental data ( $\alpha$  vs t) with the Levenberg-Marquardt non-linear least-square algorithm (26). The experimental results obtained with the direct (rapid chemical) method were used for this purpose.

The goodness of fit of the theoretical equations to the experimental data, and therefore of model validity and applicability, was evaluated with a series of relevant statistical parameters, namely: r,  $R^2$ , SE and RSS.

Figure 5 shows the model-fitted  $\alpha$  vs t curves. The statistical parameters obtained for each model are given in Table 3.

The Jander model (Eq. [2]) shows a good fit to the experimental results for the first two hours only, and deviates substantially for all other reaction times. This observation is confirmed by the statistical parameters in Table 3. Such a wide deviation between the model and the experimental results may be related to the rapid decrease in CH concentration in the SCSCA/CH solution. Moreover, the Jander model assumes diffusive control, which may not accurately describe developments in this case. It may be deduced from the results for this model that it does not describe the pozzolanic reaction kinetics in this system.

The modified Jander model, in turn (Eq. [3]) does not fit the experimental results for any reaction time, an observation confirmed by all the statistical parameters (Table 3). Particularly meaningful in this regard are results such as  $r = 0.0$  and  $R^2 = 0.0$ , which are indicative of the total lack of correspondence between the model and the experimental data. This suffices to show that the modified Jander model does not describe pozzolanic reaction kinetics in the SCSCA/lime system. The substantial deviation between the theoretical model and the experimental data might be related (as in the preceding case) to the rapid decline in CH concentration in the SCSCA/lime solution.

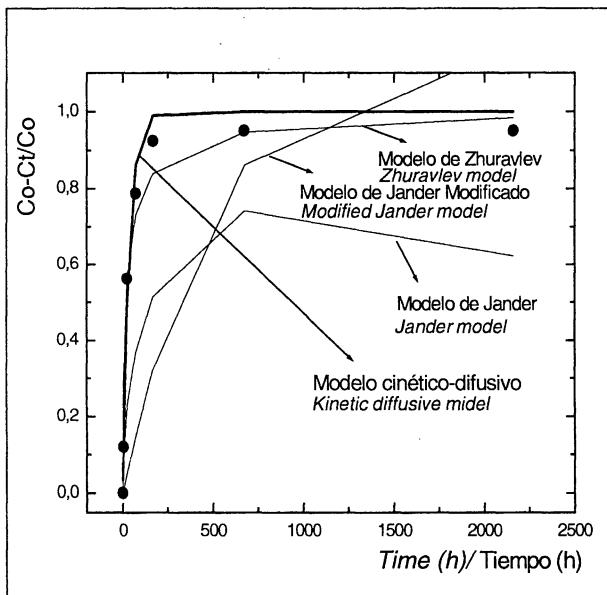


Figura 5.- Grado de reacción CH ( $\alpha$  vs  $t$ ) para las muestras de CPCAl.  
Ajuste de los diferentes modelos.

Figure 5.- Degree of reaction ( $\alpha$  vs  $t$ ): CH in sample SCSCA1.  
Model fits.

TABLA 3/TABLE 3

Coeficientes cinéticos y parámetros estadísticos obtenidos en el proceso de ajuste de los modelos matemáticos  
*Kinetic coefficients and statistical parameters found with different mathematical models*

Modelo Matemático <i>Mathematical model</i>	Parámetro Cinético <i>Kinetic parameter</i>	Error estándar (ES) <i>Standard error (SE)</i>	Coeficiente de correlación (r) <i>Correlation coefficient (r)</i>	Coeficiente de múltiple determinación ( $R^2$ ) <i>Multiple determination coefficient (<math>R^2</math>)</i>	Suma residual de cuadrados (SRC) <i>Residual sum of squares (RSS)</i>
Modelo de Jander (control difusivo) <i>Jander Model (diffusive control)</i>	$K_j$	$2,86 \cdot 10^{-4} \pm 1,65 \cdot 10^{-4}$	0,57735	0,33332	0,65261
Modelo Jander Modificado (control cinético) <i>Modified Jander Model (kinetic control)</i>	$K_j$	$7,2 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	0,0	1,10443
Modelo de Zhuravlev (control difusivo) <i>Zhuravlev Model (diffusive control)</i>	$K_z$	$4,19 \cdot 10^{-3} \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	0,98189	0,96409	0,03514
Modelo cinético-difusivo (control cinético) <i>Kinetic-diffusive model (kinetic control)</i>	$K$	$5,25 \cdot 10^{-2} \pm 0,48 \cdot 10^{-2}$	0,98958	0,97922	0,02085
	$n$	$2,95 \cdot 10^{-2} \pm 0,26 \cdot 10^{-2}$			

Sin embargo, el modelo de Zhuravlev (Ec. [4]) de acuerdo con lo que se aprecia en la figura (5), muestra aparentemente una buena correspondencia con los resultados experimentales. Sin embargo, cuando analizamos los parámetros estadísticos, vemos que el error estándar (ES) es muy grande, lo cual indica un error considerable de un 26.4% en el cálculo del parámetro cinético  $K_z$ , lo cual no es aceptable.

Es necesario señalar que para evaluar la precisión en el ajuste de un modelo hay que analizar todos los parámetros estadísticos y basta con que sólo un parámetro muestre una no-correspondencia con los resultados experimentales para afirmar que el modelo no describe el proceso experimental. Por lo tanto podemos afirmar que el modelo de Zhuravlev tampoco describe la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCAl/cal. Esto puede estar relacionado con el hecho de que este modelo asume un control difusivo, lo cual es posible que no ocurra.

En el caso de la aplicación del modelo cinético-difusivo propuesto, se obtiene una buena correspondencia entre el modelo matemático y los resultados experimentales, manifestándose un control cinético, lo cual ya fue analizado al comienzo de esta sección. Los valores de todos los parámetros estadísticos (Tabla 3) confirman este hecho.

De acuerdo con todos los resultados analizados, podemos afirmar que el modelo cinético-difusivo (con control cinético) describe bien la cinética de reacción puzolánica tanto para pequeños como para grandes tiempos de reacción en el sistema CPCAl/cal. La aplicación del modelo nos permite el cálculo de las constantes de velocidad de reacción del proceso y caracterizar, por lo tanto, la actividad puzolánica de este material.

## 5. CONCLUSIONES

El estudio realizado nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

1. Todas las cenizas de PCA presentan una alta reactividad puzolánica, pero con diferentes velocidades de reacción en dependencia del contenido de arcilla y la temperatura de calcinación. La muestra CPCAl muestra las mejores condiciones de activación con una constante de velocidad del orden de  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .
2. El modelo cinético-difusivo usado para describir la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCAl/cal y evaluar la actividad puzolánica a partir del cálculo de los coeficientes cinéticos, es válido independientemente del método de actividad puzolánica experimental utilizado.
3. Los modelos clásicos de Jander, Jander Modificado y Zhuravlev, los cuales consideran control difusivo, cinético

*From the graph in Figure 5, the Zhuravlev model (Eq. [4]) appears to fit the experimental results well. This finding is belied by the statistical parameters, however, inasmuch as the standard error (SE) -26.4% - for the kinetic parameter  $K_z$  is too large to be acceptable.*

*It should be stressed in this regard that all the statistical parameters must be analyzed when evaluating data fitting, and that non-correspondence of any one of those parameters provides sufficient grounds to dismiss the model as an apt description of the experimental process. It may, therefore, be sustained that the Zhuravlev model does not describe pozzolanic reaction kinetics in the SCSCAl/lime system, either. The explanation may be that this model assumes diffusive control, which may in fact not be involved in this reaction.*

*In the kinetic-diffusive model proposed, there is good mathematical model/ experimental data correspondence, providing evidence of kinetic control, as discussed above. The values of all the statistical parameters (Table 3) confirm this finding.*

*In light of the results analyzed, it may be sustained that the kinetic-diffusive model (with kinetic control) affords a good description of pozzolanic reaction kinetics in the SCSCAl/lime system for both short and long reaction times. The model can be used to calculate the reaction rate constants and therefore characterize the pozzolanic activity of this material.*

## 5. CONCLUSIONS

*The following conclusions may be drawn from the study conducted:*

1. All the types of sugar cane straw tested showed high pozzolanic activity, but with different reaction rates depending on the clay content and calcination temperature. Sample SCSCAl had the highest pozzolanic activity, with a reaction rate constant on the order of  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .
2. The kinetic-diffusive model used to describe pozzolanic reaction kinetics in the SCSCAl/lime system and evaluate pozzolanic activity from the kinetic coefficients calculated is valid regardless of the experimental method used to determine pozzolanic activity.
3. The classic Jander, modified Jander and Zhuravlev models, which respectively assume diffusive, kinetic and

y difusivo respectivamente no describen la cinética de reacción puzolánica en el sistema CPCAl/cal y no permiten calcular los coeficientes cinéticos que caracterizan la actividad puzolánica de este material.

4. El modelo cinético-difusivo propuesto por los autores es, de los modelos analizados, el que mejor describe la cinética de reacción en este sistema. El modelo permite el cálculo de las constantes cinéticas de velocidad de reacción, que caracterizan rigurosamente la actividad puzolánica de este material.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Mixta CSIC (España) y al CITMA (Cuba) (específicamente a la Universidad Central de Las Villas (UCLV)) la financiación a este Proyecto Conjunto de Investigación (N. Refencia: 2003CU009).

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas y A. Uria. *Estudio de la inestabilidad en escorias negras de horno de arco eléctrico*, Mater Construcc, Vol. 52 nº 267 (2002) 79-83.
- (2) R. Mejía, J. Torres y A. C. Guerrero. *Análisis del proceso térmico de una puzolana*, Mater Construcc, Vol. 54 nº 274 (2004) 65-72.
- (3) S. Sugita, M. Shoga, H. Tokuda. *Evaluation of pozzolanic activity of rice husk ash*, in: V.M. Malhotra (Ed), Proceeding of the 4<sup>th</sup> CANMET/ACI Inter. Conf. on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, ACI SP-132, Istambul, Vol.1, 1992, pp 495-512.
- (4) S. D. Ramaswamy, C.K. Murthy, T.S. Nagaraj. *Use of waste materials and industrial by-products in concrete construction*, in Concrete Technology and Design: New Concrete Materials, Ed: R.N. Swamy, University Press, Surrey, Vol 1, (1983), pp 137-169.
- (5) J. F. Martirena, B. Middendorf, H. Budelman. *Use of wastes of the sugar industry as pozzolan in lime-pozzolan binders: Study of the reaction*, Cem. Concr. Res., 28 (1998) 1525-1536.
- (6) J. Payá, J. Monzo, M. V. Borrachero, L. Díaz-Pinzón and L. M. Ordóñez. *Sugar-cane vagase ash (SCBA): Studies on its properties for reusing in concrete production*, J. Chemical Technology and Biotechnology (77) (2002) 321-325.
- (7) N. B. Sing, V. D. Sing, Sarita Rai. *Hydration of bagasse ash-blended Portland cement*, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 1485-1488.
- (8) J. F. Martirena, S. Betancourt, R. González, P. Ruiza and P. Roque. Biomass for the manufacture of building materials. The efficiency at small scale of production, Basin News No 18, November 1999.
- (9) M. I. Sánchez de Rojas, J. Rivera and M. Frías. *Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate*, Cem. Concr. Res., 29 (6) (1999) 945-949.
- (10) M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, J. Cabrera. *The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in MK-cement mortars*, Cem. Concr. Res., 30 (2) (2000) 209-216.
- (11) N. Y. Mostafa, S. A. S. El-Hemaly, E. I. Al-Wakeel, S. A. El-Korashy, P. W. Brown. *Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products. I. Silica fume and dealuminated kaolin*, Cem. Concr. Res., 31 (2001) 467-474.
- (12) C.S. Poon, L.Lam, S.C. Kou, Y.L. Wong, R. Wong. *Rate of pozzolanic reaction in high-performance cement pastes*, Cem. Concr. Res., 31 (2001) 1301-1306.
- (13) W. Jander. *Reaktionen im festen zustande bei hoheren temperaturen*, Z. Anorg. Allg. Chem. 163 (1-2) (1927) 1-30.
- (14) V. Kind, V. F. Zhuravlev. *Electrical conductivity of setting Portland cements*, Tsement 5 (1937) 21– 26.
- (15) R. Kondo, K. Lee, M. Diamon. *Kinetics and mechanism of hydrothermal reaction in lime-quartz-water systems*, J. J. Ceram. Soc. 84 (1976) 573-578.
- (16) S. S. Tamhankar, L. K. Doraiswamy. *Analysis of solid-solid reactions. A Review*, AIChE Journal. 25 (1979) 561-582.
- (17) J. Cabrera and M. Frías. *Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system*, Cem. Concr. Res., 31 (2)(2001) 177-182.
- (18) M. Frías and J. Cabrera. *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems*, Cem. Concr. Res., 32 (2002) 133-138.
- (19) C. Shi, R. Day. *Pozzolanic reaction in the presence of chemical activator: Part I. Reaction kinetics*, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 51-58.
- (20) A. Bejjak, V. Alujevic. *A kinetic study of hydrothermal reactions in C<sub>3</sub>S-Quartz system: I. Determination of rate constants for processes with two acceleration periods*, Cem. Concr. Res., 11 (1981) 19-27.

*diffusive control, do not describe pozzolanic reaction kinetics in the SCSCA/lime system and do not yield kinetic coefficients that characterize the pozzolanic activity of this material.*

*4. The kinetic-diffusive model proposed by the authors is, of the models analyzed, the one that best describes the reaction kinetics of this system and can be used to calculate the reaction rate kinetic constants that correctly characterize pozzolanic activity in sugar cane straw-clay ash.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This joint research project (reference No. 2003CU009) was funded by the Spanish Senior Research Council's Mixed Commission and the Cuban CITMA (specifically the Central University of Las Villas).*

- (21) V. Alujevic, A. Bezjak. *A kinetic study of hydrothermal reactions in C<sub>x</sub>S-Quartz system:II. Influence of granulometry of quartz and the treatment of samples*, Cem. Concr. Res., 13 (1983) 34-40.
- (22) P. R. Khangaonkar, A. Rahmat, K. G. Jolly. *Kinetic study of the hydrothermal reaction between lime and rice-husk-ash silica*, Cem. Concr. Res., 22 (1992) 577-588.
- (23) E. Villar-Cociña, E. Valencia-Morales, R. González-Rodríguez and J. Hernández-Ruiz. *Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model*, Cem. Concr. Res., 33 (2003) 517-524.
- (24) M. Frías, E. Villar-Cociña, M. I. Sánchez de Rojas, E. Valencia-Morales. *The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetics constants of the pozzolanic reaction in SCSCA-lime systems: Application of a kinetic-diffusive model* (submitted to Cem. Concr. Res.).
- (25) E. Villar-Cociña, M. Frías, E. Valencia-Morales and M. I. Sánchez de Rojas. *An evaluation of different kinetic models for determinating the kinetic coefficients in SCSC/lime system* (submitted to Advances in Cement Research).
- (26) G. A. F. Seber and C. J. Wild. *Nonlinear Regression*, Wiley & Sons, New York (1989).

\* \* \*