



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación y mejoramiento del desempeño como material cementante suplementario de un residuo de construcción y demolición (finos de excavación)

Hernán Gonzalo Yanguatin Botina

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Área Curricular de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2018

Evaluación y mejoramiento del desempeño como material cementante suplementario de un residuo de construcción y demolición (finos de excavación)

Hernán Gonzalo Yanguatin Botina

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:

PhD. José Herney Ramírez Franco

Codirector:

PhD. Jorge Iván Tobón

Línea de Investigación:

Materiales para Construcción y Desarrollo Sostenible

Grupos de Investigación:

Grupo de investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Grupo de Investigación en Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Área Curricular de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2018

Productos relacionados

Artículo en revista científica

1. Yanguatin H, Tobón J, Ramírez J (2017). Pozzolanic reactivity of kaolin clays, a review. Revista Ingeniería de construcción 32:13–24. ISSN 0718-5073. DOI: 10.4067/S0718-50732017000200002

Proceedings

1. H. Yanguatin; A. Tironi; J. Tobón; H. Ramírez. Evaluación del potencial puzolánico de un residuo de construcción y demolición colombiano. Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – JIM, 2017. ISBN 978-950-532-350-0

En eventos

1. Yanguatin H, Tobón J, Ramírez J. Effects of thermic treatments on mineralogy and morphologic characteristics of a construction and demolition waste (excavation clays), for its use as supplementary cementitious material. XXV International Materials Research Congress. August 14 – 19, 2016. Cancun, Mexico.

2. Yanguatin H, Tobón J, Ramírez J. Activación térmica de un residuo de construcción y demolición (arcillas de excavación). Coloquio internacional interdisciplinario Colombia - Francia. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Marzo 13 – 15, 2017. Bogotá, Colombia.

3. H. Yanguatin, A. Tironi, J. Tobón, H. Ramírez. Evaluación y mejoramiento de la actividad puzolánica de un residuo de construcción y demolición. 3^{ras} Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica. Octubre 9 – 13, 2017. Mar del Plata, Argentina

4. Yanguatin H, Tobón J, Ramírez J. Assesment of calcination for a construction and demolition waste (excavation clays), based on physical characteristics and mineralogy. 2nd International Conference on Calcined Clays. December 5 – 7, 2017. Havana, Cuba.

5. H. Yanguatin, A. Tironi, J. Tobón, H. Ramírez. Efecto de arcillas excavadas calcinadas y molidas sobre las propiedades de cementos mezcla: Estudio de hidratación. VIII Congreso Internacional Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Noviembre 5 – 9, 2018. Olavarría, Argentina

Dedicatoria

A las mujeres más importantes en mi vida, mi mamá, nunca te fuiste, solo que ahora estás más cerca de mi corazón.

Mi esposa, con quien por su comprensión y apoyo, hemos podido culminar otra aventura.

Agradecimientos

A mis profesores directores Dr. Herney Ramírez (Universidad Nacional de Colombia – Bogotá) y Dr. Jorge Iván Tobón (Universidad Nacional de Colombia – Medellín), quienes tuvieron la paciencia para compartirme sus conocimientos.

A la Dra. Alejandra Tironi por acogerme en su Laboratorio de la UNCPBA, su calidad académica y personal son algunas de las mejores cosas que tiene la ciudad de Olavarría.

A la Universidad Nacional de Colombia, a sus profesores por sus orientaciones y conocimientos, particularmente al profesor Juan Manuel Lizarazo. A los directores y técnicos de los laboratorios de Tratamientos Térmicos, Electroquímica y Catálisis, y Estructuras, especialmente a Ricardo Cortés.

A CEMEX Colombia por facilitarnos el acceso para la toma de muestras, especialmente al Ing. Jhon Jairo Giraldo por su gestión y orientaciones.

Al Programa de becas doctorales COLCIENCIAS por el apoyo económico.

A la Vicedecanatura de Investigación y Extensión de la Facultad de Ingeniería y a la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá por los recursos aprobados mediante las convocatorias de investigación y el apoyo de movilidad.

Resumen

En esta investigación se estudió la transformación de un residuo de excavación en un material cementante suplementario a partir de tratamientos térmicos, estableciendo la forma en que las características físicas y mineralógicas de este tipo de residuos influyen en su actividad puzolánica. De esta manera, se definió también un tratamiento mecánico para mejorar dicha actividad.

La fase experimental inició con la toma de cinco muestras de arcillas residuales excavadas, que fueron caracterizadas química, física y mineralógicamente mediante fluorescencia de rayos X, granulometría laser, área superficial específica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico. Estas arcillas con un contenido de caolinita entre el 18% y el 42%, se calcinaron a 550 °C, 650 °C y 750 °C, con tiempos de residencia de 1 y 3 horas. La evaluación del efecto de estos tratamientos sobre el área superficial específica - BET de cada arcilla, mediante un experimento factorial de 2 factores (temperatura y tiempo) en un diseño de bloques completos al azar sin replica; mostró que ambos efectos fueron significativos con un nivel de confianza del 90%.

Para cada tratamiento fue calculado el grado de deshidroxilación de las arcillas y la relación con las variables que presentan un efecto significativo, esto se determinó a partir de un modelo de regresión lineal múltiple. El modelo muestra que los mejores tratamientos térmicos corresponden a la calcinación a 550 °C por 1 hora y 650 °C por 3 horas, teniendo en cuenta también su efecto sobre las características físicas y la composición mineralógica. Posteriormente en un segundo muestreo y para la validación de estos tratamientos, se tomaron cinco arcillas excavadas con contenidos de caolinita entre el 20% y el 60%, evaluando el efecto sobre la superficie específica Blaine, el diámetro promedio de partícula, la distribución granulométrica y su composición mineralógica.

La actividad puzolánica se evaluó en pastas de cal mezclada con cada arcilla calcinada, determinando el porcentaje de fijación de hidróxido de calcio, después de 7 y 28 días de hidratación. En morteros de cemento tipo A (moderado contenido de C_3A) mezclado con cada una de las arcillas calcinadas se determinó su resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado, mientras que en pastas mezcladas con cemento tipo B (bajo contenido de C_3A) se llevó a cabo el ensayo de Frattini a edades de 2, 7 y 28 días.

Las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C mezcladas con cal, presentaron los mayores porcentajes de fijación de $Ca(OH)_2$; y estas mismas arcillas calcinadas y mezcladas con el cemento tipo B, muestran el desarrollo de actividad puzolánica tanto a 7 como a 28 días. Para estudiar el efecto de la temperatura de calcinación, el tiempo de curado y el tipo de muestra sobre la fijación de hidróxido de calcio, la reducción de $[CaO]$ según Frattini y sobre la resistencia a la compresión de las arcillas calcinadas, se utilizó un experimento factorial de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar sin replica. De igual forma, mediante un modelo de regresión lineal múltiple se determinaron cuáles son las características físicas y mineralógicas que tienen efectos significativos sobre la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas.

Para mejorar esta actividad puzolánica, las arcillas calcinadas fueron molidas mecánicamente durante 10 y 30 minutos; para luego ser mezcladas con el cemento tipo B en una proporción 1:5, y llevar a cabo el test de Frattini. Los resultados mostraron que a 7 días de edad, la mayor actividad puzolánica corresponde a las arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos. Luego estas mismas arcillas se mezclaron con el cemento tipo B en morteros, para determinar su resistencia a la compresión; los morteros con arcillas calcinadas cuyo contenido de caolinita fue superior al 50%, alcanzaron una resistencia mayor que la muestra control. Nuevamente, mediante un modelo de regresión lineal múltiple se determinaron cuáles características físicas y mineralógicas tuvieron efectos significativos sobre la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas y molidas.

Se concluye que la calcinación a 550 °C y 650 °C de arcillas residuales excavadas permite su uso como material cementante suplementario, cuya actividad puzolánica está determinada por el contenido de caolinita, la fase amorfa, la superficie Blaine y la temperatura de calcinación. El mejoramiento de esta actividad se logra con una molienda mecánica adicional a la activación térmica, en cuyo caso se encuentra determinada por

el contenido de caolinita, su grado de orden, la fase amorfa y la superficie Blaine; obteniendo diferentes grados de reactividad para satisfacer restricciones de uso y costo energético.

Palabras clave: Arcillas calcinadas, Arcillas excavadas, Caolinita, Puzolana, Material Cementante Suplementario

Abstract

In this research it was studied the excavated waste clays transformation mechanism into a supplementary cementitious material using thermic treatments, establishing the way the physics and mineralogical characteristics of this waste type influence or affect its pozzolanic activity. Thus, a mechanical treatment was defined also to improve the above activity.

The experimental phase started taking five samples of excavated waste clays, which were characterized chemical, physical and mineralogically by X Ray fluorescence, laser granulometry, specific surface area, X Ray diffraction, scanning electronic microscope and thermogravimetric analysis. These clays with kaolinite contents between 18% and 42% were calcined to 550 °C, 650 °C and 750 °C, with 1 and 3 hours of residence. The evaluation of the effect of these treatments on the superficial specific area - BET of every clay, by a factorial experiment of 2 factors (temperature and time) in a randomized complete blocks design without replication; it showed that both effects were significant with a confidence level of 90 %.

The degree of dehydroxylation was calculated for each treatment and by a multiple linear regression model was determined the relation with the variables with significant effect. According to the model, the best thermic treatments correspond to calcination to 550 °C by 1 hour and 650 °C by 3 hours, considering the effect on the physics characteristics and mineralogical composition also. To validate these treatments, in a second sampling were collected five clays with kaolinite content between 20% and 60%, evaluating the

effect on specific surface area Blaine, distribution particle size and mineralogical composition.

The pozzolanic activity was evaluated in lime pastes blended with each calcined clay, determining the calcium hydroxide fixation percentage, after 7 and 28 days of hydration. The compressive strength of the calcined clays 7 and 28 cured days, were determined in mortars of cement kind A (C_3A moderate content) mixed with each one of the calcined clays, while Frattini test was realized 2, 7 and 28 days of hydration with mixed paste with cement kind B (C_3A low content).

The excavated calcined clay at 650 °C mix with lime, showed the highest $Ca(OH)_2$ fixation percentages, and the same calcined clays mixed with cement kind B showed pozzolanic activity at 7 as well as 28 days. To study the calcination temperature and the cured time effect over the calcium hydroxide fixation, the $[CaO]$ reduction according to the Frattini test and over the compressive strength of samples with calcined clays, was established a factorial experiment with two factors in a randomized complete blocks without replication. The physics and mineralogical characteristics with significant effects on the calcined clays pozzolanic activity were determined using a multiple linear regression model.

In order to improve the pozzolanic activity found, calcined clays were milled for 10 and 30 minutes. Frattini test was assessed on pastes made with cement B-calcined clays and pastes with cement B-milled calcined clays; it found that pastes with metakaolin from calcined clays at 650°C exhibit the highest pozzolanic activity at 7 days. These milled calcined clays were mixed with mortars of cement kind B to evaluate compressive strength. The strength values higher than mortar control correspond to mortars with milled calcined clays and kaolinite contents above 50%. Statistical modelling shows that the pozzolanic activity improvement at different ages depends of kaolinite content, order degree, amorphous phase and specific surface Blaine.

Finally is concluded that calcination at 550 °C and 650 °C of excavated waste clays allows their use as supplementary cementitious materials and their pozzolanic activity is determined by kaolinite content, amorphous phase, specific surface Blaine and calcination temperature. The improved pozzolanic activity was obtained by mechanic

milling after the thermic activation and is determined by kaolinite content, order degree, amorphous phase and specific surface Blaine.

Keywords: Calcined clays, Excavated waste clays, Kaolinite, Pozzolan, Supplementary Cementitious Material

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XVII
Lista de tablas	XIX
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	21
Introducción.....	23
1. Materiales Cementantes Suplementarios	31
1.1 Arcillas.....	34
1.1.1 Técnicas de caracterización.....	38
1.1.2 Activación térmica de arcillas	41
1.1.3 Actividad puzolánica	44
1.1.4 Métodos para evaluar la actividad puzolánica	47
1.2 Actividad puzolánica de arcillas calcinadas.....	49
1.2.1 Análisis estadístico.....	57
1.3 Mejoramiento de la actividad puzolánica.....	62
1.4 Residuos de Construcción y Demolición (RCD).....	65
1.4.1 Uso de RCD como materiales cementantes suplementarios.....	70
2. Materiales y métodos	73
2.1 Generalidades	73
2.2 Materiales.....	74
2.2.1 Arcillas residuales excavadas	74
2.2.2 Cementos.....	75
2.2.3 Arena	76
2.2.4 Cal	76
2.3 Metodología.....	76
2.3.1 Activación térmica de arcillas de excavación.....	80
2.3.2 Actividad puzolánica	83
2.3.3 Mejoramiento de la actividad puzolánica	87
3. Resultados y discusión	91
3.1 Caracterización de arcillas residuales excavadas.....	91
3.1.1 Determinación de las propiedades físicas	91
3.1.2 Propiedades químicas.....	92
3.1.3 Morfología.....	92
3.1.4 Composición mineralógica por TGA	94

3.1.5	Composición mineralógica por DRX	95
3.2	Efectos de la activación térmica	97
3.2.1	Características físicas.....	98
3.2.2	Grado de deshidroxilación	101
3.2.3	Composición mineralógica.....	103
3.3	Validación de tratamientos térmicos	105
3.4	Actividad puzolánica.....	112
3.4.1	Fijación de CH	112
3.4.2	Ensayo de Frattini.....	118
3.4.3	Resistencia a la compresión	125
3.4.4	Análisis mineralógico de pastas de cemento	133
3.5	Modelos estadísticos.....	135
3.5.1	Fijación de CH	135
3.5.2	Resistencia a compresión.....	141
4.	Mejoramiento de la actividad puzolánica	147
4.1	Efectos del tratamiento mecánico.....	147
4.1.1	Características físicas.....	147
4.2	Actividad puzolánica.....	153
4.2.1	Ensayo de Frattini.....	153
4.2.2	Resistencia a la compresión	158
4.2.3	Análisis mineralógico de pastas de cemento	165
4.3	Modelo estadístico	168
4.3.1	Resistencia a la compresión	168
4.4	Actividad puzolánica mejorada	173
4.4.1	Ensayo de Frattini.....	173
4.4.2	Incremento de la resistencia a la compresión	177
4.5	Discusión final	179
5.	Conclusiones y recomendaciones	189
5.1	Conclusiones.....	189
5.2	Recomendaciones.....	195
	Bibliografía	197

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1:	Diagrama ternario ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) de materiales cementantes [53]....34
Figura 1-2:	Bosquejo de la capa tetraédrica de un mineral de arcilla [57].35
Figura 1-3:	Bosquejo de la capa octaédrica de un mineral de arcilla [57].....36
Figura 1-4:	Estructuras y formulas ideales de minerales de arcilla.....38
Figura 1-5:	Composición mineralógica de diferentes arcillas [31].....50
Figura 1-6:	Relación entre la fijación de CH con el d_{50} y el área BET [31].56
Figura 1-7:	Fijación de CH en función del contenido de caolinita [31].57
Figura 1-8:	Mapa Geológico de la Sabana de Bogotá [99].69
Figura 2-1:	Diagrama del programa experimental desarrollado.....77
Figura 2-2:	Mapa de zonificación geotécnica de Bogotá [99].78
Figura 2-3:	Toma de muestras de arcillas residuales de excavación.79
Figura 2-4:	Secado de muestras.....79
Figura 2-5:	Caracterización física de arcillas en Colombia.....80
Figura 2-6:	Caracterización física de arcillas en Argentina.....81
Figura 2-7:	Activación térmica de arcillas en Colombia.82
Figura 2-8:	Activación térmica de arcillas en Argentina.....83
Figura 2-9:	DTG de pastas CH – AC1.....84
Figura 2-10:	Preparación de pastas de cal84
Figura 2-11:	Ensayo de Frattini.....85
Figura 2-12:	Preparación de morteros para resistencia a compresión86
Figura 2-13:	Ensayo a compresión de morteros con arcillas calcinadas87
Figura 2-14:	Ensayos sobre arcillas calcinadas88
Figura 2-15:	Preparación de morteros cemento B:arcillas calcinadas-molidas.....89
Figura 2-16:	Curado de probetas de cemento B:arcillas calcinadas-molidas89
Figura 2-17:	Ensayo a compresión en UNCPBA.....90
Figura 3-1:	Micrografías de arcillas de excavación93
Figura 3-2:	Curvas TG de arcillas excavadas94
Figura 3-3:	Difractograma de arcillas de excavación.....96
Figura 3-4:	Área superficial específica y d_{50} vs T.....98
Figura 3-5:	Curvas TGA para arcillas crudas y calcinadas.....101
Figura 3-6:	Porcentaje de deshidroxilación por tratamiento térmico102
Figura 3-7:	Difractogramas de arcillas crudas y calcinadas (AC6 - AC10)104
Figura 3-8:	Relación entre superficie Blaine y el d_{50} de arcillas (A1 - A5).....106
Figura 3-9:	Distribución de tamaño de partícula para arcillas calcinadas107

Figura 3-10:	Micrografías de arcillas excavadas calcinadas (AC1 y AC4).	109
Figura 3-11:	Micrografías de arcillas excavadas calcinadas (AC2, AC3, AC5 y CC).	110
Figura 3-12:	Difractogramas de arcillas crudas y calcinadas (AC1-AC5).	111
Figura 3-13:	Fijación de CH en arcillas calcinadas.	112
Figura 3-14:	Correlación entre contenido de caolinita y fijación de CH.	114
Figura 3-15:	Relación entre superficie específica Blaine y fijación de CH.	114
Figura 3-16:	Relación entre d_{10} y fijación de CH.	115
Figura 3-17:	Difractogramas de pastas de cal / (AC2-AC3)	116
Figura 3-18:	Región de los C-S-H en pastas de cal / (AC2-AC3).....	117
Figura 3-19:	Ensayo de Frattini para pastas de cemento B – arcilla calcinada.	119
Figura 3-20:	Ensayo de Frattini en pastas de cemento B y Fijación de CH.....	120
Figura 3-21:	Relación entre el contenido de K y el orden de reactividad (AC1-AC5)	123
Figura 3-22:	Relación entre superficie Blaine y orden de reactividad (AC1-AC5)	123
Figura 3-23:	Resistencia a compresión de morteros de cemento A:(AC1-AC5).....	126
Figura 3-24:	Relación entre %K y RC de morteros con AC1-AC5	128
Figura 3-25:	Relación entre índice $FWHM_{001}$ y RC de morteros	129
Figura 3-26:	Relación entre superficie Blaine y RC de morteros con AC1-AC5	129
Figura 3-27:	IRC en morteros cemento A:(AC1-AC5).....	131
Figura 3-28:	Relación entre fijación de CH y RC en morteros-arcillas calcinadas	131
Figura 3-29:	Difractogramas para pastas hidratadas de cemento B:AC1 y AC5	134
Figura 3-30:	Residuos estandarizados para fijación de CH.	139
Figura 3-31:	Fijación de cal experimental y calculada	140
Figura 3-32:	Residuos estandarizados para resistencia a compresión	144
Figura 3-33:	RC experimental y calculada de morteros con arcillas calcinadas	145
Figura 4-1:	Distribución de partícula en arcillas crudas, calcinadas y molidas	148
Figura 4-2:	Efecto de la molienda sobre la superficie Blaine y d_{50}	151
Figura 4-3:	Ensayo de Frattini para pastas de cemento – arcillas molidas.	154
Figura 4-4:	Relación entre %K y el orden de reactividad de arcillas molidas	157
Figura 4-5:	Relación entre d_{50} y reactividad de arcillas molidas	158
Figura 4-6:	RC de morteros tipo B con arcillas calcinadas y molidas.	159
Figura 4-7:	Relación entre %K y RC de morteros con arcillas molidas	161
Figura 4-8:	Incremento de RC en morteros con arcillas molidas.....	162
Figura 4-9:	Relación entre d_{50} y RC de morteros con arcillas molidas	163
Figura 4-10:	Difractogramas para pastas hidratadas	167
Figura 4-11:	Residuos estandarizados para RC de arcillas calcinadas-molidas.	171
Figura 4-12:	RC experimental y calculada de morteros con arcillas calcinadas-molidas.	172
Figura 4-13:	Comparación de resultados del ensayo de Frattini	174
Figura 4-14:	Comparación de incrementos de resistencia a compresión.....	177
Figura 4-15:	Relación entre ensayo de Frattini e IRC.	183
Figura 4-16:	Relación entre ensayo de Frattini e IAR.	185
Figura 4-17:	Relación entre ensayo de Frattini e IRC para arcillas calcinadas-molidas.	186

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Composición química de algunos materiales puzolánicos [22].	33
Tabla 1-2: Clasificación de minerales de arcilla [57].	37
Tabla 1-3: Técnicas utilizadas para caracterización de arcillas [31].	51
Tabla 1-4: Análisis de varianza en un experimento factorial.	59
Tabla 1-5: Análisis de varianza en la regresión múltiple.	60
Tabla 1-6: Clasificación de los Residuos de Construcción y Demolición – RCD [97].	66
Tabla 1-7: Volumen proyectado anual de RCD en Bogotá [14].	67
Tabla 1-8: Producción porcentual estimada por tipo de RCD, año 2012 [14].	68
Tabla 2-1: Composición química de los cementos A y B.	75
Tabla 2-2: Composición mineralógica del Clinker (A y B).	75
Tabla 2-3: Especificaciones técnicas de la cal.	76
Tabla 3-1: Características físicas de las arcillas de excavación.	91
Tabla 3-2: Composición química de arcillas excavadas.	92
Tabla 3-3: Contenido inicial de caolinita en arcillas excavadas.	95
Tabla 3-4: Composición mineralógica de arcillas residuales excavadas.	96
Tabla 3-5: Índice de cristalinidad para arcillas A1 – A5.	97
Tabla 3-6: Análisis de varianza para d_{50} .	99
Tabla 3-7: Análisis de varianza para BET.	100
Tabla 3-8: Prueba de Duncan para d_{50} y para BET.	100
Tabla 3-9: Determinantes del grado de deshidroxilación: Análisis de regresión.	103
Tabla 3-10: Orden decreciente de actividad puzolánica según fijación de CH.	113
Tabla 3-11: Análisis de varianza para fijación de CH.	117
Tabla 3-12: Prueba de Duncan para fijación de CH.	118
Tabla 3-13: Orden de actividad puzolánica para arcillas calcinadas según Frattini.	122
Tabla 3-14: Análisis de varianza para el ensayo de Frattini.	124
Tabla 3-15: Prueba de Duncan para ensayo de Frattini.	125
Tabla 3-16: Resistencia a compresión de morteros de cemento A:(AC1-AC5).	126
Tabla 3-17: Análisis de varianza para la resistencia a la compresión.	132
Tabla 3-18: Prueba de Duncan para resistencia a compresión.	133
Tabla 3-19: Análisis de regresión para la fijación de CH.	137
Tabla 3-20: Análisis de varianza para el modelo de fijación de CH.	137
Tabla 3-21: Estadístico Durbin-Watson para fijación de CH.	138
Tabla 3-22: Prueba general de White para fijación de CH.	139

Tabla 3-23:	Análisis de regresión para RC con arcillas excavadas calcinadas	142
Tabla 3-24:	Análisis de varianza para el modelo de RC.....	143
Tabla 3-25:	Estadístico Durbin-Watson para RC con arcillas calcinadas	143
Tabla 3-26:	Prueba general de White para Resistencia a compresión	145
Tabla 4-1:	Propiedades físicas de arcillas calcinadas y molidas	150
Tabla 4-2:	Análisis de varianza para el d_{50} de arcillas calcinadas-molidas.....	152
Tabla 4-3:	Prueba de Duncan para d_{50} de arcillas calcinadas-molidas.....	153
Tabla 4-4:	Orden de actividad puzolánica de arcillas molidas, según Frattini.....	155
Tabla 4-5:	Resistencia a compresión de morteros con arcillas molidas	160
Tabla 4-6:	Orden decreciente de reactividad de arcillas molidas según RC.....	162
Tabla 4-7:	Resultados por ensayo para arcillas calcinadas y molidas.....	164
Tabla 4-8:	Análisis de regresión para RC con arcillas excavadas calcinadas-molidas. ...	169
Tabla 4-9:	Análisis de varianza para el modelo de RC con arcillas calcinadas-molidas. .	170
Tabla 4-10:	Estadístico Durbin-Watson para RC con arcillas calcinadas – molidas. ...	170
Tabla 4-11:	Prueba general de White para RC de arcillas calcinadas-molidas.	171
Tabla 4-12:	Análisis de varianza para Frattini en arcillas calcinadas-molidas.	176
Tabla 4-13:	Prueba de Duncan para Frattini en arcillas calcinadas-molidas	176
Tabla 4-14:	Análisis de varianza para el IRC.	178
Tabla 4-15:	Prueba de Duncan para IRC	179

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
B_i	Coefficientes mínimos cuadrados		
R^2	Coefficiente determinación de ajuste		

Abreviaturas

Abreviatura	Término
A1 – A5	Arcillas excavadas, 2 ^{do} muestreo
A6 – A10	Arcillas excavadas, 1 ^{er} muestreo
AC1 – AC5	Arcillas calcinadas a 550°C y 650°C
AC6 – AC10	Arcillas calcinadas a 550°C, 650°C y 750°C
AC1QM10 – AC5QM10	Arcillas calcinadas a 550°C, molidas 10 minutos
AC1SM10 – AC5SM10	Arcillas calcinadas a 650°C, molidas 10 minutos
AC1SM30 – AC5SM30	Arcillas calcinadas a 650°C, molidas 30 minutos
ASE	Área superficial específica
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
CE	Conductividad eléctrica
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
C-A-S-H	Silicoaluminato cálcico hidratado
C ₂ ASH ₈	Strätlingita
C ₆ AS ₃ H ₃₂	Ettringita
CC	Caolín comercial
CC	Carbonato de calcio
CH	Hidróxido de calcio – Portlandita – Cal
C-S-H	Gel de Silicato cálcico hidratado – gel de Tobermorita
CP	Cemento Portland
DE	Desviación estándar
d	Días
d ₁₀	Percentil 10 del tamaño de partícula
d ₅₀	Diámetro promedio de partícula
d ₉₀	Percentil 90 del tamaño de partícula
DRX (XRD)	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
FRX (XRF)	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de

Abreviatura	Término
<i>FWHM</i>	Fourier
<i>g</i>	Ancho total a la altura media
<i>GEI</i>	Gramo
<i>Hc</i>	Gases de efecto invernadero
<i>IRC</i>	Hemicarboaluminatocálcico
<i>IAR</i>	Incremento de la resistencia a la compresión
<i>ICP-OES</i>	Índice de actividad resistente
<i>K</i>	Espectroscopía de plasma
<i>Mc</i>	Caolinita
<i>MCS</i>	Monocarboaluminatocálcico
<i>MK</i>	Material cementante suplementario
<i>MK1 – MK5</i>	Metacaolín
<i>MK6 – MK10</i>	Metacaolín de arcillas A1 – A5
<i>MPa</i>	Metacaolín de arcillas A6 – A10
<i>Ms</i>	Megapascales
<i>P₀</i>	Monosulfoaluminatocálcico
<i>Q</i>	Índice de cristalinidad determinado por FTIR
<i>RCD</i>	Cuarzo
<i>RC</i>	Residuos de construcción y demolición
<i>SEB</i>	Resistencia a compresión
<i>SEM</i>	Superficie específica Blaine
<i>t</i>	Microscopía electrónica de barrido
	Toneladas

Introducción

El cemento es uno de los materiales de construcción más ampliamente usados, con una producción global de 4100 Mt en el año 2015 y un estimado de 4200 millones para el año 2016 [1]. El uso generalizado y amplio se debe a la abundancia de materias primas para su fabricación, además del bajo costo, la versatilidad y adaptabilidad del concreto a formas estructurales diversas [2].

Se reconoce que los impactos ambientales de la producción del cemento son significativos. El sector de la construcción es reconocido como una fuente importante de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI); cuando se consideran todas las emisiones GEI generadas por actividades humanas, se encuentra que la industria del cemento es responsable por el 3% de tales emisiones y además produce entre 5% y 8% de las emisiones globales de CO₂ [3,4,5,6,7].

El 35% de las emisiones se deben a los combustibles fósiles, dado que el cemento Portland es un material intensivo en energía, requiriendo 4 – 5 GJ/t para su producción [8], un 15% está relacionado con actividades conexas como transporte y consumo de electricidad; mientras que la otra mitad corresponde a la descarbonatación de la caliza durante el proceso de calcinación; además por una tonelada de Clinker para cemento Portland (CP), se liberan a la atmósfera aproximadamente 0,87 t de CO₂ [9]; aunque este valor puede cambiar con la localización, tecnología, eficiencia de producción, fuentes de energía para la generación de electricidad y la selección de combustibles para el horno [8]. En el mismo sentido, la operación de la industria del cemento produce impactos negativos tales como la emisión de gases de combustión y emisiones de partículas de polvo, sumado al agotamiento de recursos naturales como el carbón que es usado como combustible [10].

En este sentido, ha surgido como una alternativa para reducir los impactos ambientales de las industrias de cemento adicionar escorias o puzolanas al Clinker para fabricar

cemento puzolánico y/o usarlas como sustitutos de una porción del CP en la producción de concreto [2], dado que contribuyen a las propiedades del mortero o del concreto, mediante su actividad hidráulica o puzolánica [11]. El término puzolana se refiere a los materiales silícicos/alumínicos que al reaccionar químicamente con el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento, en presencia de agua, forman compuestos que poseen propiedades cementantes.

Por otra parte, la generación de residuos de las diferentes fases en las que se desarrolla un proceso constructivo (demolición, excavación y construcción) conocidos como Residuos de Construcción y Demolición (RCD); presenta un comportamiento estrechamente ligado a la actividad económica de las ciudades. De esta manera, en la Unión Europea para el año 2014 se generaron cerca de 870 millones de toneladas de RCD [12] y se pronostica una tendencia creciente con una generación cercana a los 2100 millones de toneladas para el año 2020 [13].

En el caso de la ciudad de Bogotá, en el año 2012 se tuvo una producción de RCD alrededor de los 13 millones de toneladas con una proporción cercana al 70%, correspondiente a los inertes de material fino (arcillas). De igual forma, para el año 2020 se estima una generación cercana a los 27,5 millones de toneladas de RCD, para los cuales se presenta una escasa recuperación, asociada a la insuficiente prevención de la producción y reutilización [14]. Los componentes típicos de los RCD son materiales inertes cuya inadecuada disposición genera impactos ambientales entre los que se destacan la reducción de la vida útil de rellenos sanitarios y sitios de disposición final, cambio paisajístico, contaminación de suelos y acuíferos en vertederos incontrolados, generación de material particulado, compactación y cambio de uso de los suelos, colmatación de los sistemas de captación de aguas lluvia y la eliminación de residuos sin aprovechamiento de sus recursos valorizables [10,11].

En consecuencia, la creciente urbanización de las ciudades, el incremento de las regulaciones frente a la disposición y reuso de RCD, además de la preocupación pública; han obligado tanto a los generadores públicos como a los privados, a reevaluar sus estrategias de manejo. Los esfuerzos y avances en el manejo de este tipo de residuos, se han venido enfocando en la recuperación y el reuso de materiales, generando valor agregado a los residuos [14]. En este sentido y dado que la composición mineralógica de

los inertes finos se encuentra asociada a diferentes minerales arcillosos; es posible usar la activación con tratamientos térmicos para obtener un material con actividad puzolánica factible de ser utilizado como reemplazo del Clinker en el cemento [12,13,14,15,16], constituyéndose en una alternativa para responder a la problemática de la escasa recuperación y a algunos de los impactos ambientales que genera la industria del cemento.

Uno de los grupos de minerales de arcilla es el caolín, compuesto por caolinita, halloysita, y dickita principalmente. La caolinita es el principal constituyente del caolín y su estructura laminar consiste en una capa tetraédrica de sílice unida a otra capa octaédrica de alúmina; las láminas así compuestas se mantienen superpuestas indefinidamente mediante interacciones Van der Waals. El tratamiento térmico adecuado transforma esta estructura cristalina, al romper los enlaces de hidrógeno entre los (OH^-) de los octaedros de alúmina (Al_2O_3) y los átomos de oxígeno de los tetraedros de sílice (SiO_2), en un material amorfo con reactividad puzolánica llamado comúnmente metacaolín [22].

Los tratamientos térmicos para la activación de arcillas caoliníticas, consisten en calcinar a temperaturas que pueden encontrarse entre 500 °C y 800 °C, con tiempos de residencia que varían entre 30 minutos y 3 horas [18,19,20,21,22,23,24]. Las diferencias de temperatura y tiempos de calcinación necesarias para la activación de arcillas crudas, surgen por la pureza de estas; dado que la composición mineralógica y química, los tipos de minerales de arcilla, los contenidos de caolinita y sus minerales asociados, influyen directamente la temperatura y el tiempo de residencia [12,25,26].

Por su parte, el término actividad puzolánica comprende todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de la puzolana, el hidróxido de calcio (liberado durante la hidratación del cemento) y el agua. Se incluyen a su vez dos parámetros: la cantidad máxima de hidróxido de calcio con la que pueda mezclarse la puzolana y el tiempo en el que ocurre la reacción [32]. Los ensayos para evaluar la actividad se dividen en métodos directos que miden el consumo de hidróxido de calcio (Chapelle – NF P18-513, Frattini – EN 196-5 y Cal saturada) y métodos indirectos que miden un cambio de propiedad (índice de actividad resistente IAR – ASTM C311, conductividad eléctrica, pH de la solución de hidróxido de calcio (CH) y calor de hidratación [33].

La norma ASTM 618 establece un valor mínimo de 0,75 para el índice de actividad resistente (IAR) de un material que se considere puzolánico [34]. Este índice reportado para diferentes arcillas caoliníticas calcinadas, a edades de 7 y 28 días se encuentra entre 0,6 – 1,5 [16,30,31,32,33,34,35], mientras que la fijación de hidróxido de calcio se encuentra entre 30% y 92%; mostrando una correlación no lineal con el IAR y además una variabilidad que se atribuye no solamente al tratamiento térmico sino que obedece también a las características morfológicas, mineralógicas e incluso a su origen.

En un intento por explicar la actividad puzolánica de arcillas sometidas a tratamientos térmicos, se han relacionado los datos reportados por diferentes autores en cuanto al consumo de hidróxido de calcio con algunas características iniciales de la arcilla cruda, tales como la composición mineralógica (porcentaje de caolinita inicial), diámetro promedio de partícula (d_{50}) y área superficial específica - BET. En general los coeficientes de correlación lineal simple resultan ser muy bajos, explicando solamente en un pequeño porcentaje la actividad puzolánica y mostrando la inconveniencia de atribuirle a una única característica la respuesta de las arcillas calcinadas [31].

De igual forma también se han establecido modelos de correlación múltiple entre la resistencia a la compresión y el IAR, con características tales como la procedencia del caolín, temperatura de calcinación [41], contenido de caolinita inicial, área superficial específica Blaine, inverso de grado de orden/desorden de la arcilla cruda [42], temperatura de calcinación, superficie específica - BET y porcentaje de sustitución de cemento [20]. Dados los coeficientes de correlación de estos modelos, es posible explicar el comportamiento de la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas empleando como variables explicativas, algunas de las características físico químicas presentes en las arcillas sin calcinar.

Sin embargo, dadas las características morfológicas y la composición mineralógica de las diferentes arcillas, la actividad puzolánica alcanzada luego del tratamiento térmico puede ser baja; caso en el cual se han propuesto métodos complementarios para su mejoramiento tales como el uso de aditivos orgánicos, recocido y tratamientos mecánicos. La adición de nitrato férrico en un 2,7% a un caolín comercial y su posterior

calcinación generó un aumento en la resistencia a la compresión a los 7 días, desde 16 MPa en la muestra de cemento puro hasta 22 MPa en la mezcla sustituida [43], por su parte el recocido de un metacaolín comercial a 800 °C, condujo a un aumento del consumo de hidróxido de calcio de 1225 mg/g a 1748 mg/g [44].

En cuanto al tratamiento mecánico, arcillas con diferente contenido de caolinita y halloysita fueron inicialmente calcinadas a 700 °C obteniendo un porcentaje de fase amorfa entre 44% y 96%. Posteriormente se sometieron a procesos diferentes de molienda encontrando que la actividad puzolánica, medida a través del ensayo de Frattini, se incrementa con el aumento de la finura. La arcilla calcinada con un elevado contenido de halloysita, menor porcentaje de caolinita y mayor cantidad de defectos superficiales presentó la mayor actividad puzolánica, superando en un 50% la resistencia a la compresión del mortero control, después de 28 días de curado [45].

Así mismo, en la provincia de Hubei, China una muestra de un subproducto de la explotación del carbón con un contenido de caolinita del 78%, fue calcinada a temperaturas entre 500 °C y 900 °C durante 2 horas y posteriormente molida en un molino planetario. La resistencia a la compresión a 7 días fue de 37,7 MPa, mientras que la misma muestra adicionalmente molida por 0,5 horas alcanzó un valor de 41,6 MPa. La transformación de caolín a metacaolín acompañada del descenso en el tamaño de partícula generado por la molienda, incrementó significativamente la actividad puzolánica [46].

El comportamiento de la actividad puzolánica en arcillas excavadas y calcinadas que contienen diferentes minerales de arcilla asociados a minerales no arcillosos, aún no está muy bien documentado; sin embargo algunos estudios han mostrado la necesidad de incluir además de la composición mineralógica otras propiedades como las características físicas y morfológicas para explicar satisfactoriamente dicha actividad. Este conocimiento también es limitado cuando se trata de explicar cómo se comportan las arcillas excavadas que además de ser calcinadas se someten a un tratamiento complementario para mejorar su desempeño.

Existe así un creciente interés en la identificación y aprovechamiento de fuentes de arcillas a nivel local para ser usadas como MCS, principalmente caoliníticas de bajo

grado; cuya explotación para otros usos industriales se encuentra limitada debido a la presencia de grandes cantidades de arcillas no caoliníticas y minerales no arcillosos.

Considerando todos los aspectos mencionados, existen oportunidades para aportar a la generación de un nuevo conocimiento, de tal forma que en el marco del Doctorado en Ingeniería: Ciencia y Tecnología de Materiales, se planteó el desarrollo de esta Tesis cuyo objetivo principal fue explicar el desempeño de un Residuo de Construcción y Demolición (finos de excavación) como material cementante suplementario (MCS) mejorado; a partir de las interacciones entre sus características morfológicas y su composición mineralógica. Igualmente se buscó determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las características morfológicas y la composición mineralógica de arcillas de excavación, definir los tratamientos para transformar estas en un MCS y por último mejorar su actividad puzolánica estableciendo la influencia de las características físicas y mineralógicas.

En la Tesis se presentan los cambios en algunas de las características morfológicas y la composición mineralógica de arcillas excavadas, cuando se someten a diferentes tratamientos térmicos. Se evalúa también el efecto que el metacaolín obtenido a partir de estas arcillas calcinadas tiene sobre el cemento Portland, a través de los ensayos de fijación de Ca(OH)_2 , Frattini y resistencia a la compresión en morteros. Igualmente a partir de un modelo de regresión múltiple se explica la influencia de las características de las arcillas excavadas sobre su actividad puzolánica, cuando se mezclan en pastas y morteros. Además, se presentan los efectos de tratamientos mecánicos sobre las características de arcillas excavadas y calcinadas, mostrando la influencia sobre su desempeño como material cementante suplementario.

La fase experimental inicia con la toma, en el sitio de disposición final como RCD, de cinco muestras de arcillas residuales excavadas de diferente procedencia. La caracterización de las arcillas crudas y calcinadas incluyó fluorescencia de rayos X, análisis termogravimétrico, distribución de tamaño de partícula, área superficial específica BET y Blaine y difracción de rayos X. Las arcillas fueron calcinadas a tres temperaturas (550 °C, 650 °C y 750 °C) y dos tiempos (1 y 3 horas), tomando los cambios en el tamaño de partícula, en el área superficial específica y composición mineralógica, como criterios para seleccionar los mejores tratamientos.

Para evaluar la actividad puzolánica, se mezclaron las arcillas calcinadas con cal y en estas pastas se determinó el porcentaje de hidróxido de calcio fijado; igualmente se mezclaron con dos tipos de cemento (A y B) y se determinó la resistencia a la compresión en los morteros de cemento tipo A, mientras que en pastas del cemento tipo B se llevó a cabo el ensayo de Frattini a 2, 7 y 28 días. Las arcillas calcinadas a 650 °C fueron molidas durante 10 y 30 minutos respectivamente; para fabricar pastas y morteros de cemento tipo B, en los que también se llevó a cabo el ensayo de Frattini y de resistencia a la compresión. La comparación de estos resultados, con los obtenidos en las pastas y morteros mezclados con las arcillas calcinadas sin moler, permitió determinar tanto el mejoramiento de la actividad puzolánica, como la influencia que ejercen las características de las arcillas excavadas sobre este comportamiento.

En el contexto científico, los resultados obtenidos en esta Tesis permiten establecer los criterios para definir los tratamientos térmicos más adecuados para activar arcillas residuales excavadas, conocer la influencia de las características morfológicas y mineralógicas sobre la fijación de hidróxido de calcio y la resistencia a la compresión, e identificar la influencia del tratamiento mecánico sobre el mejoramiento de su actividad puzolánica. En el contexto industrial se aporta al manejo y la recuperación de un subproducto del proceso constructivo, contribuyendo a la oferta de materiales cementantes suplementarios y a su vez a la atención de la problemática ambiental generada por la industria del cemento y la disposición final de RCD.

1. Materiales Cementantes Suplementarios

Según la norma ASTM C1697 – 10 [11], un Material Cementante Suplementario (MCS) es una escoria o puzolana que contribuye a las propiedades del concreto o mortero, mediante la actividad hidráulica y/o puzolánica. Los MCS pueden ser divididos en dos categorías: naturales y artificiales. En la primera se encuentran las puzolanas como las tobas y cenizas volcánicas; mientras que a la segunda categoría pertenecen los subproductos silícicos tales como ceniza volante, humo de sílice y escorias metalúrgicas [47].

Los MCS también son referidos como adiciones minerales o puzolanas [48], ya que las adiciones son materiales distintos al agua, áridos y cemento hidráulico, de origen natural o artificial (material de síntesis o subproductos de otros procesos industriales), que en determinadas proporciones y adicionados a la materia prima o molidas conjuntamente con el Clinker, aportan alguna cualidad positiva o mejoran las características existentes, sin perjudicar el normal comportamiento del cemento resultante [49].

De acuerdo con la norma ASTM C618-12a [34], las puzolanas se clasifican en tres clases, cada una determinada por la composición química y las propiedades físicas. La puzolana tiene una buena calidad si el porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ es alto y tiene alta reactividad con la cal [10], y si además la sílice y alúmina están disponibles para reaccionar con el hidróxido de calcio.

Las clases de puzolanas son [34]:

N: Puzolana natural o el producto de combustión, tal como las diatomitas, radiolaritas, ópalos, arcillas, tobas y cenizas volcánicas o pumicita, las cuales pueden ser procesadas a través de combustión o no.

C: cenizas volantes producto de la quema de lignitos o carbón subbituminoso. Tiene propiedades puzolánicas además propiedades cementantes por sus niveles de óxido de calcio mayores al 10%.

F: cenizas volantes producto de la quema de antracita o carbón. Esta clase de ceniza volante tiene propiedades puzolánicas.

Los tipos de puzolana según el proceso de formación, de acuerdo con ASTM 593-82, son Puzolana natural y Puzolana artificial. El primer tipo es el material natural formado por ejemplo por la sedimentación de ceniza volcánica o lava y en el segundo tipo se encuentran las obtenidas en la combustión de hornos y de los residuos procesados, tales como cenizas volantes, cenizas de cascarilla de arroz y humo de sílice; tanto uno como otro tipo contienen sílice reactiva que combinada con el hidróxido de calcio en presencia de agua, formarán silicatos cálcicos hidratados adicionales [10].

Originalmente el término puzolana fue asociado con tierras calcinadas y cenizas volcánicas formadas naturalmente, las cuales reaccionan con cal a temperatura ambiente en presencia de agua. Actualmente el término se ha ampliado para cubrir todos los materiales silíceo/alumínico reactivos que no tienen las propiedades ligantes del cemento, los cuales finamente divididos y en presencia de agua, reaccionarán químicamente con el hidróxido de calcio para formar compuestos hidráulicos, con una baja tasa de solubilidad y con propiedades cementantes [2].

El cemento Portland totalmente hidratado produce hidróxido de calcio alrededor del 28% de su propio peso, aunque en la práctica, en concretos totalmente maduros, no excedería el 20% [2]. Este protege de la corrosión al acero en el concreto reforzado mientras se constituye en la reserva alcalina de este sistema; pero no hace una contribución significativa a la resistencia y si puede afectar la durabilidad del concreto dada su solubilidad en agua, susceptibilidad a la reacción con sulfatos del exterior y carbonatación atmosférica; por tanto su eliminación o reducción mediante la reacción con la puzolana, puede resultar en una reducción de la permeabilidad y un mejoramiento significativo de la durabilidad frente al ataque de sulfatos y de la resistencia mecánica [48].

Por tanto, los MCS son ampliamente usados también como materiales puzolánicos en concretos de alta resistencia y además ofrecen una ventaja estructural, permitiendo al productor modificar la mezcla y calcular el diseño apropiado para la aplicación deseada; ya que pueden ser usados para mejorar el comportamiento del concreto incluso en fresco o mezclas endurecidas. En términos económicos, usar materiales residuales alternativos, puede reducir el costo de construcción y proveer comportamientos similares; estos costos incluyen la fuente y transporte del material alternativo, procesos de combustión controlados y el manejo de residuos [48].

De igual manera, como los residuos industriales son mucho más baratos que el Clinker, el costo de cementos mezclados con MCS puede resultar más barato hasta en un 50 – 80% que el cemento Portland (CP), dependiendo de la tasa de sustitución y el método empleado [50]. La sustitución de Clinker por MCS en el concreto en cantidades pequeñas (5-20%), está determinada por los costos, las mejoras en las propiedades mecánicas de largo plazo y la durabilidad; mientras que la sustitución en porcentajes mayores está determinada por la presión sobre la industria para reducir las emisiones de CO₂. Así mismo, la búsqueda continua de MCS de bajo costo, se sustenta en el hecho de que el costo del cemento se ha venido incrementado en más del 150% en los últimos diez años [33,46].

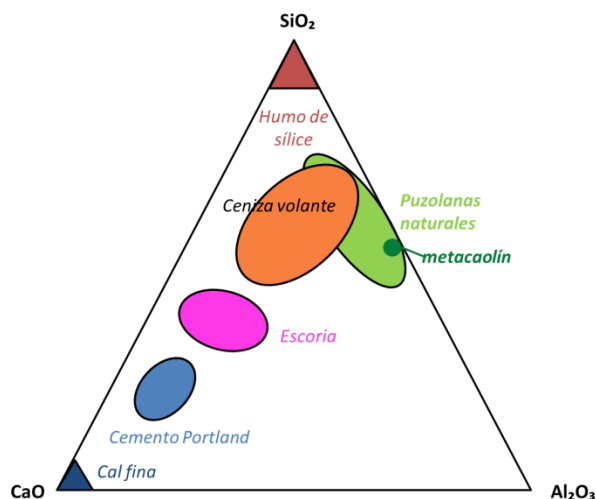
La composición química de algunos MCS se presenta en la **Tabla 1-1**. Se caracterizan por porcentajes totales de SiO₂ y Al₂O₃ entre el 49 y 97% [22], y por contenidos de calcio más bajo que el del CP (con excepción de la caliza fina), tal como se presenta en la **Figura 1-1**.

Tabla 1-1: Composición química de algunos materiales puzolánicos [22].

Material	Intervalos (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Metacaolín	49.55 – 73.53	23.11 – 45.29	0.57 – 4.32	0.00 – 2.71
Humo de sílice	96	0.30	0.20	0.03
Polvo de perlita	76.89	10.51	2.48	0.12
Escorias de Alto Horno	32.71	15.75	1.38	42.11
Cenizas volantes	49.80 – 53.36	26.40 – 26.99	4.94 – 9.30	0.00 – 1.40

El humo de sílice consiste casi exclusivamente de SiO_2 de un tamaño promedio de partícula alrededor de $0,1 \mu\text{m}$ [52], mientras que las cenizas volantes contienen también cantidades significativas de Al_2O_3 y limitadas cantidades de CaO dependiendo de su origen. Las Escorias de Alto Horno, contienen más CaO pero significativamente menos Al_2O_3 que las cenizas[53].

Figura 1-1: Diagrama ternario (CaO - Al_2O_3 - SiO_2) de materiales cementantes [53].



De esta manera y de acuerdo con la normatividad presentada, las arcillas activadas térmicamente con las que en adelante se trabaja, son consideradas puzolanas artificiales; cuya sílice y alúmina reactiva reaccionará químicamente con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del CP [22].

1.1 Arcillas

Los geólogos fueron los primeros en referirse a las partículas divididas finamente en sedimentos como arcillas, a pesar de que la verdadera naturaleza y propiedades de este material eran ampliamente desconocidas. Muchos factores han contribuido al desarrollo de la ciencia de la arcilla, tales como técnicas instrumentales y analíticas, y el incremento de aplicaciones industriales. Los Comités Articulados de Nomenclatura (JNCs por sus siglas en inglés) de la Asociación Internacional Para el Estudio de Arcillas (AIPEA) y de la Sociedad de Minerales de Arcilla (CMS por sus siglas en inglés) han definido el término

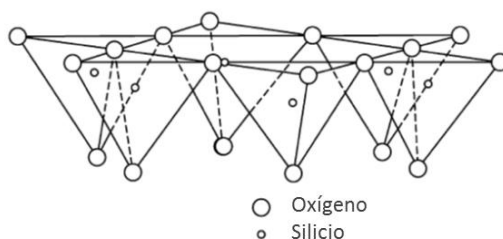
arcilla como un material que se presenta naturalmente, compuesto principalmente de minerales de grano fino, generalmente plástico a contenidos de humedad apropiados y que endurece con el secado o calcinación correspondiente [54].

De igual forma, aunque el tamaño de partícula resulta un parámetro clave en todas las definiciones, no hay un límite superior aceptado convencionalmente por disciplinas y profesiones; en pedología la fracción de arcilla se refiere a materiales cuyas partículas son menores a $2\ \mu\text{m}$ en diámetro esférico equivalente, mientras que en geología, sedimentología y geoingeniería el tamaño límite es comúnmente menor a $4\ \mu\text{m}$ [55].

Las arcillas son mezclas de distintos minerales de arcilla y otras minerales no arcillosos en fases cristalinas tales como cuarzos, carbonatos, feldspatos y óxidos de metal [6]. Una primera aproximación al término mineral de arcilla, relaciona una clase de filosilicatos hidratados, que conforman la fracción más finamente granulada de rocas, sedimentos y suelos. La definición que los JNCs han propuesto es filosilicatos minerales y minerales que imparten plasticidad a la arcilla y los cuales endurecen al secarse y calcinarse [54].

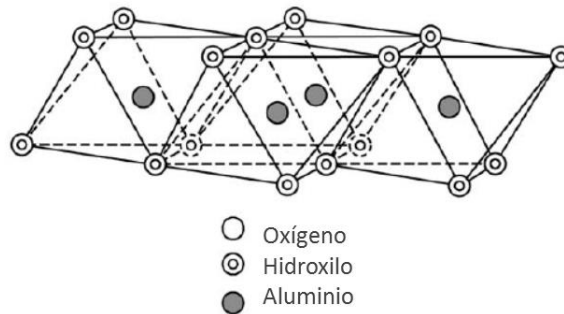
Los filosilicatos son un grupo de minerales que comúnmente exhiben una estructura cristalina en láminas, cada lamina que forma una partícula de mineral de arcilla está constituida por una o dos capas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ tetraédricas (T) y una capa octaédrica (O) de óxido/hidróxido de metal [56]. Las capas de sílice están formadas por un átomo de silicio, equidistante de cuatro oxígenos o posiblemente hidroxilos dispuestos en forma de tetraedro. Estos tetraedros se agrupan en unidades hexagonales, donde el átomo de oxígeno sirve de nexo entre cada dos tetraedros, que se repiten indefinidamente constituyéndose en una redícula laminar, tal como se muestra en la **Figura 1-2**.

Figura 1-2: Bosquejo de la capa tetraédrica de un mineral de arcilla [57].



Las capas de alúmina, por su parte están formadas por oxígenos e hidroxilos empaquetados estrechamente, y los átomos de aluminio, hierro y magnesio están dispuestos en coordinación octaédrica. Cuando está presente el aluminio con una valencia positiva de tres, para balancear la carga solo dos de las tres posibles posiciones son ocupadas y el mineral es llamado dioctaédrico; mientras que cuando está presente el magnesio con una carga positiva de dos, las tres posiciones son ocupadas para balancear la estructura y el mineral es llamado trioctaédrico [57]. El oxígeno es igualmente el nexo entre cada dos octaedros vecinos, para constituir la retícula, como se presenta en la **Figura 1-3**.

Figura 1-3: Bosquejo de la capa octaédrica de un mineral de arcilla [57].



Las capas tetraédrica y octaédrica se unen compartiendo los oxígenos o hidroxilos para formar los minerales de arcilla que pueden ser categorizados en dos tipos: los que están formados por la unión de estas capas (1:1) y los que están formados por la unión de capas alternas (2:1), es decir una octaédrica entre dos tetraédricas (TOT). Las láminas individuales, se mantienen unidas por interacciones Van der Waals, cuya fuerza de enlace es menor que la del enlace covalente o iónico. En la **Tabla 1-2**, se presenta la clasificación de algunos minerales de arcilla.

Las especies del grupo del caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) están formadas por una capa silícica y otra aluminica, que se superponen indefinidamente, tal como se muestra en la **Figura 1-4a**. Por ello, en el caso de la caolinita coexiste una superficie intercapilar con grupos aluminato y otra superficie con grupos silicato; las capas adyacentes están vinculadas por enlaces de hidrogeno que involucran grupos aluminol (Al-OH) y siloxano (Si-O), impidiendo la penetración de moléculas de agua entre ellas por lo que resulta una

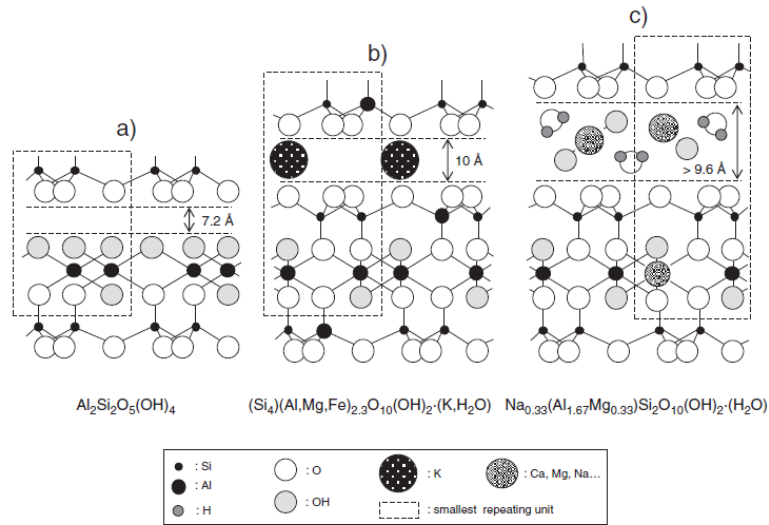
arcilla no expandible. En el plano de átomos comunes a ambas capas, 2/3 de los átomos corresponden a oxígeno y 1/3 es hidroxilo [36].

Tabla 1-2: Clasificación de minerales de arcilla [57]

Material intercapilar ξ = carga neta de la capa por unidad de formula	Grupo	Carácter octaédrico	Especies
Minerales de arcilla 1:1 Ninguno o solamente H ₂ O, $\xi \sim 0$	Caolín	Di	Dickita, halloysita (planar), caolinita, nacrita
Minerales de arcilla 2:1			
Cationes intercambiables hidratados, $\xi \sim 0,2 - 0,6$	Esmectita	Tri	Hectorita, saponita, sauconita, estevensita, swinefordita
		Di	Beidelita, montmorillonita, nontronita, volkonskoita
Cationes intercambiables hidratados, $\xi \sim 0,6 - 0,9$	Vermiculita	Tri	Vermiculita trioctaédrica
Cationes monovalentes no hidratados, $\xi \sim 0,6 - 1,0$	Illita	Di	Illita, muscovita.

En el caso de la illita $((\text{OH})_4 \cdot \text{K}_y (\text{Si}_{8-y} \cdot \text{Al}_y) (\text{Al}_4 \cdot \text{Fe}_4 \cdot \text{Mg}_4 \cdot \text{Mg}_6) \text{O}_{20}$, (con y , por lo general, igual a 1.5) las superficies interlaminares están compuestas solamente de grupos siloxano, pero la naturaleza de los enlaces es diferente, porque 1/4 de las posiciones de silicio están ocupadas por aluminio y la deficiencia de carga es balanceada por el potasio entre las láminas formando un enlace fuerte (**Figura 1-4b**) [36], que reduce el área expuesta al agua por unidad de volumen y su potencial de expansión es menor que el de las montmorillonitas.

La montmorillonita $((\text{OH})_4 \text{Si}_8 \text{Al}_4 \text{O}_{20} \cdot n \text{H}_2\text{O})$, está formada por una capa aluminica entre dos silícicas, superponiéndose indefinidamente tal como en la **Figura 1-4c**. En la capa octaédrica usualmente cada sexto aluminio es reemplazado por magnesio; entonces el balance de carga es hecho por diferentes cationes como el sodio o el calcio [36]. En este caso la unión entre las retículas del mineral es débil, por lo que las moléculas de agua pueden introducirse en la estructura con relativa facilidad a causa de las fuerzas eléctricas generadas por su naturaleza dipolar [58], generando su expansión.

Figura 1-4: Estructuras y formulas ideales de minerales de arcilla

(a) Caolinita, (b) Ilita y (c) Montmorillonita [36]

De esta manera, las arcillas en estado natural presentan agua vinculada físicamente (adsorbida) y el agua vinculada químicamente; que toma la forma de hidroxilos en los minerales de arcilla correspondientes. La eficiencia de puzolanas obtenidas de arcillas dependerá de los niveles de remoción del agua vinculada químicamente (deshidroxilación), mediante los tratamientos adecuados [6].

1.1.1 Técnicas de caracterización

Las propiedades de una arcilla están determinadas fundamentalmente por las características físico – químicas de los minerales que la constituyen y por la proporción relativa en la cual se presentan. La determinación de estas características puede llevarse a cabo mediante análisis físicos y químico-mineralógicos, entre los que se destacan la distribución del tamaño de partícula, el área superficial específica, microscopía electrónica SEM o TEM, fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétrico (ATG), análisis termodiferencial (ATD) y difracción de rayos X (DRX). A continuación se explican los principios de algunas de las técnicas empleadas en estas tesis para la caracterización de los materiales:

Distribución de tamaño de partícula

Este tipo de análisis es utilizado para obtener un estimado de la distribución granulométrica de suelos y materiales, cuyas partículas se encuentran desde un tamaño de 0,075 mm hasta alrededor de 0,001mm. Los datos se presentan en un gráfico semilogarítmico relacionando el porcentaje de material más fino contra el diámetro de los granos. En la técnica por difracción laser la información es obtenida a través de la medición de la intensidad de dispersión como una función del ángulo de dispersión y la longitud de onda de la luz [59].

Área superficial específica

Un método ampliamente usado para determinar el área superficial de materiales sólidos es el denominado Brunauer-Emmett-Teller (BET), en el cual se determina la cantidad de gas requerido para producir una hipotética capa monomolecular densamente empaquetada en la superficie de la muestra y a partir de este valor se establece la magnitud de la superficie si el área cubierta por la molécula del gas es conocida [60]. De igual manera, se ha empleado la determinación de la superficie específica por permeametría o método de Blaine, siguiendo en líneas generales la norma ASTM C204-11 [61]. Se expresa la superficie en cm^2/g o m^2/kg y se determina mediante la suma de las superficies individuales de todos los granos [62].

Microscopía electrónica de barrido

Para determinar las características morfológicas de las arcillas y estudiar la estructura superficial o cercana a la superficie, principalmente se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). En esta, se sustituye el haz de luz de la microscopía óptica por un haz de electrones, la fuente de estos es usualmente del tipo filamento de tungsteno y los electrones son acelerados a una energía entre 1 keV y 30 keV; dos o tres lentes condensadores reducen el diámetro del haz de electrones hasta 2 - 10 nm, para así hacerlo incidir sobre la muestra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se pueden llegar a generar principalmente electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X. El haz de electrones escanea la muestra, mientras que los detectores cuentan el número de electrones secundarios y demás radiaciones

provenientes de cada punto sobre la superficie. Finalmente la energía detectada es transformada en imágenes y datos [63].

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica es ampliamente utilizada para la determinación de elementos con números atómicos desde 4 (berilio) al 92 (uranio), en concentraciones desde 0,1 $\mu\text{g/g}$ hasta niveles porcentuales más altos. Estos elementos pueden ser analizados usando líneas K_{α} desde 11,4 nm/0,1885 keV a 0,0126 nm/98,4 keV. No obstante, elementos de números atómicos más altos son a menudo determinados usando sus líneas de la capa interna L [64].

En este método, cuando se irradia una muestra con fotones, o con partículas cargadas (electrones o iones) con energías que excedan la energía de ionización de los electrones internos, puede expulsarse un electrón de los orbitales internos de sus átomos. El átomo resultante es inestable y recupera su estado base, transfiriendo un electrón desde un orbital externo de más alta energía a la vacancia en la capa electrónica interna. La diferencia de energía entre el estado energético inicial y final del electrón transferido es liberada como un fotón de esa energía.

Análisis termogravimétrico (ATG)

La relación entre la pérdida de peso, el grado de deshidroxilación y la temperatura del tratamiento térmico puede ser determinada por ATG. Este es un método termo-analítico que contempla la medida del cambio en la masa (m) de un sistema bajo evaluación, con el aumento en temperatura (T), preferiblemente a una tasa lineal. La información obtenida es expresada en la forma de un termograma, el cual grafica la masa contra la temperatura. Un termograma diferencial (una gráfica de dm/dt contra T), también puede ser utilizado; ambos proveen tanto información cualitativa como cuantitativa [65].

La curva ATG es característica para un compuesto dado, en tanto que los cambios fisicoquímicos que tienen lugar durante el calentamiento del compuesto sobre rangos de temperatura definida, están cercanamente relacionados con su estructura molecular [65].

Difracción de rayos X (DRX)

Esta es una de las técnicas más comunes para determinar la estructura e identificar las especies minerales y fases cristalinas de un material, para lo cual se usan rayos X cuya longitud de onda es del orden del espaciamiento interatómico. El haz de rayos X incidente puede ser caracterizado como una onda plana de radiación que al interactuar con los electrones de la muestra, pueden ser absorbidos y dispersados. Los ángulos de dispersión específicos θ_{hkl} , llevan información sobre las dimensiones del orden de largo alcance y la intensidad arroja información sobre la localización de los electrones dentro de dicho orden.

La ley de Bragg presentada en la Ecuación 1.1 es la base para la DRX:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) \quad (1.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciamiento del plano atómico y θ es el ángulo del plano de difracción donde ocurre la interferencia constructiva [66].

1.1.2 Activación térmica de arcillas

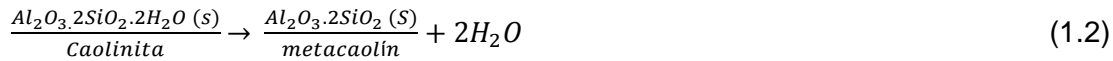
Las arcillas en estado cristalino encuentran un uso limitado como materiales cementantes suplementarios, sin embargo es posible utilizarlas como tal cuando son sometidas a un ciclo térmico hasta una temperatura determinada, generando la deshidroxilación que resulta en la transición desde una fase puramente cristalina a un estado más o menos amorfo [6]. Entre los MCS, las arcillas calcinadas son una posible fuente de puzolanas y a su vez un medio para incrementar los niveles promedio de sustitución del Clinker [2,34].

La deshidroxilación varía de un mineral de arcilla a otro y depende de factores tales como la temperatura, el tiempo de residencia y la tasa de calcinación. Las diferencias de temperatura y tiempos de calcinación necesarias para la activación de arcillas crudas, surgen por la pureza de estas; dado que la composición mineralógica y química, los tipos de minerales de arcilla, los contenidos de caolinita y sus minerales asociados, influyen directamente la temperatura y el tiempo de residencia [12,25,26].

En las arcillas con un alto porcentaje de caolinita, la deshidroxilación se produce cuando son calcinadas a una temperatura entre 650 °C – 900 °C, perdiendo el 14% de su masa

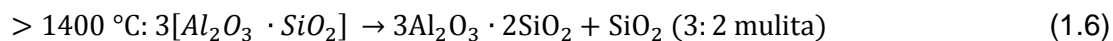
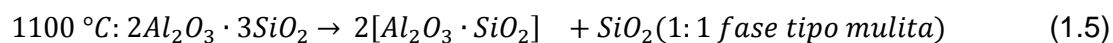
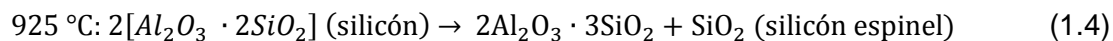
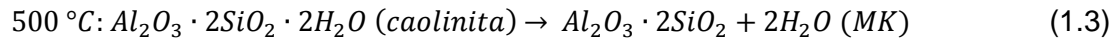
en forma de agua. Este tratamiento térmico rompe la estructura laminar, de modo que las capas de alúmina y sílice pierden su orden de largo alcance [28]. Dicha deshidroxilación y desorden, genera el metacaolín (MK), una fase de transición altamente reactiva, un material amorfo con reactividad puzolánica, adecuado para su uso como MCS [28].

La deshidroxilación de la caolinita da lugar al MK, de acuerdo con la ecuación 1.2 [67]:



La temperatura de calcinación óptima para obtener material puzolánico debe estar situada entre el fin de la deshidroxilación y el comienzo de la recristalización [20]. El estado más reactivo de la arcilla se presenta cuando la temperatura de calcinación conduce a la pérdida de hidroxilos y resulta en una estructura colapsada y desarreglada [2]. También se ha encontrado que al calcinar la caolinita a temperaturas alrededor de 500 – 600 °C, se transforma su estructura cristalina por la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre los (OH⁻) de los octaedros de alúmina (Al₂O₃) y los átomos de oxígeno de los tetraedros de sílice (SiO₂) [22]. Con la transformación de la estructura octaédrica, también cambia el número de coordinación del aluminio de seis a cinco y cuatro, sin embargo se necesita alta energía térmica para destruirla completamente [28].

Por otra parte, la calcinación a muy altas temperaturas, puede generar también la aparición de fases cristalinas y no cristalinas, por ejemplo γ-alúmina o mulita, que puede provocar un descenso de reactividad [68]. La reacción de deshidroxilación y la aparición de las demás fases, se representan en las siguientes ecuaciones (1.3 – 1.6):



En cuanto a la illita, la liberación del agua adsorbida ocurre entre los 30 °C y 200 °C, mientras que a 600 °C aún permanecen hidroxilos sin remover y a 930°C se alcanza la completa deshidroxilación [69]. La fase cristalina que se obtiene al final del proceso de descomposición de la illita es la mulita. Por encima de los 900 °C se produce la formación

de una espinela, con una composición probable $(\text{Mg,Fe}) (\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$; y un aumento en la cantidad y tamaño de partícula hasta los 1150 °C [36].

Cuando la primera espinela se origina, toda la estructura desaparece, excepto los espaciamentos basales 001, sin embargo estos se desvanecen cuando se forma la hematita junto con la espinela, debido a que los iones ferrosos son oxidados al estado férrico. Si continua el calentamiento hasta los 950 °C, el corindón comienza a cristalizar y no hay evidencia de algún silicato. Las primeras trazas de fusión durante la calcinación de la illita ocurren alrededor de los 1050 °C y la cantidad de líquido formado se incrementa hasta que desaparecen todas las fases cristalinas sobre los 1450 °C, así las tres fases cristalinas se disuelven en el fundido y reaccionan con la sílice para formar mulita [70].

Respecto al comportamiento térmico de la montmorillonita, se ha encontrado que se presenta una liberación significativa de agua adsorbida en el rango 30 °C - 200 °C, y entre 600 °C y 800 °C ocurre la deshidroxilación. A pesar de que el agua estructural es eliminada totalmente sobre los 800 °C, la cristalinidad puede mantenerse hasta los 850 °C, a partir de allí se forma la espinela y la hematita sobre los 950 °C [70].

Por su parte, el tratamiento térmico de la montmorillonita, genera un incremento en el diámetro promedio de partícula confirmando que este tiende a aglomerar las partículas, siendo este efecto más alto para la montmorillonita seguida por la caolinita y la illita [36]. La illita y la montmorillonita parecen conservar el orden de sus capas estructurales, aún después de alcanzar una completa deshidroxilación; además los grupos alúmina están atrapados entre los tetraedros de sílice, por lo cual resultan menos reactivos que la caolinita. Así, podría explicarse la dificultad del medio alcalino producido por la hidratación del cemento, para romper las redes de sílice o alúmina de este tipo de arcillas [36].

En arcillas con diferentes contenidos de caolinita se ha estudiado la transformación en metacaolín (MK), evaluando el grado de deshidroxilación a temperaturas de 650, 700 y 850 °C, con tiempos de residencia a la temperatura seleccionada hasta de 900 minutos [31]. La eficiencia del tratamiento térmico muestra que los mayores porcentaje de

deshidroxilación (100%) se han alcanzado a 650 °C tanto a 45 como a 120 minutos [68], 700 °C entre 5 - 900 minutos y 850 °C entre 30 - 900 minutos [71].

Los tratamientos reportados para la activación térmica de la caolinita, difieren de un autor a otro en cuanto a los tiempos y las temperaturas consideradas óptimas. Estas temperaturas se encuentran en un rango entre 550 - 850 °C, y los tiempos de calcinación están en un rango entre 30 minutos - 3 horas. Tales diferencias pueden atribuirse en primer lugar, al caolín usado como materia prima; por cuanto algunos autores estudian arcillas caoliníticas y/o caolines naturales, mientras que otros se enfocan en comerciales de alta pureza; presentando diferencias evidentes en cuanto a sus características morfológicas y composición mineralógica [31].

1.1.3 Actividad puzolánica

El término actividad puzolánica relaciona todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de la puzolana, el hidróxido de calcio (liberado por la hidratación del CP) y el agua. La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos o levemente cristalinos, en un medio altamente alcalino como el creado por una solución de hidróxido de calcio, produciendo silicoaluminatos dicálcicos y tricálcicos [62].

En la reacción puzolánica de los MCS, se ha aceptado que la principal reacción cementícea se facilita por la disolución de la sílice amorfa/cristalina, produciendo iones de sílice en solución; que reaccionan con el hidróxido de calcio para formar el gel C-S-H. Por su parte, una pequeña cantidad de iones de alúmina se incorpora en el gel, pero la mayoría reacciona para formar las fases CAH y CASH [2]. Está bien establecido que el C-S-H en los sistemas que contienen MCS ricos en sílice es significativamente diferente al C-S-H en cementos Portland. Con relaciones Ca/Si > 1,5, el C-S-H puede ser descrito como unidades de jennita desordenadas o una estructura como la tobermorita con regiones de hidróxido de calcio; mientras que con relaciones Ca/Si más bajas, se ha propuesto una estructura como la tobermorita con defectos en las cadenas de silicatos [53].

En el caso de arcillas calcinadas, la actividad puzolánica depende del grado de deshidroxilación y de la acomodación o superficie disponible para la reacción; este proceso debe coincidir con la amorfización y su transición es afectada por el tratamiento térmico (tiempo, temperatura, rampa de calentamiento) [72]. La cantidad total de hidróxido de calcio que reaccionará depende esencialmente de la naturaleza, la cantidad y la calidad de las fases activas presentes en las arcillas calcinadas, mientras que la velocidad a la que ocurre la reacción depende del área superficial específica de la puzolana, la relación agua/sólido y la temperatura de curado [73].

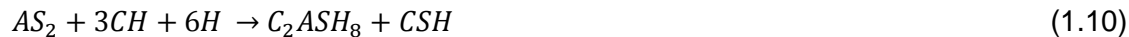
La naturaleza y calidad de las fases activas obtenidas de diferentes arcillas calcinadas, produce diferentes capacidades de mezcla con el hidróxido de calcio. Para arcillas caoliníticas, la reactividad del metacaolín obtenido, depende de la naturaleza geológica (fuente primaria o secundaria), la cantidad y el orden/desorden del caolín en la arcilla cruda, las condiciones de calcinación (temperatura, tiempo) y la finura del producto final [19]. La reactividad del metacaolín también ha sido vinculada al contenido de iones de aluminio penta coordinados que se forman durante el proceso de deshidroxilación [36].

La principal reacción química que se presenta cuando arcillas caoliníticas calcinadas son usadas como puzolanas en pastas y morteros de cemento, es la que da entre el metacaolín (AS_2) y el hidróxido de calcio derivado de la hidratación del cemento, en presencia de agua. Esta reacción forma el gel de silicato de calcio hidratado C-S-H o gel de tobermorita, junto con productos cristalinos pertenecientes al grupo de la strätlingita que incluyen aluminatos de calcio hidratado y silicoaluminatos de calcio hidratado. Los productos cristalinos formados dependen principalmente de la relación AS_2/CH y la temperatura de reacción [2].

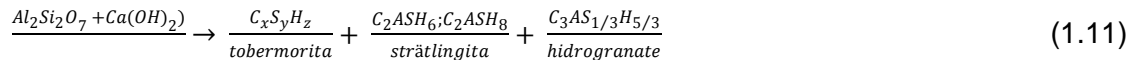
La reacción puzolánica que se presenta cuando se mezcla cemento con arcilla calcinada caolinítica es más compleja que cuando este último se mezcla solamente con hidróxido de calcio; debido a la presencia en el cemento de diferentes iones (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) y compuestos como álcalis, cloruros y elementos menores, que pueden alterar la cinética así como el desarrollo y la cristalinidad de las fases hidratadas [74]. La relación entre la cantidad de hidróxido de calcio y el metacaolín, indicada en nomenclatura de cemento, junto con el cálculo de la cantidad de agua enlazada presente en los hidratos, conduce a la Ecuación 1.7 para la reacción puzolánica total [75]:



Donde $C_5AS_2H_5$ es una composición promedio que representa la mezcla de C-S-H, C_4AH_{13} , C_3AH_6 y C_2ASH_8 . Esta estequiometría es similar a las tres reacciones competitivas entre sí, propuestas por Murat para la formación de aluminato tetracálcico, aluminato tricálcico y strätlingita [75]:



Igualmente, Restrepo et al, muestran que el MK reacciona con el hidróxido de calcio libre $[Ca(OH)_2]$ del proceso de hidratación del cemento y forma el gel de silicato de calcio hidratado o gel de tobermorita, el silicoaluminato bicálcico hidratado (strätlingita) y en ciertas ocasiones hidrogranates [22].

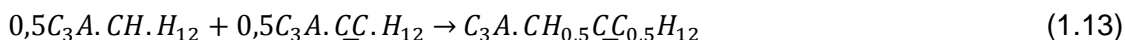


En el sistema MK – hidróxido de calcio la fase C-S-H se detecta a los dos días de hidratación seguidas por las fases C_2ASH_8 y C_4AH_{13} , aunque esta última de baja cristalinidad [74].

Respecto al sistema arcilla calcinada caolinítica – CP, el aumento de la resistencia a la compresión de morteros sustituidos con estas arcillas, se atribuye a la reacción puzolánica entre el MK y el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del CP; que produce un compuesto cementante como C-S-H, CAH y CASH [76]. El desarrollo de las fases hidratadas en este sistema comprende la fase C_2ASH_8 detectable a partir de los 3 días de curado y hasta los 7 días y su cantidad depende de la cantidad de MK disponible en la mezcla; mientras que esta misma fase se forma a edades mayores en el sistema MK/CH. La fase C_4AH_{13} , de menor cristalinidad que la strätlingita, es detectable a edades entre 180 y 360 días y solamente si el porcentaje de MK es superior al 20% [74].

En el caso del sistema MK – CP, es importante tener en cuenta que generalmente el CP está constituido en un mayor porcentaje por Clinker molido y un pequeño porcentaje de yeso. Este reacciona con los aluminatos cálcicos para formar ettringita ($C_6AS_3H_{32}$) y

monosulfoaluminatocálcico hidratado (Ms). Igualmente, para acelerar el proceso de hidratación, se incorporan al cemento materiales cristalinos finamente divididos como filler calcáreo (\underline{CC}), su reacción con el Al_2O_3 que se solubiliza del metacaolín (ecuación 1.12) forma monocarboaluminatocálcico (MC) [77]. Este a su vez forma hemicarboaluminatocálcico (HC), a partir de la reacción con la fase menos estable C_4AH_{13} [78], según la Ecuación 1.13.



El gel de C-S-H es el responsable de la resistencia mecánica por cuanto le confiere cohesión interna a la pasta de cemento, y adherencia de esta con los áridos en morteros y hormigones. La ettringita que se forma en los primeros minutos de la hidratación mejora la unión entre partículas al interior de las pastas de cemento incrementando la resistencia mecánica [79]; sin embargo la ettringita secundaria que se forma por el ataque de iones sulfato a la fase CAH, produce expansión y ruptura del hormigón endurecido [80].

1.1.4 Métodos para evaluar la actividad puzolánica

De acuerdo con Donatello et al [33], los ensayos para evaluar la actividad puzolánica se dividen en métodos directos que usando métodos analíticos como TGA y titración química, miden el consumo de CH (Chapelle, Frattini, Cal saturada y Fijación de $Ca(OH)_2$) y métodos indirectos que miden en una muestra de ensayo una propiedad física, que indica el grado de la actividad puzolánica (resistencia a la compresión, conductividad eléctrica y conducción calorimétrica).

En esta investigación, la actividad puzolánica se determinó mediante la combinación de métodos directos (ensayos de Frattini y fijación de $Ca(OH)_2$) e indirectos (resistencia a la compresión); porque han resultado ser los más robustos, exactos y confiables cuando se emplean arcillas excavadas y calcinadas en cementos mezclados [19, 79].

En este caso, en el ensayo de fijación de hidróxido de calcio en pastas de cal mezcladas con arcillas calcinadas, mediante ATG se cuantifica la pérdida de masa sobre el pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ correspondiente a su deshidroxilación. La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la pasta, se calcula teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de acuerdo con la Ecuación 1.14.

$$Ca(OH)_2 = \frac{H}{PM_{H_2O}} * PM_{Ca(OH)_2} \quad (1.14)$$

Donde H es la pérdida de masa debida a la deshidroxilación y registrada sobre la curva de pérdida de masa, PM es el peso molecular del agua o el hidróxido de calcio, según corresponda. Entonces para cada edad, de acuerdo con la Ecuación 1.15 se calcula el porcentaje de cal fijado, tomando como referencia la masa inicial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cada una de las pastas.

$$\% \text{ Fijación } Ca(OH)_2 = \frac{Ca(OH)_{2i} - Ca(OH)_{2t}}{Ca(OH)_{2i}} * 100 \quad (1.15)$$

$\text{Ca}(\text{OH})_{2i}$ es la masa inicial de hidróxido de calcio en la pasta, y $\text{Ca}(\text{OH})_{2t}$ es la masa de hidróxido de calcio a un determinado tiempo de curado. La pureza del hidróxido de calcio fue utilizado para corregir la masa total de este, presente en cada pasta [82].

Respecto al ensayo de Frattini, se parte de la isoterma de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una solución alcalina, que muestra cuantitativamente la máxima concentración posible de Ca^{2+} y OH^- a 40 °C, es decir la concentración correspondiente a la solución saturada donde el soluto disuelto y el soluto sin disolver están en equilibrio dinámico. Luego se compara dicha concentración con la de los iones Ca^{2+} y OH^- contenidos en la solución acuosa que está en contacto con la mezcla (cemento-arcilla calcinada) hidratada a 40 °C a un tiempo dado (2, 7 y 28 días). Así la arcilla calcinada se considera una puzolana activa cuando las concentraciones de Ca^{2+} y OH^- en la solución acuosa están bajo la curva de solubilidad (región de solución no saturada); mientras que se considera no puzolánica si estas se ubican por encima de la curva (región de solución sobresaturada) [81].

La resistencia a la compresión de puzolanas en probetas mezcladas de cemento Portland y arcillas calcinadas, se lleva a cabo según la norma ASTM C311-04; para calcular el índice de actividad resistente (IAR), de acuerdo con la Ecuación 1.16.

$$IAR = \frac{A}{B} * 100 \quad (1.16)$$

dónde:

A = resistencia a la compresión promedio del mortero de ensayo (puzolana y cemento sustituido un 20% en peso por el material a evaluar).

B = resistencia a la compresión promedio del mortero patrón (cemento) [83].

1.2 Actividad puzolánica de arcillas calcinadas

La mayoría de los estudios sobre arcillas calcinadas se han enfocado en la relación entre la actividad puzolánica, los tratamientos térmicos y los minerales de arcilla (principalmente caolinita, montmorillonita e illita), mostrando que entre estos minerales, la caolinita tiene la actividad puzolánica más alta a más baja temperatura [36,71]. Sin embargo, los depósitos de arcillas de elevado contenido de caolinita en el mundo son relativamente escasos y además su uso extendido a sectores industriales diferentes al cemento (papel, cerámica, refractaria) [84]; se refleja en su disponibilidad limitada y altos precios relativos. Por tanto, el limitado uso en otras industrias y la amplia disponibilidad y acceso local de arcillas de baja pureza, con contenidos de arcillas no caoliníticas y minerales no arcillosos; potencializa su empleo como material puzolánico para mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad de morteros y concretos [2,17].

Existe así un creciente interés en el uso de arcillas calcinadas como materiales cementantes suplementarios, dados los beneficios que su empleo genera en los aspectos ambientales, técnicos y económicos. En Estados Unidos más del 60% de los concretos mezclados contienen MCS, cuya proporción de sustitución en el concreto es mayor que la proporción de sustitución en el cemento; sin embargo, las arcillas calcinadas se constituyen en una alternativa para incrementar los niveles promedio de sustitución de Clinker [34,46].

En la **Tabla 1-3** se presentan algunos autores que han evaluado la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas calcinadas, diferentes en cuanto a su procedencia; caolines estándar puros, caolines comerciales y arcillas caoliníticas sedimentarias. Las principales técnicas utilizadas para la caracterización físico – química y mineralógica son granulometría laser, área superficial BET, análisis termogravimétrico y DRX.

La composición mineralógica de las arcillas estudiadas se presenta en la Figura 1-5, los contenidos de caolinita se distribuyen entre 2% - 98%, los de illita son inferiores al 20%, mientras que los correspondientes a cuarzo son de hasta 60%; mostrando que se ha estudiado la activación térmica tanto de arcillas de alta pureza como algunas de bajo grado.

Figura 1-5: Composición mineralógica de diferentes arcillas [31]

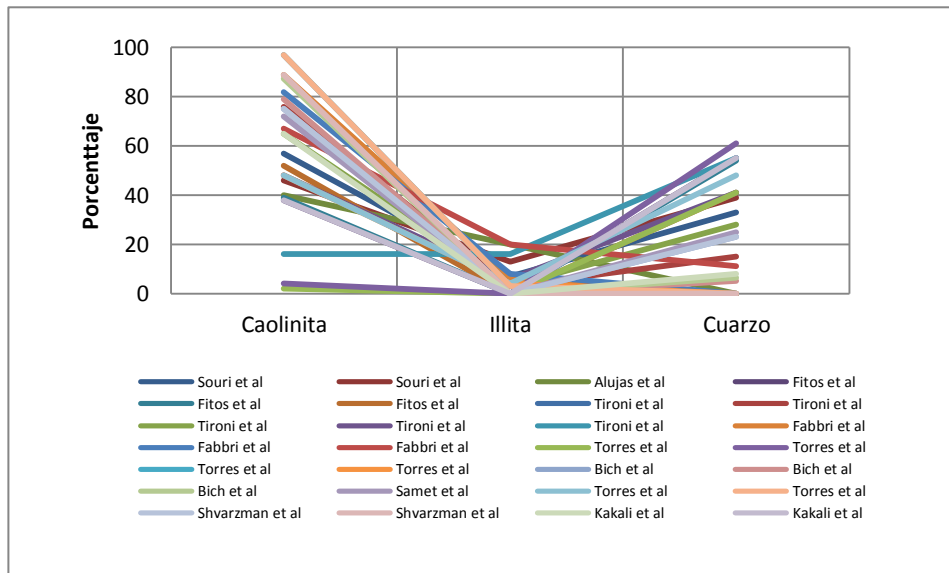


Tabla 1-3: Técnicas utilizadas para caracterización de arcillas [31]

Autor	Material de origen	Técnicas
Avet et al. (2016)	Siete arcillas caoliníticas	ATG, DRX, Granulometría Laser, BET
Hollanders et al. (2016)	Cuatro arcillas caoliníticas puras	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET,
Saand et al. (2016)	Arcilla caolinítica	EDS, DRX
Snellings and Scrivener (2015)	Arcilla caolinítica	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET
Taylor-Lange et al. (2015)	Caolín comercial	FRX, DRX, Granulometría Laser, BET
Shafiq et al. (2015) [88]	Caolín comercial KM40	ATG, DRX, Granulometría Laser, BET, MEB
Alujas et al. (2015)	Arcilla caolinítica sedimentaria Cubana	FRX, DRX, FTIR, ATG – ATD, Granulometría Laser, BET
Fitos et al. (2015) [89]	Caolín comercial, tres caolines hidrotermales Griego	Granulometría Laser, DRX, FTIR, ATG-ATD
Souri et al (2015) [90]	Dos caolines sedimentarios Iraníes	FRX, DRX, MEB
Tironi et al. (2014)	Cinco arcillas caoliníticas Argentinas	FTIR, ATG-ATD, MEB, DRX
Tironi et al (2013)	Cinco arcillas caoliníticas argentinas, dos bentonitas	DRX, BET
Fabbri et al (2013)	Tres caolines comerciales	DRX, ICP-OES, MEB, BET, ATG – ATD
Fernandez et al (2011)	Caolinita, Illita, y Montmorillonita estándar	BET, ATG – DTA, DRX
Torres et al (2010)	Cinco caolines comerciales	FTIR, DRX, MEB, ATD
Bich et al (2009)	Tres caolines comerciales	Granulometría Laser, BET, DRX, IR
Samet et al. (2007)	Arcilla caolinítica sedimentaria Tunecina	DRX, ATG - DTA
Torres et al (2007)	Caolín sedimentario, caolín comercial colombiano	DRX, ATG
Shvarzman et al (2003)	Caolín Israelí sedimentario, un comercial	MEB, BET, DRX, ATG – ATD
Kakali et al (2001)	Cuatro caolines griegos, un comercial	DRX, IR, ATG - ATD

Kakali et al [23], analizaron cuatro caolines y un producto comercial que contenían principalmente caolinita, K-alunita, cuarzo, cristobalita e illita. La arcilla con el menor porcentaje de caolinita (38%) tenía un menor grado de cristalinidad y para su activación se empleó una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 650 °C por un periodo de 3 horas. Este MK presentó la reactividad más alta cuando se evaluó mediante el ensayo de Chapelle, fijando 2,19 g CH / g de MK; mientras que el MK de la más cristalizada es el menos reactivo, fija solamente 1,18 g CH / g de MK. Se atribuye este resultado a la cristalinidad de la caolinita, porque en una estructura desordenada los átomos localizados superficialmente cuentan con gran movilidad para reaccionar.

De igual forma, Tironi et al [19], determinaron la composición química y mineralógica de cinco arcillas caoliníticas de diferentes regiones de Argentina y sus correspondientes muestras calcinadas, para evaluar su actividad puzolánica mediante el Índice de Actividad Resistente (IAR) y el ensayo de Frattini. Las arcillas con diferentes contenidos de caolinita, desde 19% hasta 98%, fueron calcinadas en un horno de lecho fijo desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La cristalinidad mediante el índice de Hinckley mostró que la estructura cristalina más ordenada correspondió a la muestra con el porcentaje de caolinita más elevado (98%) y la más desordenada a la muestra con la superficie Blaine más alta (2287 m²/kg) y con un 56% de caolinita. A los 7 días de curado, la adición de MK genera una reducción en el IAR respecto al mortero – CP, excepto para el MK obtenido a partir de la caolinita más desordenada; que llegó a ser 1,05. Para todas las muestras, a los 28 días el IAR es mayor que 0,75 y se consideran puzolanas activas. El ensayo de Frattini, indica que todas las mezclas pueden ser consideradas puzolánicas; a los 7 días el MK de la muestra más ordenada consume el 80% de CH en solución y los MK de las muestras menos ordenadas consumen más del 90% de CH.

Estos resultados muestran que la actividad puzolánica depende además de la naturaleza y la cristalinidad de la arcilla, del contenido de las fases reactivas en la arcilla calcinada. También, la actividad puzolánica de corto plazo está influenciada por una superficie específica elevada (980 – 2300 m²/kg), mientras que la de largo plazo está relacionada con la composición química y mineralógica de las fases amorfas. Con el ensayo de Frattini es posible evaluar apropiadamente el consumo de CH, mientras que con el IAR

es posible establecer la contribución a la densificación de la microestructura y la reducción de tamaño de poro, que contribuyen al mejoramiento de la resistencia.

En el mismo sentido, Bich et al [71], establecieron la distribución del tamaño de partícula y el área superficial específica BET, así como la composición mineralógica y el grado de cristalinidad para tres caolines con contenidos de caolinita de 87,3%, 79% y 75% respectivamente. Se estableció el grado de orden identificando como estructuras ordenadas aquellas con índices obtenidos por espectroscopia infrarroja, P_0 y $P_2 < 1$. La muestra con el 87,3% de caolinita y mayor área superficial (30,5 m²/g), mostro ser la más desordenada. Los tres caolines fueron calcinados a temperaturas entre 500 °C y 850 °C para ocho periodos comprendidos entre 30 y 900 minutos.

Los mayores porcentajes de deshidroxilación, determinados por ATD, se presentaron en las muestras ordenadas cuando fueron calcinadas 650 °C durante 5 horas; y en la muestra desordenada calcinada a 650 °C por 45 minutos [71]. Con estas muestras se fabricaron pastas en las que se determinó el CH residual mediante ATD. Después de 7 días, en la mezcla con la muestra desordenada se fijó el 98% de CH; mientras que en las otras dos mezclas se fijó el 75% y 56% respectivamente [71]. La diferencia en la actividad puzolánica se atribuye entonces al contenido de caolinita original y a su grado de orden.

Fabbri et al [68], analizaron tres caolines comerciales determinando su composición química y mineralógica así como la distribución del tamaño de grano y área superficial específica; para evaluar la reactividad de las muestras tratadas térmicamente. Las muestras contienen 89%, 82% y 67% de caolinita, además de illita y gibsita en diferentes porcentajes. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno eléctrico con una rampa de 200 °C/h, a temperaturas de 550 °C, 650 °C, 750 °C y 850 °C, durante 2 horas y enfriamiento natural dentro del horno. Se observa que el caolín con 89% de caolinita y d_{50} de 0,26 µm aumenta su tamaño promedio de partícula hasta 7 – 9 µm cuando fueron calcinadas. Los caolines con 67% de caolinita y d_{50} de 5,07 µm, solamente aumentan su tamaño hasta 6 – 7 µm. El aumento del tamaño de partícula después del tratamiento térmico, genera un descenso en el área superficial específica solamente para el caolín con 67% de caolinita.

La reactividad puzolánica, se evaluó a partir del ensayo de Chapelle, en pastas CH – MK (50% - 50%) a 3, 7, 14 y 28 días. A los 7 días el MK de la muestra con un 89% de caolinita, calcinada a 650 °C y d_{50} de 0,26 μm , consume 88%; mientras que el MK del caolín con un 67% y d_{50} de 5,07 μm , calcinado a 750 °C consume 86.3% de CH. Los autores muestran que como consecuencia del tratamiento térmico del caolín, se presentó una pequeña reducción del tamaño promedio de partícula y un cambio parcial del número de coordinación del aluminio de 6 a 5 y 4. Los resultados mostraron que la actividad puzolánica de los caolines calcinados se redujo alrededor de un 7% cuando el tamaño promedio de partícula aumentó aproximadamente 5 μm , debido a la formación de partículas con muchos poros muy pequeños, cuya área superficial es alta pero la superficie reactiva es baja. En este caso, a diferencia de los autores anteriores, se señala que no es clara la influencia del tamaño de partícula, el área superficial, el contenido de caolinita y el número de coordinación del aluminio en el MK, sobre el comportamiento de la actividad puzolánica.

Souri et al [90], por su parte, estudiaron la actividad puzolánica de dos tipos de caolines Iraníes de baja pureza, con contenidos máximos de caolinita de 57% (d_{50} de 3,82 μm , ASE de 8.1 m^2/g) y 46% (d_{50} de 5,40 μm , ASE de 7.3 m^2/g). El tratamiento térmico consistió en someter 50 g de cada caolín a 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C durante 3 horas. La deshidroxilación completa (0,99) se alcanzó a 700 °C para el caolín con un 57% de caolinita, y a 800 °C se alcanzó 0,95 para el otro. Se encontró que el tratamiento térmico conduce al descenso del área superficial específica, debido probablemente a la aglomeración de partícula y la sinterización que tiene lugar a la temperatura de activación térmica [90].

Por su parte, la actividad puzolánica fue determinada de acuerdo con el CH no reactivo, en pastas CH (50%) – MK (50%), a 7 días. El MK del caolín con el mayor contenido de caolinita (57%) consumió 77,5%; mientras el MK de la muestra con el 46% de caolín, consumió apenas el 55% de CH. Los autores establecen que la actividad puzolánica depende de numerosos factores, principalmente la composición química - mineralógica y además depende fuertemente de la cristalinidad del caolín original, tal como lo señalan Kakali et al [23], Tironi et al [19] y Bich et al [71].

En el mismo sentido, Tironi et al [18] evaluaron la actividad puzolánica de cinco arcillas caoliníticas Argentinas, tres de ellas con altos porcentajes de caolinita (>60%) y ASE de 2287 m²/kg, 1865 m²/kg y 1461 m²/kg, una con un contenido moderado (40 – 50%) con ASE: 981 m²/kg y la última con un bajo contenido (<20%) y un ASE de 1399 m²/kg. La cristalinidad de la caolinita determinada por los índices del ancho total a la mitad de la altura del pico máximo en los DRXs (FWHM-001 y FWHM-002) muestra que la arcilla ASE de 2287 m²/kg resulta ser altamente desordenada, las muestras con ASE de 1865 m²/kg y 981 m²/kg son desordenadas, la muestra con ASE de 1399 m²/kg es ordenada y la muestra con ASE de 1461 m²/kg es altamente ordenada.

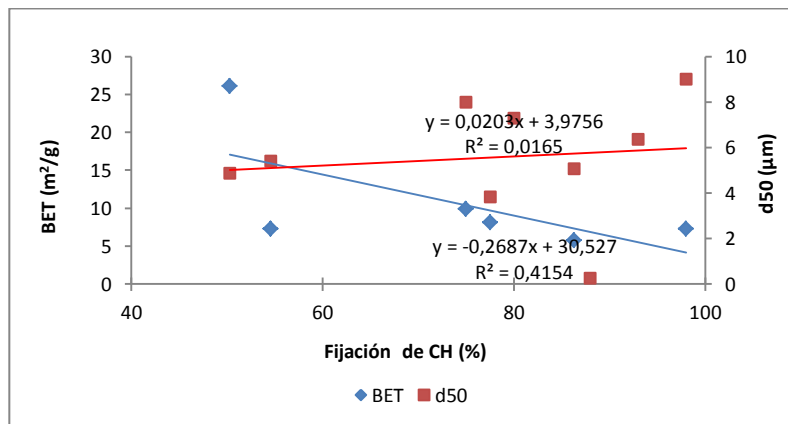
El tratamiento térmico consistió en calcinar las arcillas en un horno de lecho fijo hasta 700 °C durante 5 minutos y posterior enfriamiento hasta 450 °C. Los resultados del ensayo de Frattini en pastas de CP – MK, mostraron que todas las arcillas desarrollan actividad puzolánica a partir de 7 días, excepto aquella con el más bajo contenido de caolinita (19%). El IAR en morteros mezclados con la arcilla altamente desordenada fue > 1 a 7 y 28 días, mientras que para los morteros con la muestra ordenada fue igual a 1, solamente después de 28 días. Tironi et al [18] señalan esta vez, que la actividad puzolánica de las arcillas con un porcentaje de caolinita mayor del 60%, depende más del orden de cristalinidad que del mismo contenido de caolinita.

Por su parte, Fernandez et al [36], estudiaron la descomposición de una estructura caolinítica estándar con cuarzo como impureza, cuando se trata térmicamente y el efecto de este tratamiento sobre su actividad puzolánica. La calcinación a 600 °C genera una reducción en el área superficial específica de 26,15 m²/g a 24,6 m²/g y un aumento en el d₅₀ de 4,88 μm a 6,97 μm; mientras que con la calcinación a 800 °C, el ASE se reduce hasta 24,1 m²/g y el d₅₀ aumenta hasta 8,28 μm. En morteros de CP mezclados con la caolinita calcinada a 600 °C, en proporción 70% – 30%; la resistencia a la compresión a 7 y 28 días, se incrementó en 18% y 14% respectivamente, frente al mortero control. Este comportamiento se debe a la densificación de la microestructura, que tiene lugar por la formación adicional de productos de hidratación, confirmando lo señalado por Tironi et al [19].

Torres et al [35] evaluaron el comportamiento puzolánico de un caolín de mina y otro comercial, con contenidos de caolinita del 48% y del 97%, respectivamente. Se determinó el IAR a 7 y 28 días, en morteros de CP mezclados con cada una de las muestras calcinadas a 700 °C durante 2 horas, con relaciones a/c de 0,64 y 0,68. El IAR a los 7 días fue 0,78 y 0,6 para el MK del caolín comercial y el del caolín de mina respectivamente; mientras que a 28 días fue de 1,12 para ambas muestras. Los autores atribuyen la mayor actividad puzolánica al mayor contenido de caolinita y su carácter amorfo, por cuanto las fracciones de sílice y alúmina reactiva serán mayores cuanto mayor sea este contenido, tal como afirman Kakali et al [23], Tironi et al [19] y Bich et al [71]. Pero además señalan que altos contenidos de caolinita pueden favorecer la reactividad a edades cortas, mientras que los bajos contenidos permiten producir MK con excelentes propiedades puzolánicas a edades tardías.

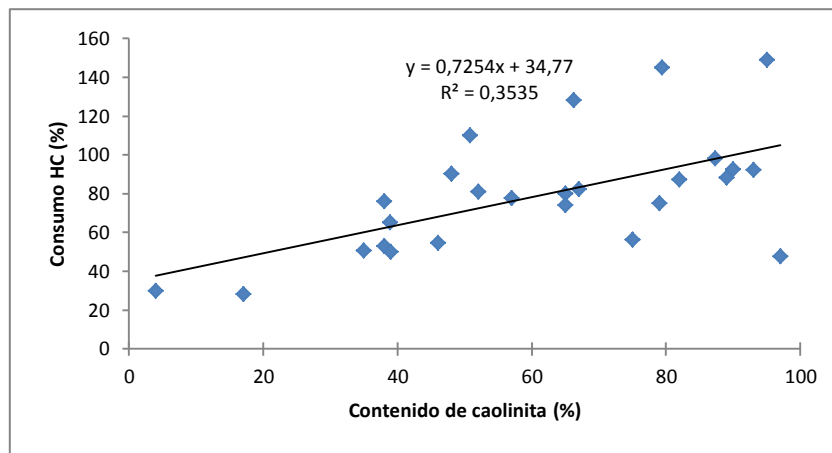
En general, de acuerdo con los datos reportados en los diferentes estudios, se encuentra que la actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas es altamente variable; los IAR se distribuyen entre 0,6 y 1,5 mientras que el consumo de CH varía entre 20% – 92%. Esta amplia variabilidad se atribuye no solo a las diferentes características morfológicas y mineralógicas de cada arcilla analizada, sino también a su origen y método de tratamiento. En ese sentido, se presentan en la **Figura 1-6** los diferentes datos reportados para la fijación de CH en pastas y morteros a 7 días, en función del área superficial específica y el d_{50} para las muestras crudas.

Figura 1-6: Relación entre la fijación de CH con el d_{50} y el área BET [31].



La fijación de CH solamente es explicado por el d_{50} en un pequeño porcentaje dado el bajo coeficiente de correlación, y en el caso del área BET incluso se presenta una relación inversa, confirmando los resultados de Snellings y Scrivener [37]; quienes señalan que surgen inconsistencias cuando se comparan reportes de correlaciones entre el área BET y la actividad puzolánica de MCS de diferentes orígenes. Igualmente, en la **Figura 1-7** se relacionan los datos de fijación de hidróxido de calcio con el contenido de caolinita de las arcillas sin calcinar.

Figura 1-7: Fijación de CH en función del contenido de caolinita [31].



Nuevamente, dado el bajo porcentaje de correlación, la actividad puzolánica solo puede ser explicada por el contenido de caolinita en un pequeño porcentaje; aunque la tendencia refleja que los mayores porcentajes de fijación corresponden a los mayores contenidos de caolinita.

1.2.1 Análisis estadístico

En cada experimento desarrollado con arcillas calcinadas, ha existido el interés de estudiar el efecto que cada uno de los factores evaluados tiene sobre la actividad puzolánica e incluso si hay interacción significativa entre ellos. El término factor se refiere a cualquier característica que puede cambiar de un ensayo a otro, por ejemplo la temperatura de calcinación, el tiempo de residencia, el tipo de muestra o la edad de curado. Dentro de cada factor a su vez se definen los niveles, que son los valores reales utilizados en el ensayo [91].

El experimento puede entonces ser factorial con uno o más factores, mientras que el diseño experimental puede ser completamente aleatorizado o en bloques completos aleatorizados, donde los tratamientos se asignan al azar a todas las unidades experimentales y las combinaciones de factores se asignan al azar dentro de los bloques, respectivamente. Para el caso de k factores donde se seleccionan muestras aleatorias de n niveles, se supone que los k factores son independientes y se distribuyen de forma normal con medias $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ y varianzas común σ^2 ; de tal manera que se desean obtener métodos adecuados para probar las hipótesis [91]:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k,$$

$$H_1: \text{Al menos dos de las medias no son iguales.} \quad (1.17)$$

Cada observación puede escribirse de la forma:

$$Y_{ij} = \mu_i + \epsilon_{ij} \quad (1.18)$$

Donde ϵ_{ij} mide la desviación que tiene la observación j -ésima de la i -ésima muestra, con respecto de la medida del tratamiento correspondiente. Una forma alternativa de la Ecuación 1.18 se obtiene sustituyendo $\mu_i = \mu + \alpha_i$, sujeta a la restricción $\sum_{i=1}^k \alpha_i = 0$, para finalmente expresarla como:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \epsilon_{ij} \quad (1.19)$$

Donde μ es la media general de todas las μ_i y α_i se denomina el efecto del i -ésimo tratamiento. Las hipótesis entonces pueden reemplazarse por las equivalentes:

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_k = 0$$

$$H_1: \text{Al menos una de las } \alpha_i \text{ no es igual a cero.} \quad (1.20)$$

La prueba de las hipótesis entonces, se basa en la comparación de dos estimadores independientes de la varianzas poblacional común σ^2 , que se obtienen haciendo la partición de la variabilidad total de los datos o la suma total de cuadrados (STC) en la suma de los cuadrados del tratamiento (SCT) y la suma de los cuadrados del error (SCE) [91].

$$STC = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (1.21)$$

$$SCT = n \sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y}_{..})^2 \quad (1.22)$$

$$SCE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{.j})^2 \quad (1.23)$$

En la **Tabla 1-4** se muestran los cálculos y resultados de un análisis de varianza de forma resumida.

Tabla 1-4: Análisis de varianza en un experimento factorial

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medio	f calculada
Tratamientos	SCT	$k - 1$	$s_1^2 = \frac{SCT}{k-1}$	$\frac{s_1^2}{s^2}$
Error	SCE	$k(n-1)$	$s^2 = \frac{SCE}{k(n-1)}$	
Total	STC	$kn - 1$		

Cuando la H_0 es verdadera, la razón f es un valor de la variable aleatoria F , que tiene la distribución F con $k-1$ y $k(n-1)$ grados de libertad. A un nivel de significancia de α se rechaza la H_0 cuando:

$$f > f_{\alpha}[k - 1, k(n - 1)] \quad (1.24)$$

En este caso, el análisis de varianza no permite establecer cuáles de las medias de la población son iguales y cuáles son diferentes. Entonces resulta útil mediante un método estándar como la prueba de Duncan, efectuar comparaciones por pares entre los tratamientos y determinar cuáles de las medias son homogéneas y cuáles son significativamente mayores que otras. En el resultado de esta prueba, cualquier subconjunto de medias adyacentes que no sean significativamente diferentes se agrupan bajo la misma letra [91].

Por otra parte, también se ha tenido el interés de encontrar la mejor relación entre la actividad puzolánica y las características que la explican; es decir la relación entre la variable dependiente Y y las variables independientes X_i , cuantificando la fuerza de esa relación, y empleando modelos que permitan estimar los valores de la respuesta Y dados los valores de los regresores X_i . Cuando en el análisis de la relación entre X_i y Y interviene más de una variable regresora, se trata de un análisis de regresión múltiple; para el cual se requiere plantear un modelo estadístico, que relaciona la manera en que

la variable Y cambia con las variables X_i y el componente aleatorio [91], de la siguiente forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon \quad (1.25)$$

Donde los parámetros desconocidos β_i son los coeficientes de regresión y ϵ es una variable aleatoria que se supone está distribuida con $E(\epsilon) = 0$ y $Var(\epsilon) = \sigma^2$, llamada varianza del error. Si este modelo resulta lineal en los coeficientes, será un modelo de regresión lineal múltiple, los coeficientes de esta se estiman a partir de los datos mediante el método de mínimos cuadrados. En la regresión, el método del análisis de varianza para la prueba de hipótesis, utiliza la $SCE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ y la suma total de los cuadrados corregida $STCC = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$.

La partición de la STCC en la suma de cuadrados de la regresión $SCR = \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i S_{x_i y}$ y la del error permite llevar a cabo el análisis de varianza, para determinar mediante la hipótesis $H_0 = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_k = 0$, si el modelo explica una cantidad significativa de variación. En la **Tabla 1-5** se muestra la prueba F que para ello se aplica. La H_0 se rechaza si $f > F_{\alpha, k, n-k-1}$, donde k es la cantidad de variables en el modelo y n es el número de observaciones disponibles.

Tabla 1-5: Análisis de varianza en la regresión múltiple

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medio	F
Regresión	SCR	k	$CMR = \frac{SCR}{k}$	$f = \frac{CMR}{CME}$
Error	SCE	$n-(k+1)$	$CME = \frac{SCE}{n-k-1}$	
Total	STCC	$n - 1$		

Una medida de la calidad del ajuste del modelo de regresión es el coeficiente de determinación múltiple o $R^2 = \frac{SCR}{STCC}$, que indica la proporción de la variación total de la respuesta Y explicada por el modelo ajustado. Para evaluar la validez del modelo es importante también verificar el cumplimiento de los supuestos sobre las variables independientes y los errores. La existencia de multicolinealidad (dependencia lineal entre las variables) puede ser determinada a partir del estadístico Durbin – Watson cuyo rango

se encuentra entre 0 – 4, el punto medio representa la ausencia de dependencia lineal, entonces se considera adecuado un valor entre 1,5 – 2,5 [92].

Para reconocer la heterogeneidad de la varianza del error (heterocedasticidad) y la presencia de valores extremos puede utilizarse la gráfica de los residuales estandarizados; dividiendo los residuales entre una estimación de su desviación estándar. La gráfica de estos residuos contra los valores pronosticados, no mostrará ninguna tendencia o patrón si la relación entre la variable independiente y las explicativas es lineal y además se cumplen los supuestos de la regresión [91]. La presencia de heterocedasticidad también puede ser cuantificada y valorada en términos de probabilidad recurriendo a distribuciones estadísticas mediante contrastes numéricos como la prueba general de White [93].

De esta forma, Güneyisi et al (2012) [41] determinaron el efecto que sobre el IAR a 28 días, tuvo el tipo de caolín y la temperatura de calcinación. Se evaluaron cuatro tipos de caolín con un 38%, 46% y 54% de caolinita y siete temperaturas de calcinación entre 550 °C y 850 °C. El ANOVA desarrollado, mostró que el tipo de caolín en términos de la composición mineralógica influencia en un 90% el IAR, con un nivel de confianza del 95%.

Por su parte, Mermerdas et al (2012) [94] evaluaron el efecto que tienen el tipo de caolín calcinado, el nivel de reemplazo y la edad, sobre la resistencia a la compresión en concretos. Usaron cuatro tipos de caolín con un 38%, 46% y 54% de caolinita, con cuatro niveles de reemplazo de cemento (5%, 10%, 15% y 20%), a 3, 7, 28 y 90 días. El ANOVA desarrollado, mostró que los efectos de los tres factores son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%, y donde el nivel de reemplazo influencia en 97% la resistencia a la compresión del concreto.

Por su parte, Tironi et al. (2012) propusieron un modelo para analizar la influencia del contenido de caolinita inicial (K), el área superficial específica - Blaine (SS_{Blaine}) de la arcilla calcinada y el inverso del grado de orden/desorden de la estructura cruda ($1/P_0$) sobre la resistencia a la compresión de morteros mezclados con metacaolín (RC_t) a 7, 28 y 90 días; de acuerdo con la Ecuación 1.26.

$$RC_t = \alpha_0 + \alpha_1 k + \alpha_2 SS_{Blaine} + \alpha_3 (1/p_0) \quad (1.26)$$

En el ANOVA utilizado se empleó la prueba F con una probabilidad < 0.05 , mostrando que el modelo es estadísticamente significativo. Los valores de R^2 para los modelos a 7, 28 y 90 días de 1, 0,98 y 0,99 respectivamente, muestran un buen ajuste, que además se valida comparando los valores calculados con los obtenidos experimentalmente.

De igual forma, Samet et al (2007) [20], analizaron la influencia de la temperatura de calcinación (X_1), la superficie específica BET (X_2) de las arcillas calcinadas y el porcentaje de sustitución de cemento (X_3) sobre la resistencia a la compresión de morteros (Y_i), a 7, 28 y 90 días. Se ajustó un modelo polinómico de segundo orden, según la Ecuación 1.27.

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1.27)$$

En el ANOVA utilizado se empleó la prueba F con una probabilidad < 0.01 , mostrando que el modelo es estadísticamente significativo. Los valores de R^2 para los modelos a 7, 28 y 90 días fueron 0,993, 0,992 y 0,983 respectivamente, mostraron un buen ajuste y fueron validados con la gráfica de probabilidad normal de los residuos para los valores calculados.

La bondad de estos modelos radica en el aporte que hacen para reconocer cuales son los efectos más significativos y cuál la influencia de algunas características físicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas sobre el desarrollo de la resistencia a la compresión de morteros; tienen en cuenta la multivariabilidad y obtienen muy buenos ajustes. Respecto a la validación es importante realizar la verificación de los supuestos del modelo, cuando se evalúa el efecto de otros métodos para la activación de las arcillas y se analiza la influencia sobre otras variables además de la resistencia mecánica.

1.3 Mejoramiento de la actividad puzolánica

Las arcillas impuras calcinadas tienen una menor reactividad, si se comparan con metacaolines puros, sin embargo muestran un alto potencial como MCS debido a su alta disponibilidad y bajo costo [27]. La reactividad de las mezclas cemento – MK puede ser

influenciada a través del incremento de la hidratación temprana del cemento para compensar el efecto disolución del MCS y/o mejorando la reactividad puzolánica del MCS [27].

El mejoramiento de la actividad puzolánica en arcillas caoliníticas, entendido como la aplicación de técnicas complementarias a la activación térmica, ha sido reportado con el uso de aditivos inorgánicos y de métodos como la recalcinación y la molienda adicional. Ghorbel y Samet [43] evaluaron el efecto del hierro sobre la actividad puzolánica de un caolín farmacéutico, adicionando nitrato férrico antes de su calcinación. Los caolines enriquecidos fueron preparados adicionando 10, 25, 50 y 150 mL de una solución 0,4 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; posteriormente las muestras fueron calcinadas a 700 °C durante 5 horas. El enriquecimiento generó incrementos en el contenido de hematita desde 0,8% en el caolín natural; hasta 7,27% para el caolín enriquecido con 150 mL de solución.

La resistencia a la compresión a 90 días en pastas CP – MK enriquecido, se incrementó en un 15% y un 40% con la adición de 10 y 25 mL respectivamente, en relación al mortero de MK no enriquecido. Debido a que cuando ocurre en el sistema CP-MK la disolución de las fases del cemento, la hematita también disuelta contribuye a la formación de ettringita férrica y $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$, que mejoran las propiedades mecánicas [95].

De igual manera, Kovarik et al. [44] recalcaron un metacaolín comercial a 500 °C, 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C y 1000 °C por 4 horas, para evaluar la actividad puzolánica mediante el ensayo de Chapelle después de 16 horas. El recocido hasta 800 °C, aumenta la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se incrementa de 1225 mg/g para el MK a 1748 mg/g para el MK recalcinado a 800 °C; mientras que el área superficial se incrementó de 9,96 a 12,6 m²/g. Este mejoramiento debido a la pérdida de agua residual y el ordenamiento parcial de las partículas agregadas [44].

En cuanto a la molienda adicional, Cabrera et al (2016) estudiaron cuatro arcillas con contenidos de caolinita entre 20% - 97% y halloysita entre 0% - 72%; que calcinadas a 700 °C muestran un porcentaje de fase amorfa entre 44% y 96%. Posteriormente se sometieron a un proceso de molienda con mortero, molienda en molino durante 40 minutos y molienda en molino hasta lograr un 80% de pasante en tamiz #200; con este

último procedimiento se obtienen los menores valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} para tres de las muestras; mientras que los mayores valores corresponden a la molienda en molino. Según el ensayo de Frattini, el metacaolín de la arcilla con el mayor contenido de caolinita, cuando se muele en mortero y molino no presentó actividad puzolánica a 2 días, pero si lo hizo cuando se muele en molino hasta 80% de pasante. Todas las muestras calcinadas y molidas en molino presentaron mayor actividad puzolánica que aquellas calcinadas y molidas en mortero. En este caso los autores relacionan la actividad puzolánica con un elevado porcentaje de fase amorfa y un aumento de la finura [45].

Así mismo, en la provincia de Hubei, China, una muestra de ganga de carbón (subproducto sólido descargado cuando el carbón es excavado y lavado) con un contenido de caolinita del 78%, fue calcinado a temperaturas entre 500 °C y 900 °C durante 2 horas; la muestra calcinada a 800 °C posteriormente fue molida en un molino planetario por 0,5, 1, 2, 4 y 8 horas. La resistencia a la compresión a 7 días del mortero con la muestra calcinada sin moler fue de 37,7 MPa, mientras que la del mortero con la misma muestra pero molida 0,5 horas aumento a 41,6 MPa y hasta 50,6 MPa cuando la muestra fue molida por 8 horas. Los resultados muestra que la transformación de caolinita a metacaolínita acompañada del descenso en el tamaño de partícula generado por la molienda, incrementa significativamente la actividad puzolánica [46].

En conclusión se ha comprobado el mejoramiento de la reactividad de arcillas calcinadas en cuanto al consumo de CH y la resistencia a la compresión, cuando después de la calcinación se emplean aditivos inorgánicos o recalcinación o molienda. Sin embargo, aún resta evaluar el efecto de alguno de estos tratamientos sobre la actividad puzolánica, haciendo uso de modelos de correlación múltiple.

Existe así un creciente interés en probar la efectividad de los tratamientos para evaluar y mejorar la reactividad de arcillas para su uso como MCS, principalmente impuras de origen sedimentario; explicando su comportamiento puzolánico a partir de las características de las arcillas crudas, a través de modelos de correlación simple o múltiple, tal como se han venido desarrollando para el caso de caolines comerciales puros.

1.4 Residuos de Construcción y Demolición (RCD)

Los RCD resultan de las actividades de la construcción (demolición, excavación, construcción y/o reparaciones de las obras civiles) o de otras actividades conexas complementarias o análogas. Los residuos producidos en el desarrollo de una obra y su correspondiente clasificación, se presentan en la **Tabla 1-6**.

De acuerdo con la fase en que se generen, los RCD pueden ser divididos en tres categorías; residuos de construcción (RC), residuos de renovación (RR) y residuos de demolición (RD).

De igual forma, dependiendo de las condiciones geológicas y las actividades antropogénicas, el material de excavación puede comprender piedras, grava, arena, arcilla, materia orgánica y materiales de construcciones previas o actividades industriales. Aunque en algunos casos el suelo excavado ya se describe en los estudios de RCD, la información respecto a su producción es generalmente incierta debido a los vertimientos ilegales e incluso al uso de terminología y varias unidades de medida. Por ejemplo, mientras que algunos autores incluyen dentro de los RCD solamente el concreto, asfalto, madera, yeso, papel y plástico, otros si incluyen los materiales de construcción y el suelo excavado [96].

Por otra parte, los componentes típicos en RCD son materiales inertes, que han sido considerados generalmente inocuos con el ambiente, sin embargo también hay algunos componentes peligrosos que si no son dispuestos apropiadamente, impactan negativamente [16]. El principio de jerarquía permitiría garantizar una gestión ambiental basada en el uso racional de materiales que eviten la generación de residuos y una eficaz gestión de los RCD. El orden jerárquico para la gestión eficiente de RCD es: reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización. Generalmente, las principales barreras para reciclar RCD son la alta disponibilidad y el bajo costo de materias primas vírgenes, las cuales reducen la demanda por los reciclados y el interés en desarrollar negocios desde el reciclaje.

Tabla 1-6: Clasificación de los Residuos de Construcción y Demolición – RCD [97]

Categoría	Grupo	Clase	Componentes
A. RCD APROVECHABLES	I – Residuos Comunes Inertes mezclados	1. Residuos pétreos	Concretos, cerámicos, ladrillos, arenas, gravas, cantos, bloques o fragmentos de roca, baldosín, mortero y materiales inertes que no sobrepasen el tamiz # 200 de granulometría ¹
	II – Residuos Comunes Inertes de material fino	1. Residuos finos no expansivos	Arcilla (caolinitas), limos y residuos inertes, poco o no plásticos y expansivos que sobrepasen el tamiz # 200 de granulometría
		2. Residuos finos expansivos	Arcillas (montmorillonitas) y lodos inertes con gran cantidad de finos altamente plásticos y expansivos que sobrepasen el tamiz # 200 de granulometría ² .
	III – Residuos Comunes no Inertes	1. Residuos no pétreos	Plásticos, PVC, maderas, cartones, papel, siliconas, vidrios, cauchos.
	IV – Residuos Metálicos	1. Residuos de carácter metálico	Acero, hierro, cobre, aluminio, estaño y zinc.
	V – Residuos Orgánicos	1. Residuos de pedones	Residuos de tierra negra
2. Residuos de cespedones		Residuos vegetales y otras especies bióticas	
B. RCD NO APROVECHABLES	VI – Residuos Contaminantes	1. Residuos peligrosos	Desechos de productos químicos, emulsiones, alquitrán, pinturas, disolventes orgánicos, aceites, asfaltos, resinas plastificantes, tintas, betunes, barnices, tejas de asbesto, escorias, plomo, cenizas volantes, luminarias convencionales y fluorescentes, desechos explosivos, y otros elementos peligrosos.
		2. Residuos especiales	Poliestireno – Icopor, Cartón – yeso (drywall), lodos residuales de compuestos.
		3. Residuos contaminados	Materiales pertenecientes a los grupos anteriores que se encuentran contaminados con residuos peligrosos y especiales

¹ De acuerdo con el Sistema Internacional Unificado de Clasificación de Suelos (Unified Soil Classification System (USCS)), la diferenciación entre los residuos y materiales gruesos y los finos se establece por el paso de la malla o tamiz # 200 de granulometría (0,075 mm) al igual que sus propiedades para usos de construcción.

² Es de considerar que las lutitas o rocas arcillosas de tamaño semejante a un residuo pétreo que se presentan en algunas partes de la ciudad, tienen propiedades expansivas y que no permiten emplearlas para el uso de las cimentaciones en la construcción por su composición (mezcla de arcillas y limos expansivos).

La competitividad del reciclaje podría ser incrementada aumentando el precio de las materias primas primarias a través de impuestos, además el criterio de fin de residuos para ciertas fracciones de RCD, contribuirían a incrementar el mercado para las materias primas secundarias. Promover el uso de materiales reciclados, requiere hacerlos competitivos con materiales vírgenes en términos de costos y calidad; mejorar la calidad de los materiales reciclados a su vez requiere mejorar la selección, separación y el procesamiento, lo cual puede incrementar los costos. Por otro lado, usar tecnologías desarrolladas e implementar un manejo apropiado de procesos para mejorar la eficiencia de los recursos provee oportunidades para reducir los costos.

En cuanto a la generación de RCD, esta presenta un comportamiento estrechamente ligado a la actividad económica de las ciudades. De tal manera que, en la Unión Europea para el año 2014 se cuantificaron cerca de 870 millones de toneladas de RCD [12] y se pronostica una tendencia creciente con una generación cercana a los 2100 millones de toneladas para el año 2020 [13].

Para el caso de Colombia, en el año 2011 se produjeron en las principales ciudades del país 22 millones de toneladas de RCD [98], mientras que en Bogotá y de acuerdo con la Secretaría de Ambiente, que llevó a cabo el control integral de 4 millones de toneladas de los grandes generadores públicos y privados en cumplimiento de la meta establecida en el Plan de Desarrollo 2012 – 2016, estimó para el año 2012 una producción total de 13 millones de toneladas (**Tabla 1-7**) [14].

Tabla 1-7: Volumen proyectado anual de RCD en Bogotá [14]

Año	Sector Privado (Toneladas)	Sector Público (Toneladas)	Total (Toneladas)
2012	9.648.306	3.567.263	13.215.569
2013	11.814.345	6.199.693	18.014.038
2014	12.334.176	6.710.375	19.044.551
2015	12.876.879	7.379.810	20.256.690
2016	13.443.462	8.098.961	21.542.423
2017	14.034.975	8.872.364	22.907.339
2018	14.652.513	9.705.009	24.357.522
2019	15.297.225	10.602.390	25.899.615
2020	15.970.301	11.570.548	27.540.849
2021	16.643.378	12.371.814	29.015.192

En el mismo sentido, aunque los RCD pueden ser reciclados, por ejemplo como áridos en la elaboración de nuevo concreto, hay una escasa recuperación (principalmente de los correspondientes a material fino) asociada a la insuficiente prevención de la producción y reutilización. Todo ello genera impactos ambientales entre los que se destacan la reducción de la vida útil de rellenos sanitarios y sitios de disposición final, cambio paisajístico, contaminación de suelos y acuíferos en vertederos incontrolados, generación de material particulado, compactación y cambio de uso de los suelos y colmatación de los sistemas de captación de aguas lluvia [15].

El porcentaje estimado de la producción de RCD por tipo en el sector privado y su aprovechamiento para el año 2012 en la ciudad de Bogotá se presenta en la **Tabla 1-8**. Es evidente la gran proporción que representan los inertes de material fino, particularmente las arcillas excavadas, provenientes en este caso de los frentes de obra.

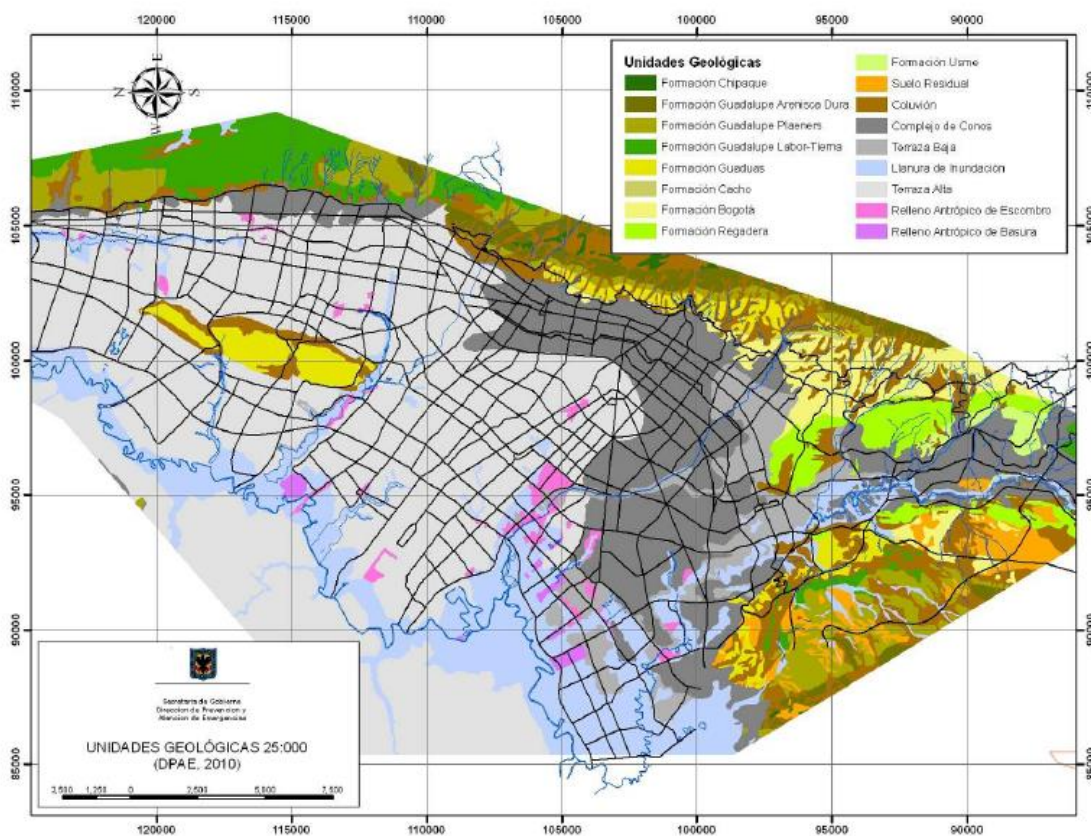
Tabla 1-8: Producción porcentual estimada por tipo de RCD, año 2012 [14]

Residuos de Construcción y Demolición		Porcentaje estimado	Material a plantas de tratamiento (%)	Material aprovechable (%)
Inertes pétreos No asfálticos		20	20	-
Inertes pétreos asfálticos	Mezclas pétreas con asfalto	0,001	0,001	-
Inertes de material fino	Arcillas	72,8	-	-
No peligrosos	Madera	0,1	-	0,1
	Plásticos	0,01	-	0,01
	PVC	0,01	-	0,01
RESPEL	Asbestos /Amiantos	0,1	-	-
Horizonte orgánico	Pedones de suelo orgánico (Tierra negra)	6,0	-	6,0
Metálicos		1,0	1,0	
Total material aprovechable			21.001	6,102

De tal forma que, las arcillas excavadas estudiadas en este trabajo son un residuo de los proyectos de urbanización y de infraestructura desarrollados en diferentes sectores de la ciudad de Bogotá. Geológicamente la ciudad de Bogotá se localiza sobre un extenso relleno sedimentario que conforma la Sabana y está rodeada por cerros constituidos por rocas de tipo areniscas, arcillolitas y conglomerados. Las muestras colectadas provienen particularmente de la unidad geológica del Cuaternario llamada Formación Sabana o Terraza Alta [99].

La Formación Sabana hace parte del grupo de depósitos de tipo aluvial y lagunar que afloran en toda la zona plana; constituida principalmente por arcillas y hacia las márgenes de la cuenca por arcillas orgánicas, arenosas y turba-lignita. Este depósito está constituido por arcillas plásticas con lentes de arena suelta e intercalaciones de cenizas volcánicas, siendo el relleno de origen lacustre más importante de la Sabana [99], tal como se presenta en la Figura 1-8.

Figura 1-8: Mapa Geológico de la Sabana de Bogotá [99].



Desde el punto de vista geotécnico la formación Sabana se interpreta como arcillas de origen lacustre de consistencia blanda a muy blanda en suelos de muy baja a media capacidad portante y muy compresibles con un espesor entre 20-500 m [99]. Estas características sugieren que al momento de realizar las fundaciones es necesario excavar más profundamente, y en consecuencia generar una mayor cantidad de arcillas residuales excavadas.

De acuerdo con Ingeominas (2003), las arcillas de la Formación Sabana están compuestas químicamente en su mayoría por sílice y alúmina y en cuanto a su composición mineralógica se encuentran caolinita, esmectita, illita y clorita entre los minerales de arcilla más representativos. El análisis semicuantitativo muestra contenidos de caolinita entre el 22% y el 31% y de illita entre el 3% y 14%, mientras que el contenido de cuarzo se encuentra entre el 35% y 52% [100].

1.4.1 Uso de RCD como materiales cementantes suplementarios

La creciente urbanización de las ciudades, el incremento de las regulaciones frente a la disposición y reuso de RCD, además de la preocupación pública; han obligado tanto a los generadores públicos como a los privados, a reevaluar sus estrategias de manejo. Los esfuerzos y avances en el manejo de este tipo de residuos, se han venido enfocando en la recuperación y el reuso de materiales, generando valor agregado a los residuos [14].

En ese sentido, Zhou et al [81] estudiaron una arcilla residual excavada generada en un proyecto de infraestructura civil en Londres, para su uso como MCS. La arcilla con caolinita, illita y montmorillonita fue calcinada a 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C durante 2 horas. La actividad puzolánica fue evaluada mediante los ensayos de Frattini, fijación de CH e IAR. La deshidroxilación de la caolinita ocurrió entre 350 °C y 600 °C mientras que la de los minerales de arcilla 2:1 se dio entre 600 °C y 950 °C. Las arcillas calcinadas a 800 °C, 900 °C y 1000 °C mostraron actividad puzolánica después de 8 y 15 días de acuerdo con el ensayo de Frattini, así como los más altos porcentajes de fijación de CH a todas las edades. El IAR a 28 días fue mayor que 0,75 para las arcillas calcinadas entre 700 °C – 1000 °C, mientras que el más elevado correspondió a la arcilla calcinada a 900 °C.

Los autores concluyen que las arcillas residuales excavadas pueden ser transformadas en MCS cuando se calcinan entre 800 °C – 900 °C, y señalan que su actividad puzolánica también depende del tipo y cantidad de minerales de arcilla, impurezas y condiciones de activación térmica, tal como afirman Kakali et al [23], Tironi et al [19], Bich et al [71] y Soury et al [90].

También se han estudiado el desempeño de otros RCD tales como residuos de ladrillo de arcilla [101,102,103], vidrio [104] y tejas cerámicas [104,106] como materiales cementantes suplementarios en morteros. Se ha encontrado que la resistencia a la compresión inicial, de morteros mezclados con un 10% de arcillas de ladrillo calcinadas es mayor que la de los mezclados con residuos de ladrillo, pero a 90 días son iguales [103]; confirmando lo reportado por Silva et al [105], quienes encontraron que la resistencia a la compresión de morteros mezclados con arcilla de ladrillo a 28 días, se incrementa proporcionalmente al porcentaje de reemplazo, hasta el 10%. Sin embargo, Toledo et al [102] encontraron que con la sustitución de hasta 20% no fue afectada la resistencia ni el módulo de elasticidad.

Respecto al uso de residuos de tejas cerámicas como sustituto parcial del cemento en morteros, se encontró que con el 20% - 30% de reemplazo no se afecta significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas [106], porque como lo señala De Oliveira et al [104], solamente el uso de tejas cerámicas en un 30% presentó actividad puzolánica comparado con los residuos de ladrillo y vidrio molido finamente, a pesar de que este también presentó actividad puzolánica, pero no satisface los requerimientos de las puzolanas en cuanto a su contenido de Na_2O .

2. Materiales y métodos

2.1 Generalidades

Para transformar muestras de arcillas residuales excavadas en un material cementante suplementario, se calcinaron a 550 °C, 650 °C y 750 °C, con 1 y 3 horas de residencia. Los mejores tratamientos se definieron evaluando el efecto sobre el tamaño de partícula y el área superficial específica y fueron validados en un segundo grupo de arcillas del mismo origen.

Con las arcillas calcinadas se elaboraron pastas con hidróxido de calcio, en una proporción 1:1 en peso, para determinar el porcentaje de fijación de CH a edades de 7 y 28 días. A estas mismas edades se curaron en condiciones normales los morteros elaborados con cemento Portland colombiano (Tipo A) sustituidos en un 20%, con una relación a/c variable y una fluidez de 110 +/- 5. En ellos se determinó la resistencia mecánica a la compresión para evaluar la variación de esta propiedad con la adición de cada una de las arcillas calcinadas.

Igualmente, se elaboraron pastas con cemento Portland argentino (Tipo B) sustituidas 20% con las arcillas calcinadas, en las cuales se determinó la actividad puzolánica mediante el ensayo de Frattini a 2, 7 y 28 días.

Posteriormente y para mejorar la actividad puzolánica encontrada, se molieron las arcillas calcinadas en un molino tipo mortero durante 10 y 30 minutos. Con estas arcillas calcinadas y molidas se elaboraron pastas con cemento Portland argentino y se determinó la actividad puzolánica mediante el ensayo de Frattini a 2, 7 y 28 días. A estas mismas edades se curaron en condiciones normales los morteros elaborados con cemento Portland argentino sustituidos en un 20%, con una relación a/c variable y una fluidez de +/- 5 con respecto a la encontrada para el mortero control. En ellos se determinó la resistencia mecánica a la compresión para evaluar la variación de esta propiedad con la adición de cada una de las arcillas calcinadas - molidas.

Los resultados del ensayo de Frattini en las pastas con cemento argentino y la resistencia a la compresión de los morteros con cemento colombiano mezclados con las arcillas calcinadas, se compararon con los resultados de las pastas y morteros con cemento argentino mezclado con las arcillas calcinadas – molidas, para finalmente establecer el mejoramiento de la actividad puzolánica.

Mediante un ensayo experimental factorial en un diseño de bloques completos al azar, se estableció el efecto del tiempo de residencia y la temperatura de calcinación sobre el grado de deshidroxilación, la fijación de CH y la resistencia a la compresión tanto de las arcillas calcinadas como de las calcinadas – molidas. Mediante un modelo de regresión lineal múltiple se determinó la influencia de las características físicas y mineralógicas sobre la fijación de CH y la resistencia a la compresión de arcillas calcinadas y arcillas calcinadas - molidas.

Las arcillas crudas, calcinadas y molidas fueron analizadas mediante:

- SEM y distribución de tamaño de partícula, para conocer y establecer el efecto de los tratamientos térmicos y mecánicos sobre las características físicas.
- ATG y DRX para definir la composición mineralógica y establecer el efecto de los tratamientos térmicos

2.2 Materiales

En el desarrollo de esta investigación, se utilizaron arcillas residuales excavadas, cal, arena normalizada y dos tipos de cemento Portland.

2.2.1 Arcillas residuales excavadas

En el sitio de disposición final y directamente desde el vehículo, se tomaron 5 kg de cinco tipos de arcillas residuales de la zona de arcillas blandas según la zonificación geotécnica de la ciudad de Bogotá; de diferentes sectores, definidos mediante un muestreo no probabilístico discrecional de los mayores generadores de RCD, de acuerdo con los reportes del aplicativo web de la Secretaría Distrital de Ambiente para el año 2012.

Los tratamientos térmicos aplicados a las primeras cinco arcillas fueron validados en un segundo grupo de arcillas residuales, muestreadas de la misma forma que las anteriores.

2.2.2 Cementos

En el presente trabajo se hicieron ensayos experimentales en Colombia y en Argentina. En Colombia se utilizó un cemento Portland gris producido por CEMEX Colombia – Planta Santa Rosa, con una superficie específica Blaine entre 350 – 450 m²/kg, formulado con 7% de yeso y sin adiciones. La composición química fue determinada mediante FRX en el laboratorio del Departamento de Geociencias de la Universidad Nacional (**Tabla 2-1**). En Argentina se utilizó un cemento Portland provisto por Cementos Avellaneda S.A, formulado con 5,5% de yeso, 5.0% de caliza como constituyente minoritario y una superficie específica Blaine de 337 m²/kg.

Tabla 2-1: Composición química de los cementos A y B.

Parámetro (%)	Cemento colombiano (A)	Cemento Argentino (B)
SiO ₂	19,17	20,11
Al ₂ O ₃	4,43	3,58
Fe ₂ O ₃	4,06	3,86
CaO	65,20	64,18
MgO	0,72	0,78
Na ₂ O	0,27	0,07
K ₂ O	0,41	1,07
SO ₃	5,20	2,84
Pérdidas al fuego	1,92	3,13

Por su parte en la **Tabla 2-2** se relaciona la composición mineralógica para cada uno de los cementos, los datos fueron suministrados por el proveedor.

Tabla 2-2: Composición mineralógica del Clinker (A y B).

Mineral (%)	Clinker colombiano (A)	Clinker argentino (B)
C ₃ S	56	64
C ₂ S	19	14
C ₃ A	7	3
C ₄ AF	12	13

2.2.3 Arena

Para llevar a cabo los ensayos de resistencia a la compresión en morteros, se utilizó arena de Ottawa gradada según la norma ASTM C778.

2.2.4 Cal

El hidróxido de calcio marca PANREAC grado reactivo fue empleado para el ensayo de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con una pureza mínima del 95%. En la **Tabla 2-3** se presentan las especificaciones técnicas suministradas por el proveedor.

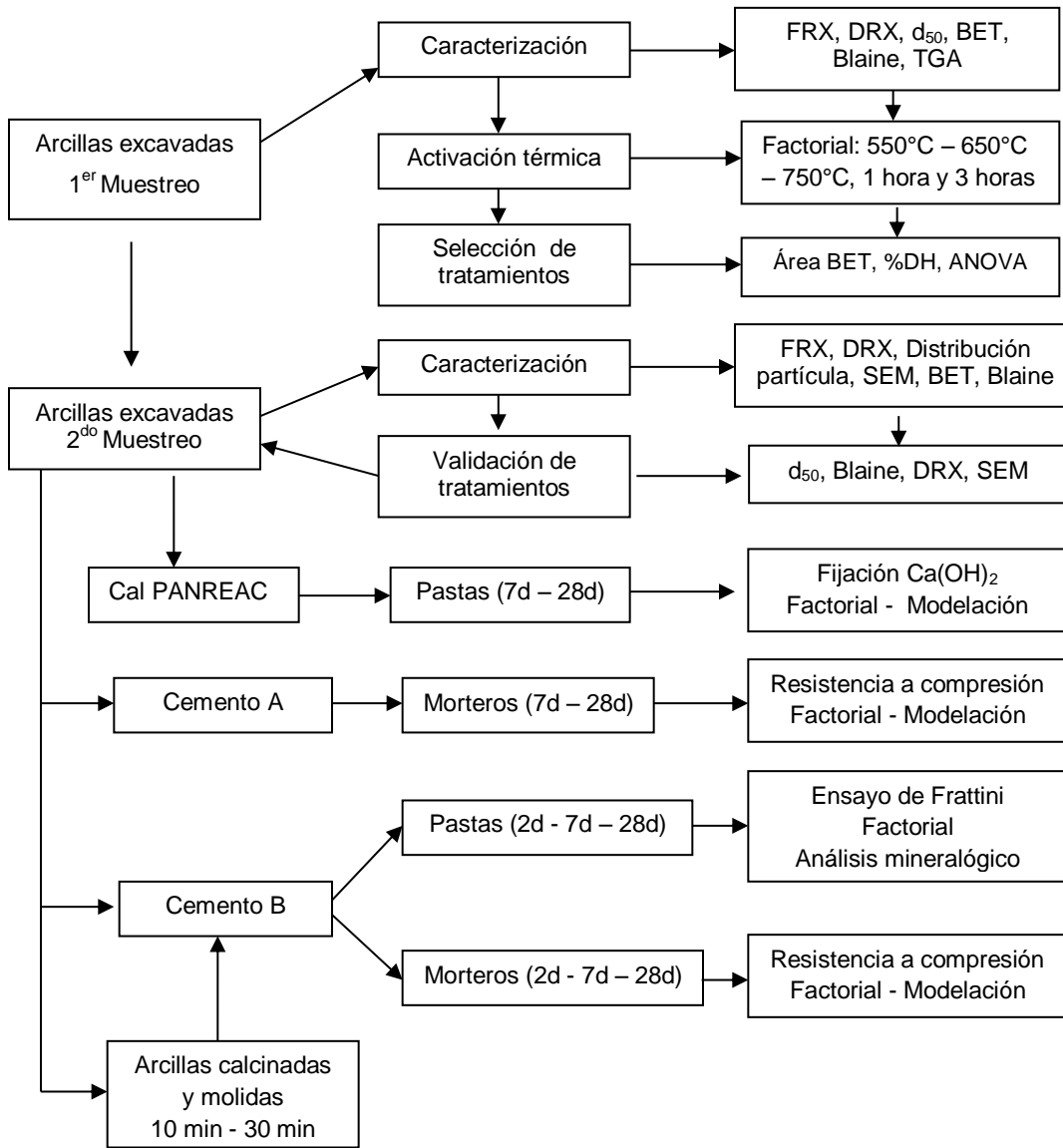
Tabla 2-3: Especificaciones técnicas de la cal

Requisito	Especificación (%)
Pureza, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	>95
Material insoluble en HCl	0,5 máx.
CaCO_3	5 máx.
SO_4^{2-}	0,4% máx.
Cl^-	0,5% máx.

2.3 Metodología

El desarrollo de los objetivos de esta investigación contempló una fase experimental de cuatro etapas desarrolladas en Colombia y Argentina. La primera etapa corresponde a la toma de muestras de arcillas de excavación, en la segunda se llevó a cabo la caracterización y activación térmica, en la tercera etapa se evaluó la actividad puzolánica de las arcillas activadas térmicamente y en la etapa final en Argentina, a partir de un tratamiento mecánico se mejoró la actividad puzolánica. En la **Figura 2-1** se presenta la síntesis del programa experimental desarrollado.

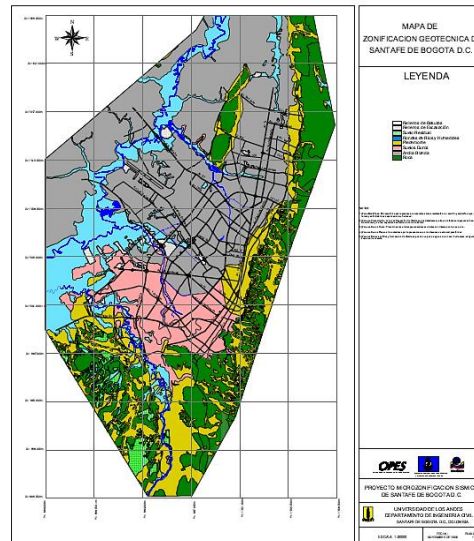
Figura 2-1: Diagrama del programa experimental desarrollado.



En la etapa de toma de muestras, se parte de la zonificación geotécnica de la Sabana de Bogotá; en donde a partir de la información relacionada con pendientes, unidades geológicas, geotécnicas, humedad del suelo, velocidad de corte y estudios de respuesta, se definen en la ciudad una zona de arcillas blandas (tono gris) y otra correspondiente a suelos duros (tono rosa claro) tal como se presenta en la **Figura 2-2**. Así mismo, se contó con los reportes mensuales de la Secretaría Distrital de Ambiente en cuanto a la cantidad de RCD puestos a disposición final en el Centro de tratamiento, aprovechamiento y disposición de RCD “La Fiscala”.

Esta información permitió identificar que la mayoría de proyectos constructivos que disponen técnicamente sus RCD en La Fiscala, se ubican al norte de la ciudad, en la zona de arcillas blandas. Dado que este es el material que se genera en mayores cantidades y corresponde a arcillas residuales de excavación; se tomaron las muestras provenientes de este sector, directamente en la escombrera y al momento del ingreso de los RCD para disposición final.

Figura 2-2: Mapa de zonificación geotécnica de Bogotá [99].



En el primer muestreo y desde el vehículo que transporta el material, se tomaron arcillas residuales excavadas procedentes de cinco sectores diferentes del norte de la ciudad (**Figura 2-3**). El establecimiento y definición de los tratamientos térmicos más adecuados, se llevó a cabo con las arcillas del primer muestreo codificadas desde A6 hasta A10. Posteriormente, en el segundo muestreo y de las mismas procedencias se tomaron cinco arcillas más (A1 – A5) para validar dichos tratamientos térmicos y con estas iniciar la evaluación de la actividad puzolánica.

Figura 2-3: Toma de muestras de arcillas residuales de excavación.



En el laboratorio, se tomó una porción de cada una de las arcillas para determinar el contenido de humedad según la norma I.N.V.E – 122 [107] (**Figura 2-4a**) y el resto se dispone para secado a temperatura ambiente (**Figura 2-4b**). Posteriormente, fueron molidas en molino de bolas y manualmente, para su tamizaje en tamices de 425 μm (No. 40) y de 150 μm (No. 100) [107] y su correspondiente almacenamiento en fundas herméticas de plástico con cierre.

Figura 2-4: Secado de muestras.



a) Estufa



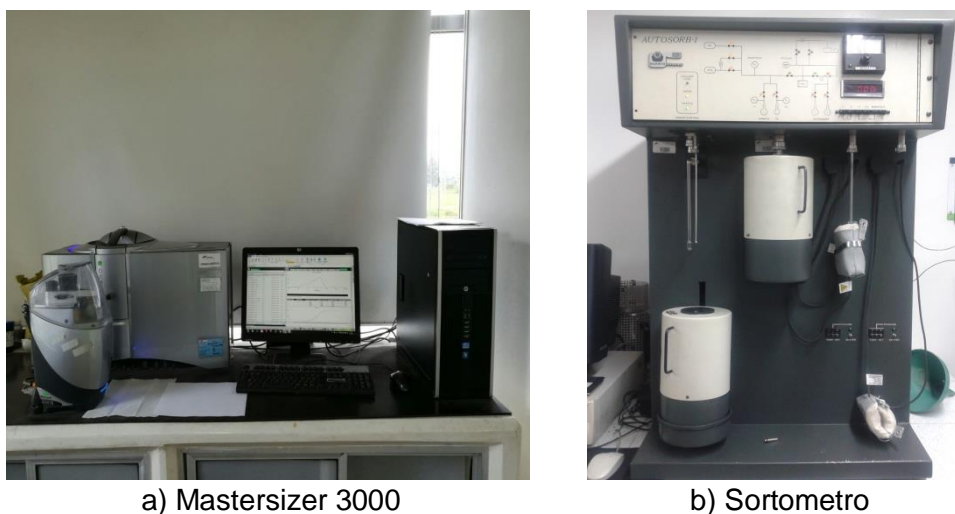
b) Temperatura ambiente

Para tener una referencia, el proceso de análisis también se llevó a cabo con un caolín comercial marca Yesos La Roca, usado para la fabricación de estucos industriales y de granulometría impalpable.

2.3.1 Activación térmica de arcillas de excavación

La segunda etapa del componente experimental inició en el Laboratorio de la planta Santa Rosa de Cemex Colombia. En un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 3000 con unidad de dispersión en seco Aero S se obtuvo la distribución granulométrica de las diez arcillas de excavación (A1 – A10) y un caolín comercial (CC) (**Figura 2-5a**) y se determinaron los percentiles d_{10} , d_{50} y d_{90} , que representan el tamaño de partícula al cual el 10%, 50% y el 90% del volumen es más fino. El área superficial específica de las muestras previamente secas a 110 °C durante 24 horas, fue determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un Sortometro Autosorb-1 Quantachrome. (**Figura 2-5b**).

Figura 2-5: Caracterización física de arcillas en Colombia



De igual forma, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA); se determinó la distribución de tamaño de partícula para las arcillas A1 - A5 y el caolín comercial, en un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 2000E con unidad de dispersión en seco 2000M (**Figura 2-6a**). La superficie específica además fue medida por el método Blaine (SEB) según la norma ASTM C204-04 (**Figura 2-6b**).

Figura 2-6: Caracterización física de arcillas en Argentina

a) Mastersizer 2000



b) Aparato de Blaine

Por su parte, el análisis químico cuantitativo de las arcillas residuales excavadas y del caolín comercial se obtuvo mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) para lo cual las muestras en polvo fueron secadas a 105 °C durante 12 horas y mezcladas con cera espectrométrica en relación 10:1; homogenizadas por agitación y prensadas en pastillas de 37 mm en una prensa hidráulica a 120 kN/min. Se utilizó un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio y una potencia máxima de 4 KW, del Laboratorio de Geociencias. De igual forma, las micrografías correspondientes, se obtuvieron en un microscopio electrónico Tescan Vega 3 SB, con filamento de tungsteno a un voltaje de aceleración de 10kV y un detector de electrones secundarios Bruker, del laboratorio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional.

Los análisis TGA se llevaron a cabo en el laboratorio de polímeros de la Universidad Nacional sede Bogotá, en un analizador térmico TGA Mettler Toledo en una atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL / min, utilizando aprox. 15 mg de muestra, a una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y a una temperatura máxima de 800 °C. El análisis termogravimétrico (ATG) se desarrolló, para determinar el comportamiento térmico y establecer el grado de deshidroxilación. Este, se determina con base en la Ecuación 2.1 de Rahier et al [108]:

$$D_{TG} = 1 - \frac{m}{m_0} \quad (2.1)$$

Donde m es la pérdida de masa debida a los diferentes tratamientos térmicos y m_0 es la pérdida máxima que se da cuando se presenta una deshidroxilación completa de la caolinita contenida en las muestras secas a 100 °C.

De igual forma, la identificación mineralógica de la composición de las arcillas excavadas en polvo se llevó a cabo en un equipo Panalytical X'pert PRO en un intervalo 2θ de 3° - 60°, con un paso de 0,02 ° y tiempo de acumulación de 60 s; del laboratorio del Departamento de Física de la Universidad Nacional – Bogotá. Para la cuantificación por el método de Rietveld, se utilizó el software HighScore Plus y la base de datos COD_2016.

En esta segunda etapa también se llevó a cabo la activación térmica de las arcillas (A6 – A10) calcinándolas a 550 °C, 650 °C y 750 °C durante 1 y 3 horas. Para ello se disponen las muestras en capsulas de porcelana en un horno HE 487 de 1300 °C, con posterior enfriamiento al ambiente (**Figura 2-7**). Se desarrolló un experimento de dos factores (temperatura de calcinación y el tiempo de residencia) en un diseño de bloques completos al azar, donde cada tipo de arcilla constituye un bloque, dada la variabilidad de sus características físicas y mineralógicas. Mediante el ANOVA correspondiente, se estableció el efecto de cada tratamiento sobre el tamaño promedio de partícula y área BET.

Figura 2-7: Activación térmica de arcillas en Colombia.



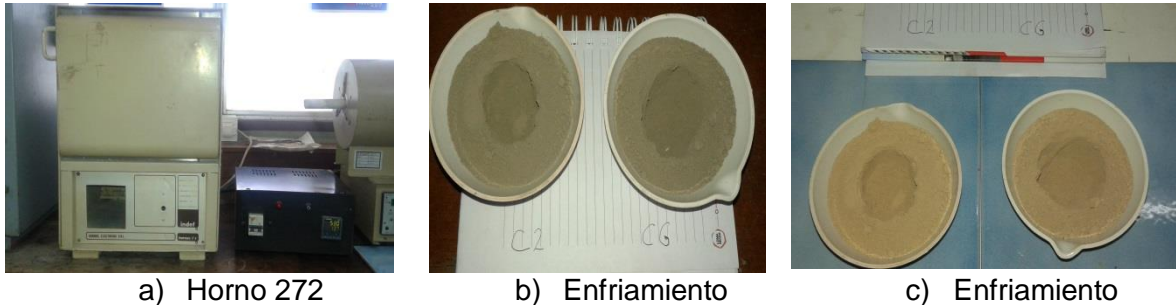
a) Horno HE 487



b) Enfriamiento al ambiente

Una vez definidos los tratamientos térmicos, se activan las arcillas A1 – A5 en el laboratorio de Estructuras de la Universidad Nacional de Colombia y también en el laboratorio de Ingeniería Química de la UNCPBA. Se disponen las muestras en una capsula de porcelana en un Horno indef. 272, con posterior enfriamiento al ambiente (**Figura 2-8**).

Figura 2-8: Activación térmica de arcillas en Argentina



2.3.2 Actividad puzolánica

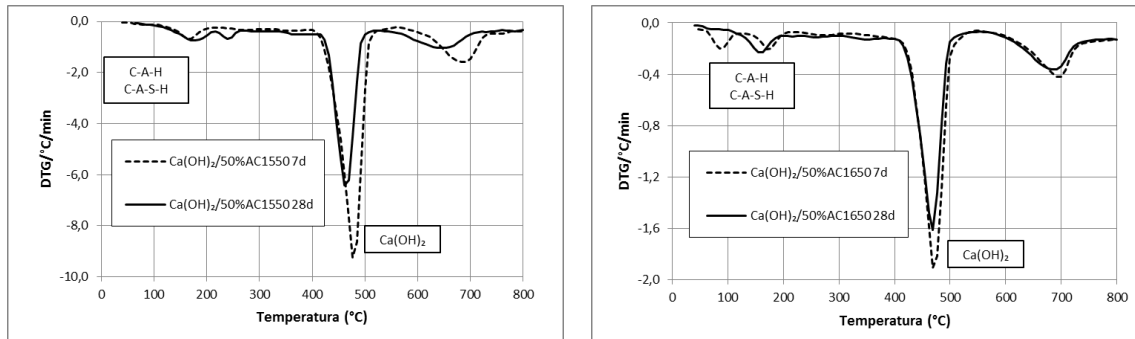
Los métodos utilizados para evaluar la actividad puzolánica fueron fijación de CH, ensayo de Frattini y resistencia a la compresión; utilizando las arcillas calcinadas (AC1 – AC5) como adiciones en pastas de cal, en morteros de cemento tipo A (Colombia) y de cemento tipo B (Argentina).

Es importante mencionar que cuando se evalúa la puzolanidad en pastas de cemento - arcilla calcinada, pueden terminar distorsionándose los resultados de fijación de hidróxido de calcio; debido a que durante la hidratación, además de generarse productos como tobermorita y ettringita, ocurren una variedad de reacciones simultáneas que también producen y consumen Ca(OH)_2 en diferentes proporciones [52]. Mientras que en las pastas de Ca(OH)_2 – arcilla calcinada, el valor inicial del hidróxido de calcio no aumentará y se irá reduciendo con el tiempo de curado; y con la formación de nuevos hidratos se aumentará la cantidad de fases hidratadas que presentan una pérdida de masa a temperaturas inferiores a la deshidroxilación.

De esta forma, la actividad puzolánica puede medirse en términos de la reducción del hidróxido de calcio o en términos de la formación de fases hidratadas mediante el análisis TGA. Tal como se presenta en la **Figura 2-9**, usando la primera derivada de las curvas termogravimétricas para comparar los resultados de las dos edades, se observa una

disminución de la cantidad de Ca(OH)_2 y un incremento en la cantidad de CASH, debido a la condición de aluminosilicato de la arcilla. La reducción del hidróxido de calcio para ambas temperaturas a 28 días, se conoce como la fijación de Ca(OH)_2 , producida por la generación de diferentes tipos de hidratos.

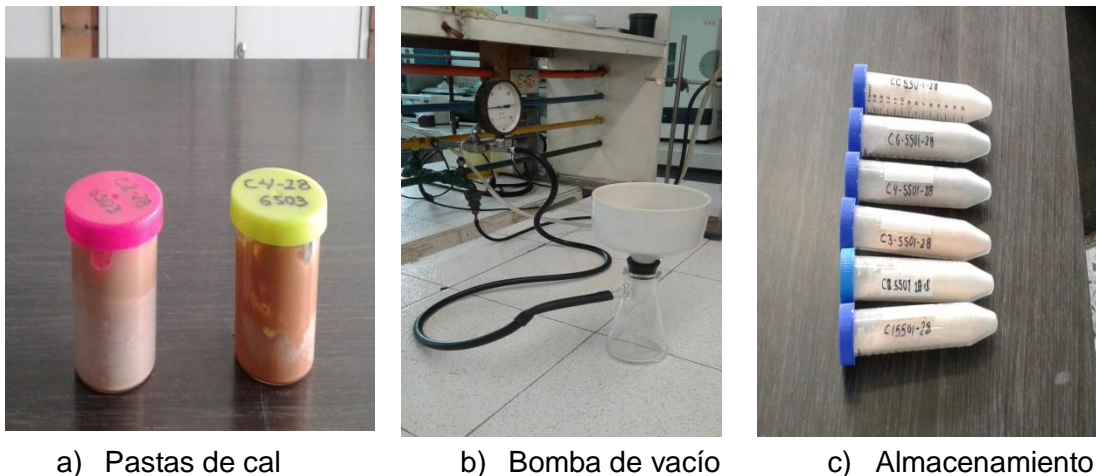
Figura 2-9: DTG de pastas CH – AC1



Por ello, se prepararon pastas de cal sustituyendo en peso base seca un 50% de cal con la arcilla calcinada y con una relación agua/material cementante de 1,0. Estas pastas fueron almacenadas en recipientes herméticos en un ambiente de alta humedad durante 7 y 28 días.

Después del periodo de tiempo correspondiente, se molió cada pasta deteniendo el proceso de hidratación en presencia de acetona y filtrando en bomba de vacío el exceso de esta. Se secaron en estufa a 60 °C tamizando en malla #200 y el material pasante se almacena para su análisis mediante TGA (**Figura 2-10**).

Figura 2-10: Preparación de pastas de cal



a) Pastas de cal

b) Bomba de vacío

c) Almacenamiento

La actividad puzolánica se evaluó para cada mezcla en términos de la cantidad y velocidad de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que dependen tanto de la calidad, cantidad y tamaño de las fases activas de la puzolana como de la cantidad de agua disponible para la reacción [109].

En cuanto al ensayo de Frattini, en la UNCPBA se prepararon pastas de cemento B sustituyendo en peso base seca un 20% de cemento con las arcillas calcinadas (AC1 – AC5), mezclándose con 100 mL de agua destilada hervida, para almacenarlas en recipientes herméticos en estufa a 40 °C durante 2, 7 y 28 días. Transcurrido este tiempo, el sobrenadante se filtra y se determina la concentración de OH^- y CaO , según la norma EN 196-5 (Figura 2-11).

Figura 2-11: Ensayo de Frattini



a) Mezclas CP – arcilla



b) Almacenamiento



c) Filtrado para análisis



d) Titrición contra HCl

Por su parte, para determinar la resistencia a la compresión se preparó en amasadora un mortero control con una relación cemento tipo A:arena de 1:2,75 y morteros mezcla con el 20% de sustitución de cemento A por arcillas calcinadas AC1 – AC5 y por el caolín comercial calcinado, además una relación agua/cemento (a/c) necesaria para obtener una fluidez de 110 +/- 5, para el mortero control se usó una relación a/c de 0,485; según la norma NTC 220 - ASTM C109.

Los ensayos de resistencia a compresión se evaluaron en cubos de 50 mm en el Laboratorio de la Planta Santa Rosa de Cemex Colombia. Las probetas se curaron en cámara húmeda durante 24 horas y después de desmoldar se sumergieron en agua saturada con cal hasta los 7 y 28 días, tal como se presenta en la **Figura 2-12**.

Figura 2-12: Preparación de morteros para resistencia a compresión



a) Moldes

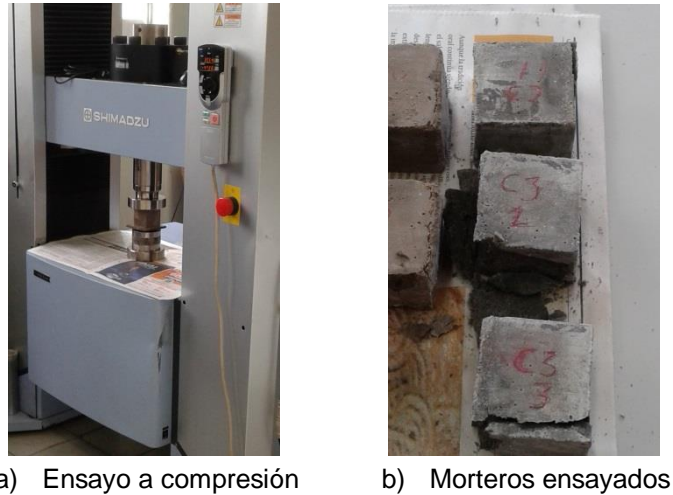


b) Conformado



c) Curado

En una prensa Shimadzu AGS-X 250 kN se fallaron tres probetas por cada mortero control y mortero mezcla (**Figura 2-13**), se obtuvo el valor medio con una desviación menor al 10%.

Figura 2-13: Ensayo a compresión de morteros con arcillas calcinadas

Con los resultados del ensayo para cada edad, se realizaron análisis de regresión para establecer la influencia de algunas características físicas (área Blaine, grado de orden) y mineralógicas (contenido caolinita) sobre la resistencia a la compresión.

Como parte final de la tercera etapa de la fase experimental, se elaboraron pastas con cemento B sustituido en un 20% con las arcillas A1 y A5 calcinadas a 650 °C, para evaluar la evolución de las fases hidratadas mediante DRX. Las pastas se prepararon con la misma relación a/c que se prepararon los morteros para resistencia a compresión, y se sometieron a curado en recipientes sellados para evitar la carbonatación a edades de 2, 7 y 28 días. Cumplida la edad correspondiente, las pastas se maceraron en presencia de acetona para detener el proceso de hidratación, se secaron en horno a 60 °C y almacenaron herméticamente para su estudio.

2.3.3 Mejoramiento de la actividad puzolánica

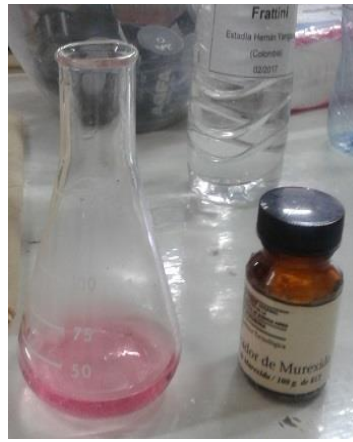
En la UNCPBA, se realizó la cuarta etapa de la fase experimental. Se planteó mejorar la actividad puzolánica alcanzada con la activación térmica, mediante una molienda mecánica posterior a la calcinación; y para evaluar dicho mejoramiento se utilizó el ensayo de Frattini y la resistencia a la compresión.

La molienda mecánica de las arcillas calcinadas (AC1-AC5) se llevó a cabo en un molino tipo mortero *Fritsch pulverisette* a dos tiempos: 10 y 30 minutos (**Figura 2-14a**). Las arcillas calcinadas y molidas se identifican como AC1QM10 – AC5QM10, AC1SM10 – AC5SM10 y AC1SM30 – AC5SM30, para mezclarlas con el cemento tipo B y llevar a cabo el ensayo de Frattini a 2, 7 y 28 días, de acuerdo a la norma EN-196-5 (**Figura 2-14b y c**).

Figura 2-14: Ensayos sobre arcillas calcinadas



a) Molino

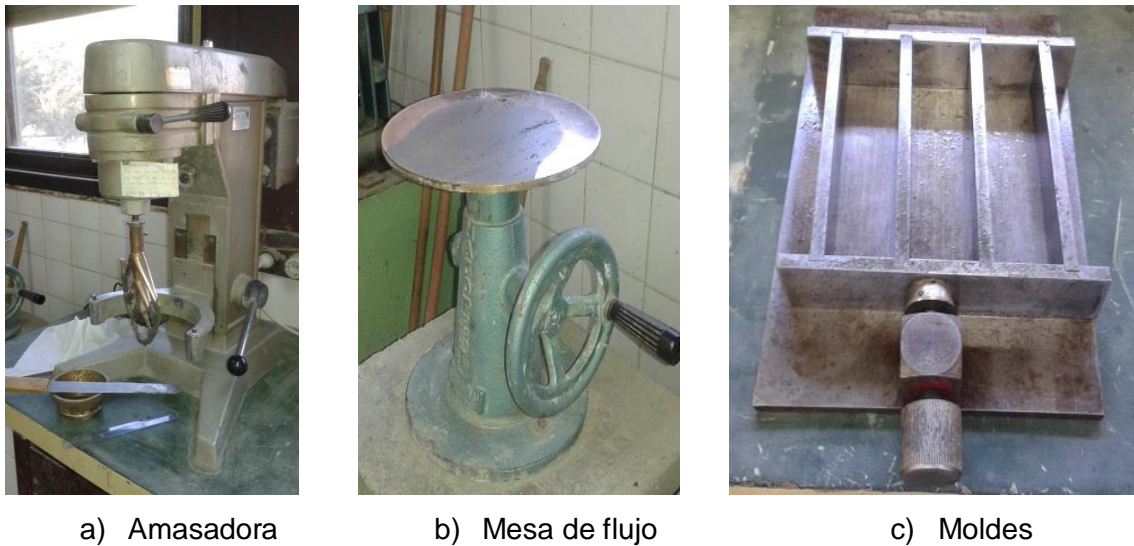


b) Filtrado para análisis



c) Titración contra EDTA

Por su parte, para determinar la resistencia a la compresión se preparó en amasadora un mortero control con una relación cemento B:arena de 1:2,75 y morteros mezcla con el 20% de sustitución de cemento B por las arcillas calcinadas y molidas AC1M10 – AC5M10, además una relación agua/cemento necesaria para obtener una fluidez de +/- 5 puntos porcentuales con respecto a la obtenida en el mortero control con relación a/c 0,485; según la norma ASTM C311 (**Figura 2-15**).

Figura 2-15: Preparación de morteros cemento B:arcillas calcinadas-molidas

a) Amasadora

b) Mesa de flujo

c) Moldes

Los ensayos de resistencia a compresión se evaluaron en cubos de 40 mm preparados con mezclado mecánico y compactación manual en el Laboratorio de la UNCPBA. Las probetas se curaron en cámara húmeda durante 24 horas y después de desmoldar se sumergieron en agua con cal hasta los 2, 7 y 28 días, tal como se presenta en la **Figura 2-16**.

Figura 2-16: Curado de probetas de cemento B:arcillas calcinadas-molidas

a) Conformado

b) Curado

c) Cuarto húmedo

En una prensa Instron 4485 se fallaron tres probetas por cada mortero control y mortero mezcla con arcilla calcinada-molida (**Figura 2-17**), se obtuvo el valor medio con una desviación menor al 10% y se calculó el IAR correspondiente.

Figura 2-17: Ensayo a compresión en UNCPBA

a) Cubos para compresión



b) Ensayo a compresión

Con los resultados del ensayo para cada edad, se realizó un análisis de regresión para establecer la influencia de algunas características físicas (tamaño de partícula, área Blaine) y mineralógicas (contenido caolinita) sobre la resistencia a la compresión de arcillas calcinadas-molidas. El mejoramiento en la actividad puzolánica se determinó mediante el incremento en la resistencia a la compresión obtenido con la molienda.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de arcillas residuales excavadas

3.1.1 Determinación de las propiedades físicas

En la **Tabla 3-1**, se presentan las características físicas de las 10 muestras de arcillas residuales excavadas y el caolín comercial.

Tabla 3-1: Características físicas de las arcillas de excavación

Parámetro	Muestra										
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	CC
d ₁₀	1,9	2,1	1,5	2,8	2,2	4,2	3,1	2,6	3,8	2,1	1,9
d ₅₀	12,2	11,3	8,5	19,1	16,1	55,8	47,8	22	38,2	49	14,9
d ₉₀	119,2	37,8	122,8	129,6	116,4	179	238	97,6	140	287	86,6
ASE Blaine (m ² /kg)	876,9	467	516,6	585,5	562						459,2
ASE BET (m ² /g)	23,9	10,1	37,2	16,8	18,9	19,1	11,9	10	16,3	15,5	17,3
Humedad (%)	2,4	1,3	2,8	2,3	2,6	2,6	2,5	2,9	2,4	2,3	1,4

El tamaño promedio de partículas del primer grupo de las arcillas (A1 – A5), se distribuye en un rango entre 8,5 μm – 19 μm ; mientras que el d₅₀ de las correspondientes al otro grupo (A6 – A10), se encuentra entre 22 μm – 56 μm . La superficie específica BET para el primer grupo se encuentra entre 10 m²/g – 37 m²/g y para el segundo se encuentra entre 10 m²/g – 19 m²/g. En general se observa una relación inversa entre el d₅₀ y la superficie BET. De igual forma, la arcilla excavada A1 presenta la mayor área superficial Blaine, que resulta ser aproximadamente el doble del área de los cementos ensayados.

3.1.2 Propiedades químicas

En la **Tabla 3-2**, se relacionan los resultados del análisis químico para las arcillas excavadas y el caolín comercial, obtenidos mediante fluorescencia de rayos X.

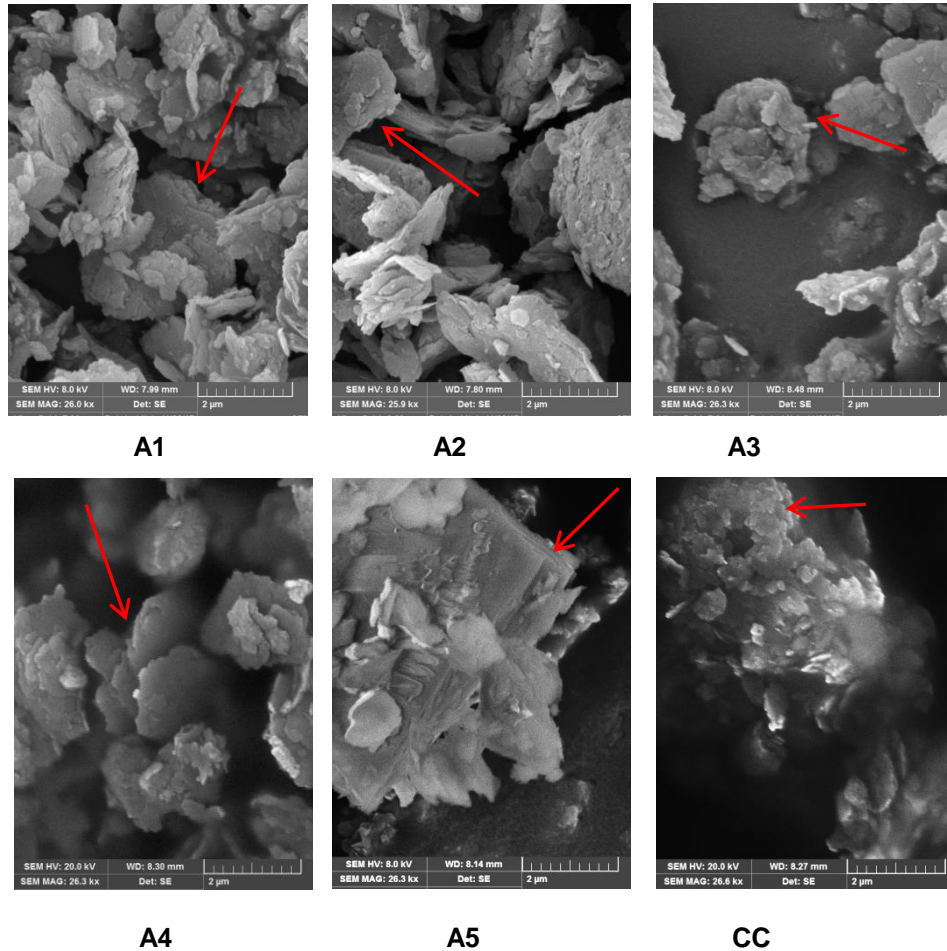
Tabla 3-2: Composición química de arcillas excavadas

Parámetro (%)	Muestra										
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	CC
SiO ₂	68,4	76,3	68,9	68,3	70,2	65,2	71,2	69,4	69,2	73,5	65,3
Al ₂ O ₃	21,1	16,6	20,4	20,3	18,4	17,9	15,9	14,5	15,1	13,7	19,1
Fe ₂ O ₃	5,1	2,7	6,2	5,6	5,0	4,9	3,2	5,2	4,1	3,0	2,5
CaO	1,5	0,5	0,5	1,6	2,3	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	2,4
Na ₂ O	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,1
K ₂ O	1,2	1,2	1,4	1,3	1,2	1,1	0,9	0,9	1,1	0,7	1,4
TiO ₂	0,9	0,9	0,9	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8
MgO	0,7	0,9	0,7	0,8	0,7	0,7	0,5	0,6	0,7	0,5	0,4

La suma de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ para todas las arcillas excavadas y el caolín comercial es superior al 70% y cumple los requerimientos químicos establecidos por la norma ASTM C618. Estas arcillas contienen alúmina hasta un 21% con una relación Si/Al mayor que 3,2. Los contenidos de Na₂O y MgO pueden asociarse a la presencia de montmorillonita y el contenido relativamente alto de Fe₂O₃ a la presencia de oxihidróxidos de hierro y en menor grado a la posible sustitución del hierro por el aluminio en la capa octaédrica [17].

3.1.3 Morfología

Las micrografías obtenidas mediante SEM, correspondientes a las arcillas residuales de excavación (A1-A5) se presentan en la **Figura 3-1**.

Figura 3-1: Micrografías de arcillas de excavación

En general, para todas las arcillas se observa la estructura laminar pseudo-hexagonal de los cristales de caolinita en forma de escamas pequeñas con bordes irregulares, débilmente agregadas y aglomeradas en la superficie de otros minerales. En la muestra A1 la forma pseudo-hexagonal es más evidente que en el caso del CC. El tamaño de las partículas de la muestra A3 resulta menor en comparación al tamaño de las demás muestras. La muestra A5 presenta bordes bien definidos respecto a las muestras A2 y el CC. Igualmente se observan láminas orientadas intercaladas de caolinita, que corresponden a una fase ordenada y confirman lo que señala el índice de cristalinidad calculado, que se presenta más adelante.

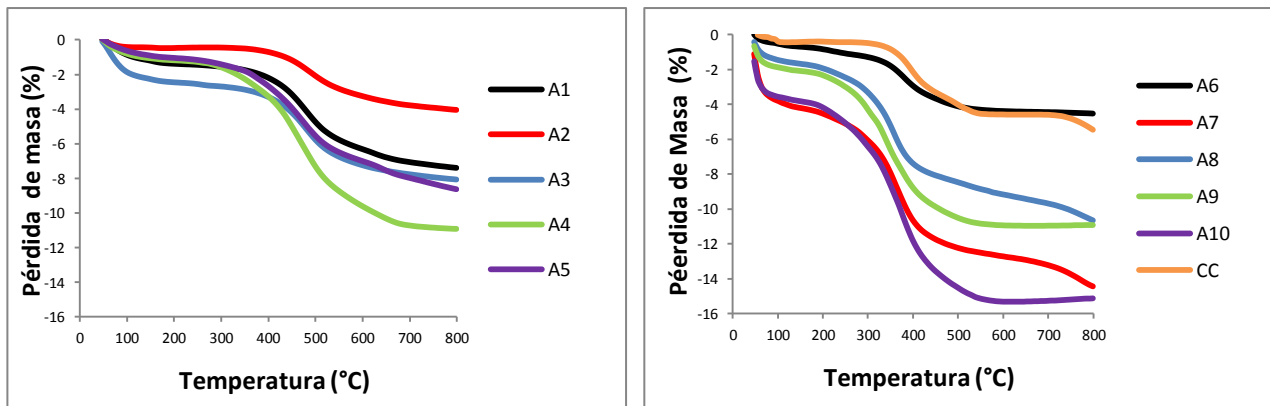
3.1.4 Composición mineralógica por TGA

En la Figura 3-2 se presentan las curvas termogravimétricas correspondientes a cada una de las arcillas residuales excavadas.

Se observan pérdidas de masa hasta 100 °C que corresponden al agua absorbida en los poros y sobre la superficie, mientras que la pérdida de peso en el rango entre 100°C – 400°C puede relacionarse con un proceso de pre-deshidroxilación como resultado de la reorganización en la capa octaédrica, asociado a la transferencia de protones que ocurre primero en la superficie, porque aquí las amplitudes de los enlaces OH son mayores que al interior del cristal [110].

La pérdida de masa entre 400°C – 650°C se presenta debido a la deshidroxilación de la caolinita y la formación de metacaolín [110] y las pérdidas sobre esta temperatura, corresponden a la deshidroxilación de los demás minerales arcillosos como la montmorillonita. Se observan diferencias significativas en los porcentajes de pérdida de masa entre las muestras, debido a las diferencias respecto a su composición mineralógica.

Figura 3-2: Curvas TG de arcillas excavadas



El contenido aproximado inicial de caolinita (%K) (Tabla 3-3) se calculó a partir de la pérdida de masa en el intervalo de temperaturas donde ocurre la deshidroxilación (%K_{desh}). En la Ecuación 3.1 se relaciona esta pérdida con la masa molecular de la caolinita (M_K) y la del agua (M_A), de acuerdo con Avet et al [39]

$$\%K = \%K_{desh} * \frac{M_K}{2M_A} \quad (3.1)$$

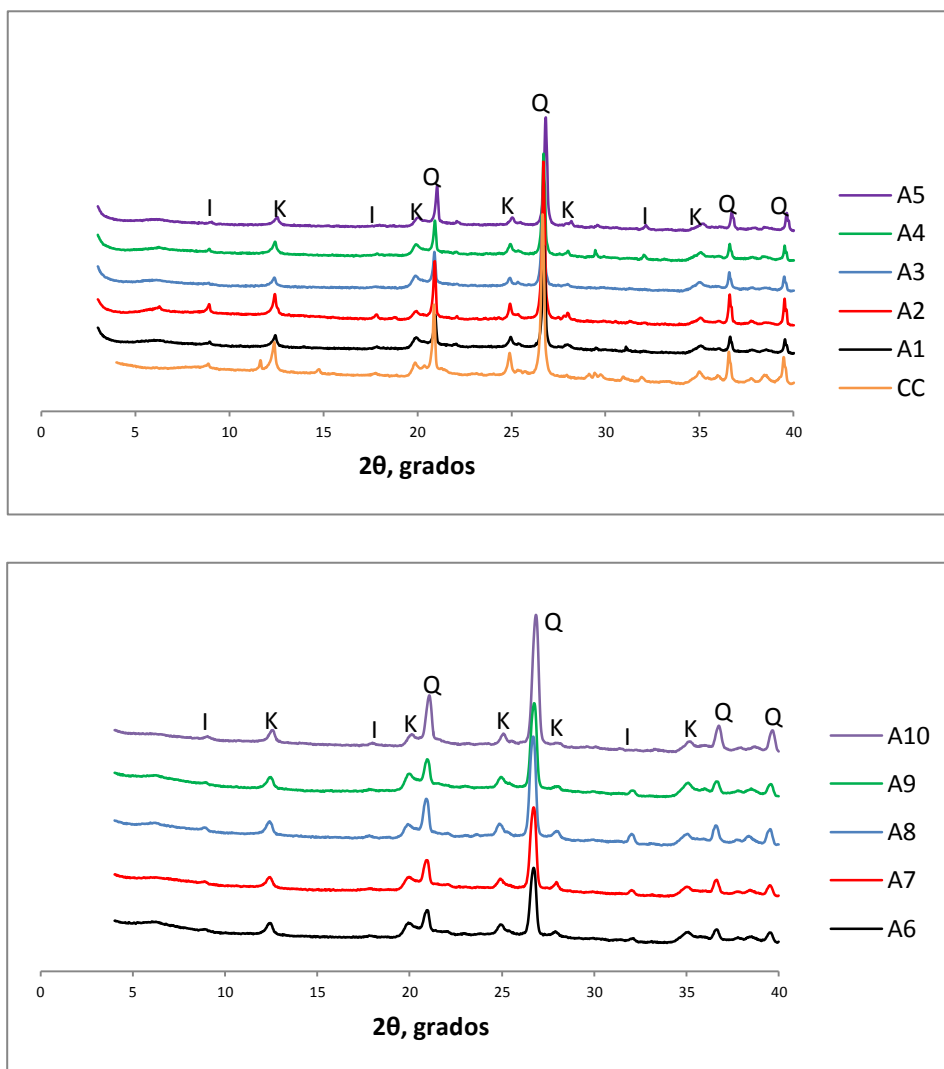
Tabla 3-3: Contenido inicial de caolinita en arcillas excavadas

Muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	CC
Caolinita (%)	52	24	50	59	34	39	29	33	53	25	27

El contenido de caolinita calculado por TGA de las arcillas residuales excavadas muestra claras diferencias entre cada muestra, teniendo en cuenta que una fuente de error para este tipo de cálculo se asocia con la presencia de otras fases mineralógicas, que presenten deshidroxilación parcial sobre el mismo rango de temperatura [39].

3.1.5 Composición mineralógica por DRX

Los espectros DRX de cada una de las arcillas excavadas se presentan en la **Figura 3-3**. Las arcillas A1, A4, A6 y A9 presentan los picos más intensos de caolinita (K) que se ubican entre $12^\circ - 12,5^\circ$, $19,5^\circ - 20^\circ$, $24,5^\circ - 25^\circ$ y $34,5^\circ - 35^\circ$ en 2θ , también con una menor intensidad de los picos correspondientes al cuarzo (Q). La intensidad del cuarzo se incrementa a medida que disminuye el contenido de caolinita como en el caso de la arcillas A2 y A10 que tienen los picos más intensos de cuarzo. En la medida que los picos sean más agudos se considera que representan un mayor grado de cristalinidad. El contenido aproximado de los minerales presentes en las arcillas, obtenido mediante un análisis conjunto entre los resultados de DRX y ATG, se presenta en la Tabla 3-4. Esta cuantificación también fue contrastada con los resultados de la composición química utilizando cálculo estequiométrico.

Figura 3-3: Difractograma de arcillas de excavación

I: Illita, K: Caolinita, Q: Cuarzo

Tabla 3-4: Composición mineralógica de arcillas residuales excavadas

Muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	CC
Composición mineralógica (%)											
Caolinita (K)	55,3	21	53,3	56,7	31,1	41,8	34	29	41,3	18	30,4
Cuarzo (Q)	40,3	79	42,5	39,3	68,9	54,7	64,6	68	53,7	79,2	69,3
Illita (I)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	1,1	1,4	2,1	1,5	1,6	0,3

Las muestras A4 y A6 con los mayores contenidos de caolinita y menores contenidos de cuarzo, de acuerdo con la composición química establecida por FRX, también presentan los mayores contenidos de Al_2O_3 (20,3% y 17,9%) y menores contenidos de SiO_2 (68,2% y 65,2%); mientras que lo contrario ocurre para las muestras A2 y A10, con los menores contenidos de caolinita. Estos pueden afectar la actividad puzolánica de las arcillas excavadas calcinadas, porque las cantidades de sílice y alúmina reactiva que proporcionan serán menores.

Igualmente, para determinar la cristalinidad a partir del grado de orden/desorden de la estructura de la caolinita; se midió en grados de 2θ el ancho a la altura media del pico 001 a $12,3^\circ$ (FWHM-001). Si el valor de este índice es $<0,3$ se considera una estructura ordenada, mientras que valores $>0,4$ permiten su clasificación como una estructura desordenada [111]. En la **Tabla 3-5** se presentan los índices correspondientes.

Tabla 3-5: Índice de cristalinidad para arcillas A1 – A5

Índice	A1	A2	A3	A4	A5	CC
FWHM-001	0,23	0,15	0,23	0,27	0,31	0,18

Los valores del índice para todas las arcillas incluido el caolín comercial, muestran que estas estructuras pueden considerarse ordenadas, siendo la estructura de la arcilla A5 menos ordenada que las estructuras de las arcillas A4, A1 y A3, en ese mismo orden. Las estructuras de A2 y CC pueden considerarse como las más ordenadas dentro del grupo, es decir las más cristalinas.

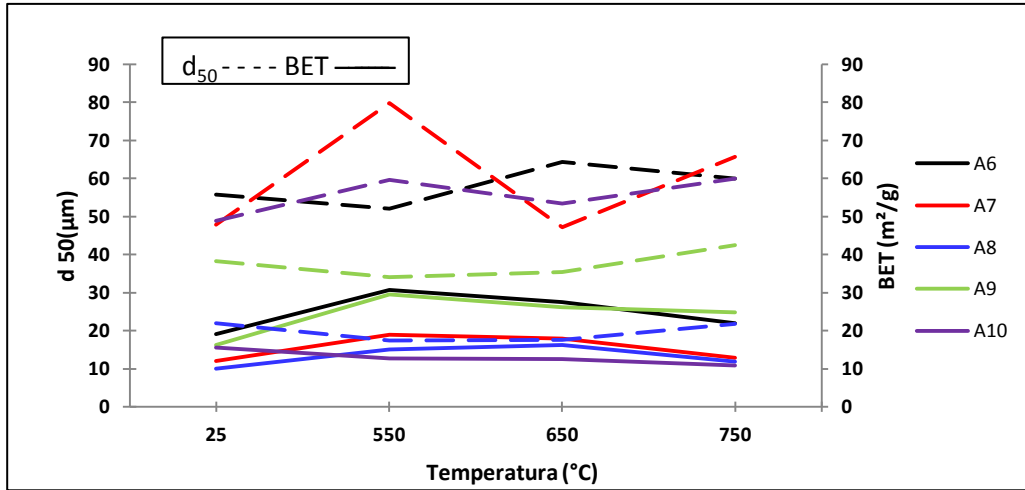
3.2 Efectos de la activación térmica

Las arcillas obtenidas en el primer muestreo (A6 - A10) fueron calcinadas a temperaturas de 550°C , 650°C y 750°C , con tiempos de permanencia de 1 y 3 horas. Una vez fueron calcinadas, se caracterizaron para determinar el efecto de estos tratamientos sobre las características físicas y mineralógicas.

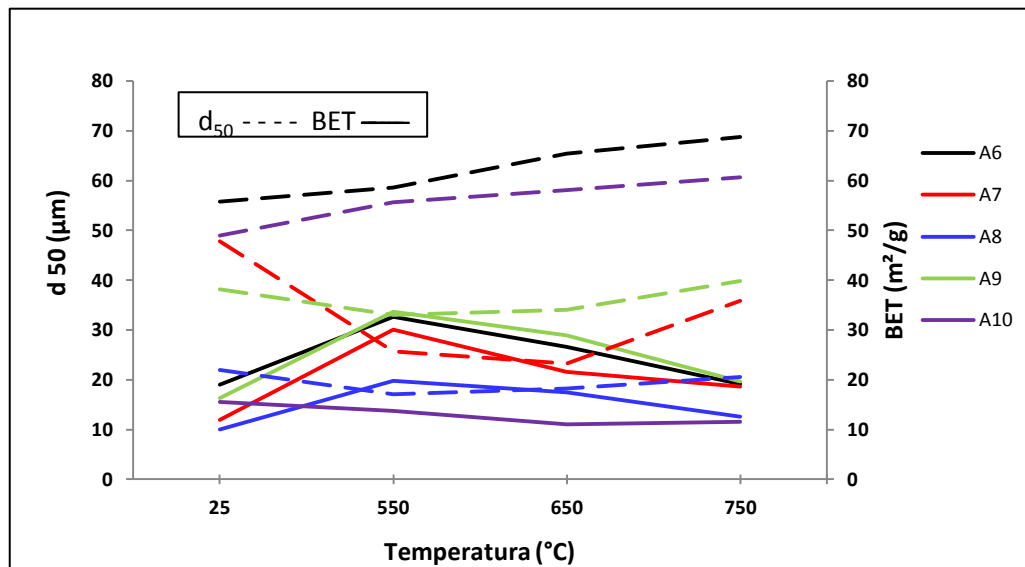
3.2.1 Características físicas

El efecto de los tratamientos térmicos sobre el diámetro promedio de partícula (d_{50}) y el área superficial específica BET para cada una de las arcillas A6 – A10, se presentan en la **Figura 3-4**.

Figura 3-4: Área superficial específica y d_{50} vs T



a) Tiempo de permanencia 1 hora



b) Tiempo de permanencia 3 horas

Se puede establecer que para las arcillas A6, A8 y A9, el d_{50} se incrementa a medida que la temperatura aumenta por encima de 550 °C, con una hora de residencia; debido a la agregación parcial de las partículas deshidroxiladas y a la sinterización que acompaña un descenso en el área BET. Por otra parte, el incremento del área BET desde temperatura ambiente hasta 550 °C, aun cuando aumenta el d_{50} ; obedece a que las partículas deshidroxiladas agregadas originan nuevos granos porosos, con una mayor superficie específica [68].

La calcinación de las arcillas A6 y A10 durante 3 horas, genera un incremento del d_{50} , acompañado de un descenso en el área BET; mientras que para A8 y A9 con la calcinación a 550 °C, se presenta una reducción del d_{50} debido a que el efecto de contracción de las partículas por la pérdida de agua, prevalece sobre el efecto de agregación [68]. La calcinación a 650 °C durante 3 horas, en general provoca incrementos del d_{50} y leves reducciones del área BET.

El efecto de los tratamientos térmicos sobre el diámetro promedio de partícula (d_{50}) y el área superficial específica BET, se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron cinco bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada; dado que sus diferentes características físicas y composición mineralógica, pueden reducir la sensibilidad del ANOVA para detectar las diferencias entre los tratamientos térmicos.

La temperatura de calcinación y el tiempo de residencia fueron los dos factores evaluados. El primero tiene tres niveles 550 °C, 650 °C y 750 °C; mientras que el tiempo de residencia tiene dos niveles 1 y 3 horas. En la Tabla 3-6 se presenta la evaluación estadística del d_{50} .

Tabla 3-6: Análisis de varianza para d_{50} .

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
d_{50}	Muestra	4	7189,3	1797,3	15,5	6,3e-06	Si
	Tiempo	1	304,6	304,6	2,6	0,12	No
	Temperatura	2	183,0	91,5	0,8	0,47	No
	Tiempo:Temper	2	67,7	33,8	0,3	0,75	No
	Residuales	20	2315,3	115,8			

Los resultados muestran que ni el tiempo de residencia ni la temperatura tienen un efecto significativo sobre el d_{50} , dado que el valor-P resultó mayor a 0,10. Teniendo en cuenta este mismo valor-P, no resulta significativa la doble interacción tiempo – temperatura. Por su parte, la evaluación estadística del área superficial específica BET se presenta en la **Tabla 3-7**, en este caso la temperatura de calcinación muestra un efecto significativo y existe diferencia significativa entre cada una de las temperaturas evaluadas, a un nivel de confianza del 99,9%; dado que el valor-P resultó menor que 0,001.

Tabla 3-7: Análisis de varianza para BET.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
BET	Muestra	4	1051,3	262,8	38,8	3,7e-09	Si
	Temperatura	2	268,0	134,0	19,8	1,8e-05	Si
	Tiempo	1	25,4	25,4	3,7	0,06	Si
	Tiempo:Temper	2	30,1	15,5	2,3	0,12	No
	Residuales	20	135,5	6,8			

La prueba adicional de Duncan indica que el d_{50} para las muestras AC6-AC10 calcinadas a 750 °C es significativamente más alto que el diámetro de las arcillas calcinadas a 550 °C y el de estas, resulta más alto que el d_{50} de las calcinadas a 650 °C (**Tabla 3-8**). Así mismo, resulta que el área superficial específica para las muestras calcinadas a 550 °C es significativamente más alta que el área de las arcillas calcinadas a 650 °C y a esta a su vez es más alta que el área para las calcinadas a 750 °C (**Tabla 3-8**).

Tabla 3-8: Prueba de Duncan para d_{50} y para BET.

Grupos d_{50}	Media	Temperatura (°C)	Grupos BET	Media
a	47,5	750	c	16,4
a	43,3	550	a	23,7
a	41,7	650	b	20,6

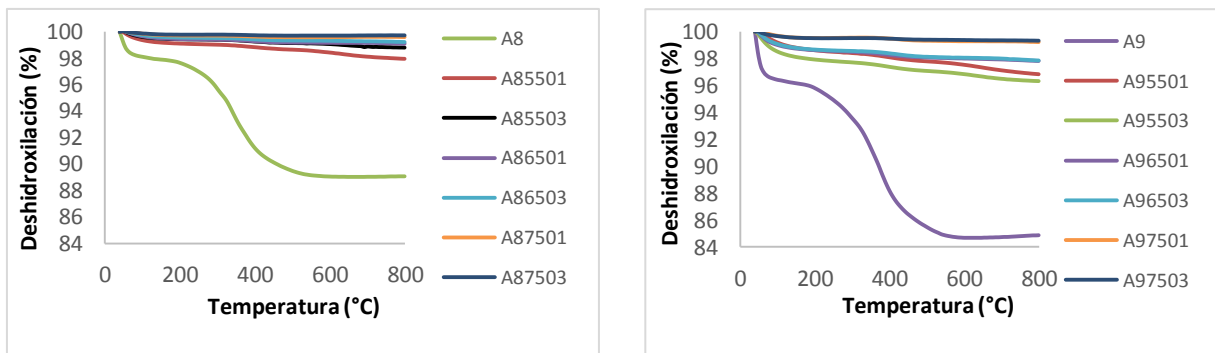
Se encuentra entonces que el incremento de la temperatura de calcinación hasta 650 °C incrementa la cantidad de fase amorfa reactiva [112] acompañada de un desorden parcial de la región intercapilar a causa de la deshidroxilación, que provocó una reducción del área superficial BET; mientras que esta reducción a temperaturas superiores se produce

por el fenómeno de sinterización, de acuerdo con lo reportado por Alujas et al [17], He et al [112] y Hollanders et al [86].

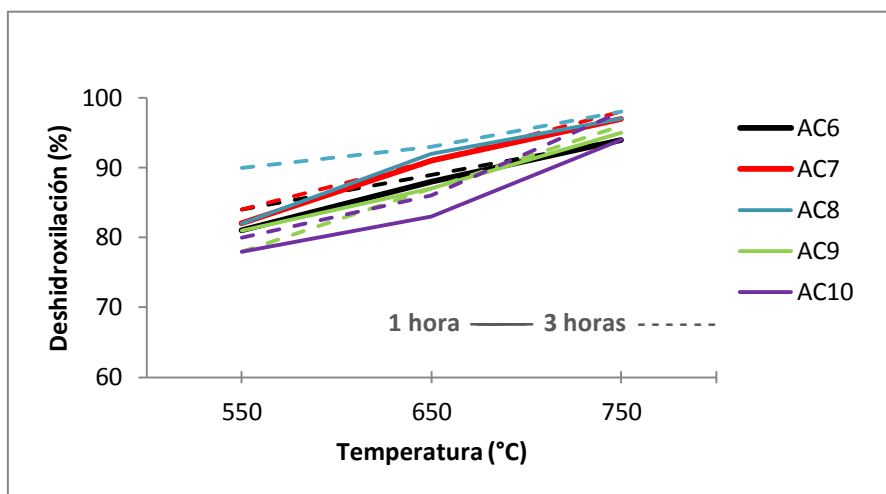
3.2.2 Grado de deshidroxilación

El comportamiento térmico de las arcillas crudas (A8 y A9) y calcinadas a las tres temperaturas (A8550, A8650 y A8750) y los dos tiempos de residencia (A85501 y A85503), se presenta a modo de ejemplo en la **Figura 3-5**. La misma nomenclatura se aplica a las muestras A6, A7 y A10.

Figura 3-5: Curvas TGA para arcillas crudas y calcinadas



El análisis TGA permitió identificar que la calcinación a partir de 550 °C tanto a 1 como a 3 horas de residencia, genera la pérdida de masa entre 400 °C – 600 °C correspondiente a la deshidroxilación. El porcentaje de deshidroxilación calculado para cada una de las arcillas (Figura 3-6), permite establecer las diferencias entre los tratamientos térmicos. La calcinación a 550 °C durante 1 y 3 horas genera una deshidroxilación entre el 80% y 90%, mientras que a 650 °C se alcanzan porcentajes entre el 83% y 93%. Finalmente a 750 °C durante 1 y 3 horas, pueden lograrse entre el 94% y el 98% de deshidroxilación.

Figura 3-6: Porcentaje de deshidroxilación por tratamiento térmico

Para establecer la influencia de la temperatura de calcinación (T) y el tiempo de residencia (t), sobre el grado de deshidroxilación ($\%D$) se propuso un modelo de regresión lineal múltiple, según la Ecuación 3.2:

$$\%D = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 t \quad (3.2)$$

donde cada β_i corresponde a los coeficientes calculados mediante el método de mínimos cuadrados ordinarios. En la **Tabla 3-9** se presentan los coeficientes calculados y el ANOVA correspondiente. Se encuentra que a un nivel de confianza del 90%, los efectos de la temperatura de calcinación y el tiempo de residencia sobre el grado de deshidroxilación son estadísticamente significativos, dado que su valor-P resulta menor que 0,1.

De acuerdo con el valor del F calculado y el supuesto del valor-P igual a 0,01; puede afirmarse con un nivel de confianza del 99% que al menos una de las variables incluida en el modelo contribuye significativamente a la regresión. El ajuste del modelo medido mediante el coeficiente de determinación múltiple R^2 , señala que la temperatura de calcinación y el tiempo de residencia explican en un 79% la variación total del porcentaje de deshidroxilación. Este valor relativamente bajo, se considera adecuado en este caso, porque el objetivo fue determinar cuáles variables tenían un efecto significativo sobre la deshidroxilación, más que llegar a predecirla estableciendo la calidad de los valores estimados [91].

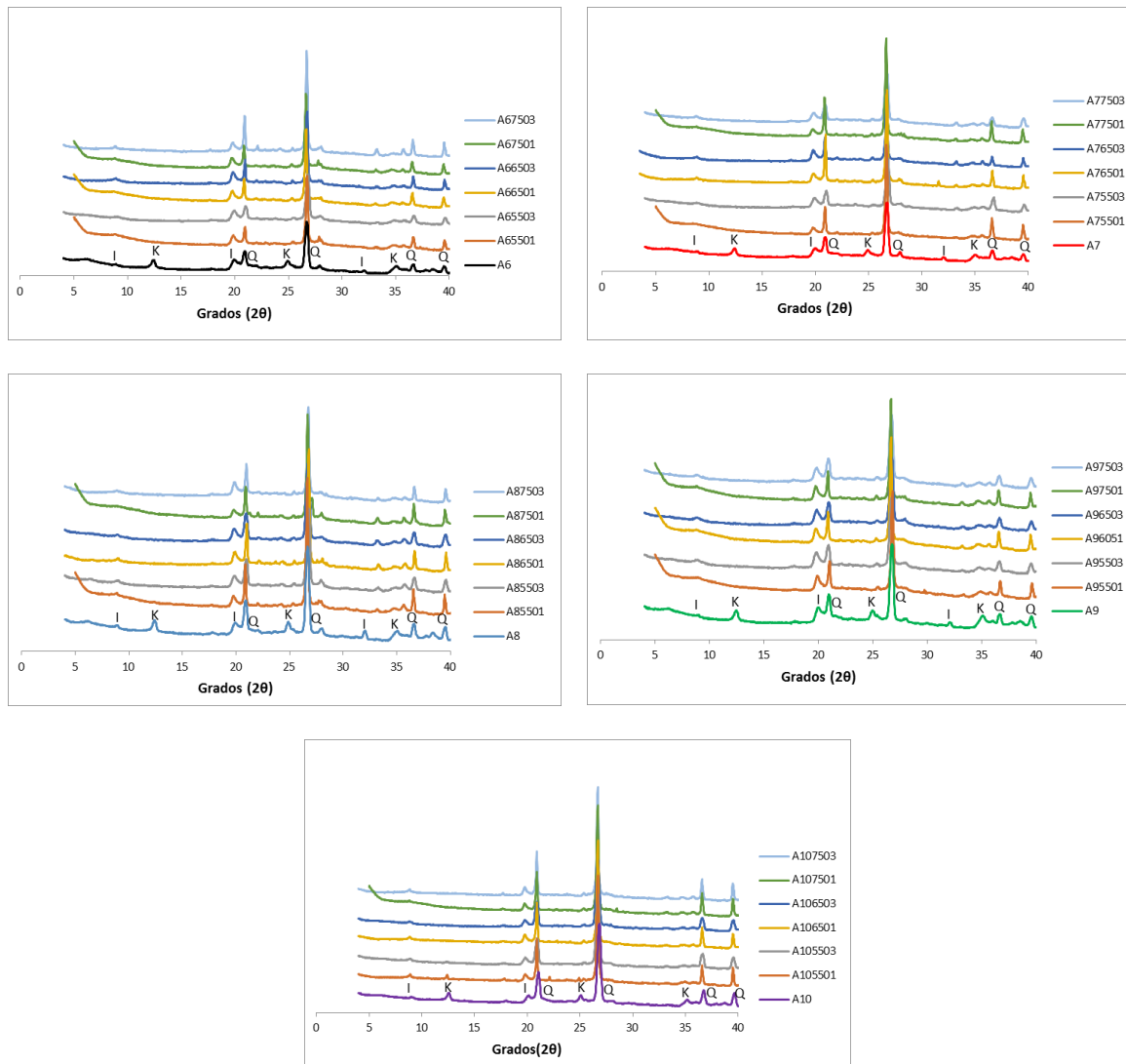
Tabla 3-9: Determinantes del grado de deshidroxilación: Análisis de regresión

Coeficientes	Estimado	Pr (> t)
Intercepto	37,04	1,66E-07
Temperatura	0,07	2,07E-10
Tiempo	2,13	0,09
Coeficiente de determinación R ² :		0,79
Suma de cuadrados de regresión:		1144,18
Suma de cuadrados del error:		310,48
F calculado:		49,75
Valor-P:		8,815E-10

Los coeficientes estimados en el modelo propuesto, permiten establecer la influencia que sobre el grado de deshidroxilación tienen la temperatura y el tiempo de calcinación, bajo el dominio experimental de interés. Así, la variación en la temperatura de 550 °C a 650 °C produce un aumento en el porcentaje de deshidroxilación del 41% al 48%, mientras que el cambio de una a tres horas de permanencia produce una variación del 2% al 6% aproximadamente; porque con el incremento de la temperatura y el tiempo se permite una mayor remoción del agua vinculada químicamente en forma de hidroxilos [6].

3.2.3 Composición mineralógica

Mediante DRX se pudo establecer la transformación de la caolinita en un material predominantemente amorfo o de bajo grado de cristalinidad, debido a los tratamientos térmicos (**Figura 3-7**). En todas las arcillas excavadas la calcinación a partir de 550 °C y 1 hora de residencia, prácticamente elimina todas las reflexiones a 12° - 12,5°, 19,5° - 20° y 34,5° - 35° en 2θ, correspondientes a la caolinita; además y de acuerdo con lo que indica la aparición de un domo entre 2θ = 33 – 36°, se forma una fase amorfa.

Figura 3-7: Difractogramas de arcillas crudas y calcinadas (AC6 - AC10)

Por su parte, la estructura del cuarzo y la illita respecto al material sin calcinar, prevalece casi sin alteraciones hasta los 750 °C y 3 horas de residencia, porque la temperatura de deshidroxilación para este mineral de arcilla se encuentra alrededor de los 900 °C [70].

En conclusión, dado que se demuestra que después de calcinar las arcillas excavadas a 650 °C, la agregación parcial y la formación de fase amorfa conlleva un incremento en el tamaño de partícula, con el correspondiente descenso del área superficial específica; y de acuerdo con algunos autores [89,15,57,90] respecto al efecto negativo que este hecho

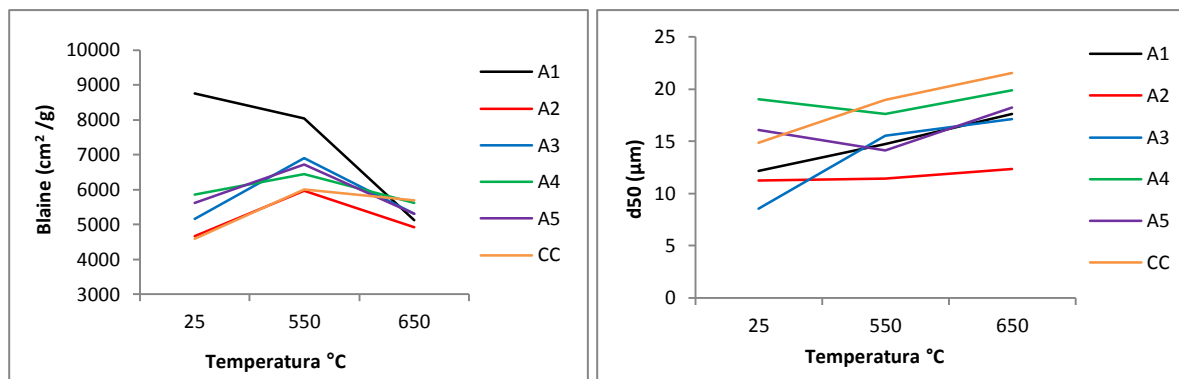
tiene sobre su comportamiento puzolánico; se definen 550 °C y 650 °C como las mejores temperaturas para la activación térmica.

En cuanto a los tiempos de permanencia (1 y 3 horas); de acuerdo con el ANOVA desarrollado, mientras que para el d_{50} se presentan diferencias significativas entre ellos, no ocurre lo mismo con el área BET. En el mismo sentido, y teniendo en cuenta que según el modelo de regresión, un cambio en el tiempo de residencia de una a tres horas produce un aumento del 2% al 6% en el porcentaje de deshidroxilación, se definen como los tratamientos térmicos más indicados para activar arcillas residuales de excavación, la calcinación a 550 °C y 650 °C, durante 1 y 3 horas, respectivamente. Se definen estos tiempos de residencia, debido a que su incremento a bajas temperaturas (inferiores a 750 °C), conduce a un incremento tanto del grado de deshidroxilación como de la reactividad [115].

3.3 Validación de tratamientos térmicos

Sobre las arcillas correspondientes al segundo muestreo (A1 – A5) y el caolín comercial (CC), se llevó a cabo la validación de los tratamientos térmicos definidos, evaluando el efecto sobre las características físicas, la composición mineralógica y finalmente sobre la actividad puzolánica. El efecto sobre el diámetro promedio de partícula (d_{50}) y la superficie específica Blaine de las arcillas excavadas A1 – A5 y el caolín comercial, se presenta en la Figura 3-8. Cuando la superficie Blaine y el d_{50} se incrementan a medida que la temperatura aumenta hasta 550 °C; las partículas deshidroxiladas tienden a agregarse, originando nuevos granos porosos con mayor superficie específica [68], aunque debe tenerse en cuenta que esta es externa.

Por encima de 550 °C y hasta los 650 °C, debido a la formación de una mayor cantidad de fase amorfa reactiva a través de la cual la región intercapilar se vuelve parcialmente desordenada [86], y cuando las partículas agregadas empiezan a sinterizar aumentando el d_{50} ; se observa un descenso en la superficie específica que a su vez se compensa con la formación de esa fase amorfa.

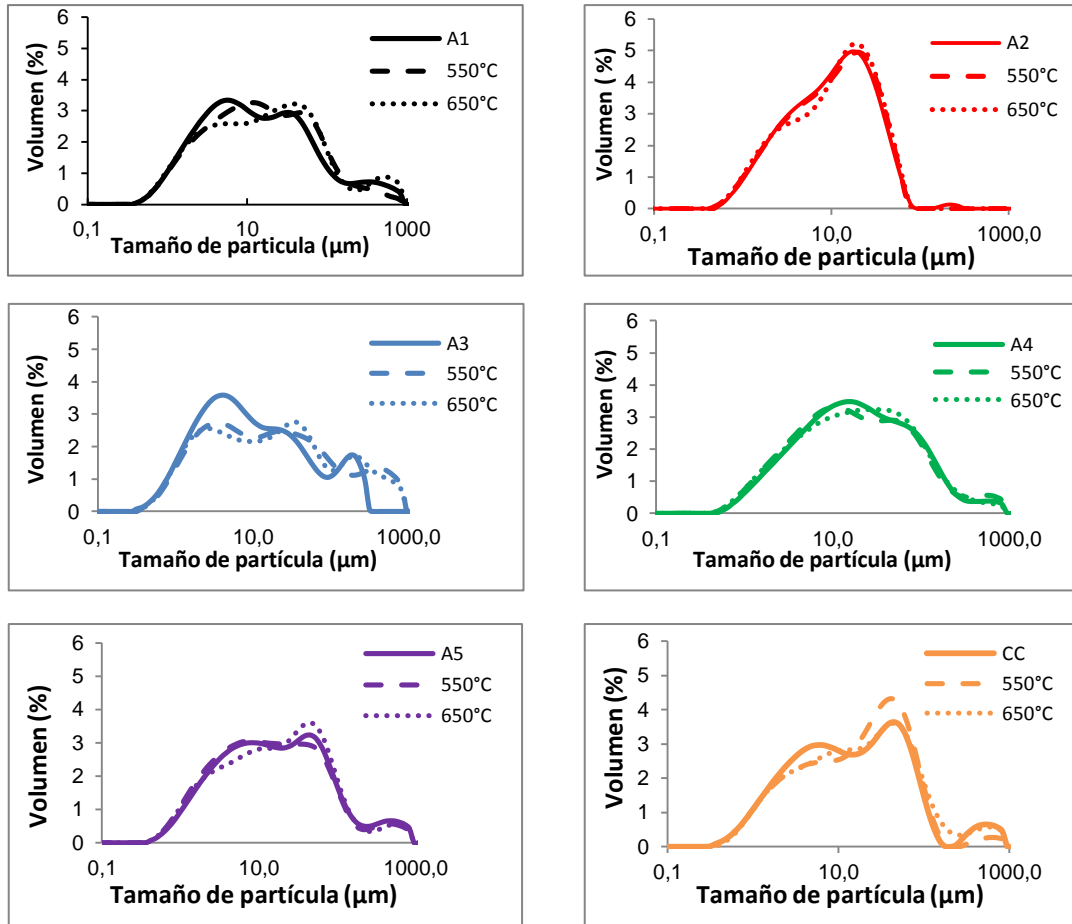
Figura 3-8: Relación entre superficie Blaine y el d_{50} de arcillas (A1 - A5).

Por su parte, el efecto de los tratamientos térmicos sobre la distribución granulométrica de cada una de las arcillas de excavación se presenta en la **Figura 3-9**. Tanto el caolín comercial como las arcillas A1 y A5 presentan una distribución trimodal con tres rangos característicos; el más fino de ellos entre 0,3 – 20 μm; el segundo entre 20 – 100 μm y el más grueso mayor a 100 μm, con máximos alrededor de 5 μm, 45 μm y 450 μm respectivamente.

La arcilla A3 también presenta distribución trimodal pero diferentes rangos; el más fino de ellos entre 0,4 – 10 μm; el segundo entre 10 – 100 μm y el más grueso mayor a 100 μm. A3 con mayor contenido de partículas finas presenta los menores valores de d_{10} y d_{50} cuando se la compara con A1 y A5 de similar distribución.

Las arcillas A2 y A4 presentan una distribución bimodal, con tamaños de partícula entre 0,4 μm – 300 μm para A2 y entre 0,5 μm y 1000 μm para A4, cuyos valores correspondientes a d_{10} , d_{50} y d_{90} son los más altos.

Cuando las arcillas son calcinadas tanto a 550 °C como a 650 °C, la fase amorfa generada afecta la distribución en el tamaño de partícula. La calcinación a 550 °C genera un cambio de la distribución de la arcilla A1 de trimodal a bimodal; aumentando tanto los diámetros a los que se producen los máximos a 11 μm y 45 μm, como también los valores de d_{10} y d_{50} . Este cambio en la distribución obedece a que con el aumento de la temperatura se generan partículas de caolinita deshidroxiladas que tienden a agregarse, aumentando el tamaño de partícula [68].

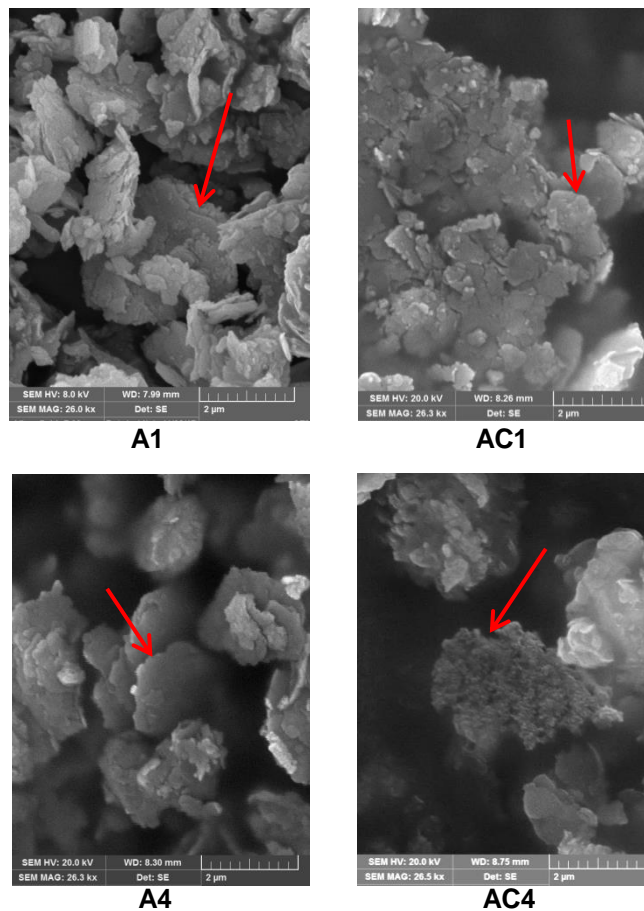
Figura 3-9: Distribución de tamaño de partícula para arcillas calcinadas

La distribución trimodal inicial de las arcillas A3 y A5 no cambia, sin embargo en la arcilla A3 se disminuye el diámetro y la cantidad de partículas correspondientes al primer máximo y a su vez se incrementa el volumen de partículas con diámetro mayor a 300 µm; por lo cual aumentan el d_{50} y el d_{90} . Para A5 el volumen de partículas correspondientes al primer máximo disminuye y aumenta la cantidad de partículas correspondientes al segundo. La distribución de A2 y A4 no presenta mayores cambios en relación a su distribución sin calcinar, sólo un ligero aumento en el volumen de partículas correspondiente al segundo máximo.

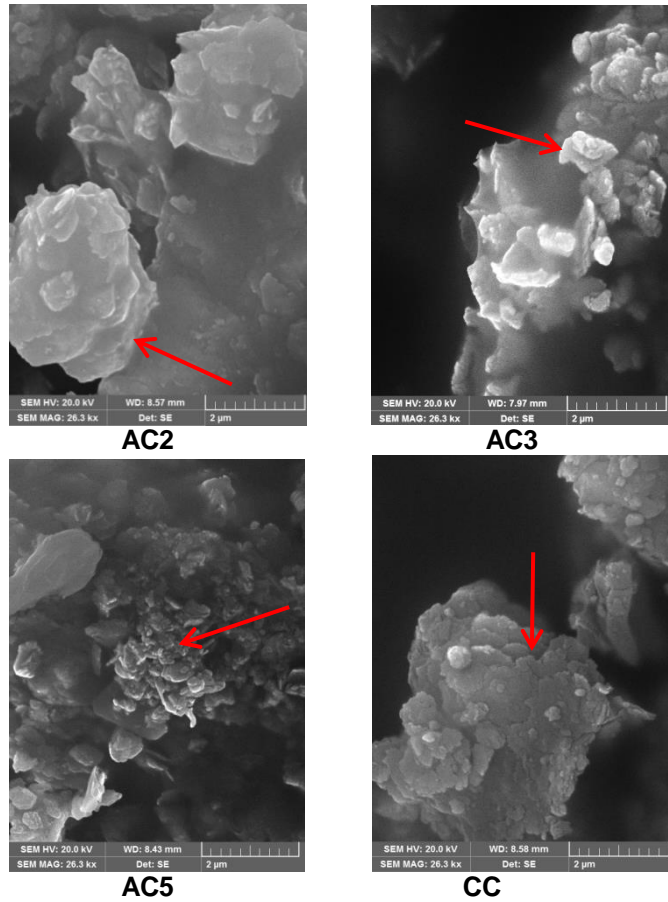
La calcinación a 650 °C para las arcillas con distribución trimodal A1, A3 y A5; genera una disminución del volumen de partículas de menor diámetro y un aumento en el volumen de partículas correspondiente al rango medio, con lo cual se incrementan los valores de d_{50} y d_{90} . En cuanto a las arcillas con distribución bimodal A2 y A4, también se incrementa el volumen de partículas de mayor diámetro.

En conclusión, la formación de fase amorfa genera un cambio en la distribución de tamaño de partículas respecto a las arcillas crudas, aumentando el volumen de partículas con mayor diámetro; señalando que la formación de esta nueva fase conlleva en general una aglomeración de partículas.

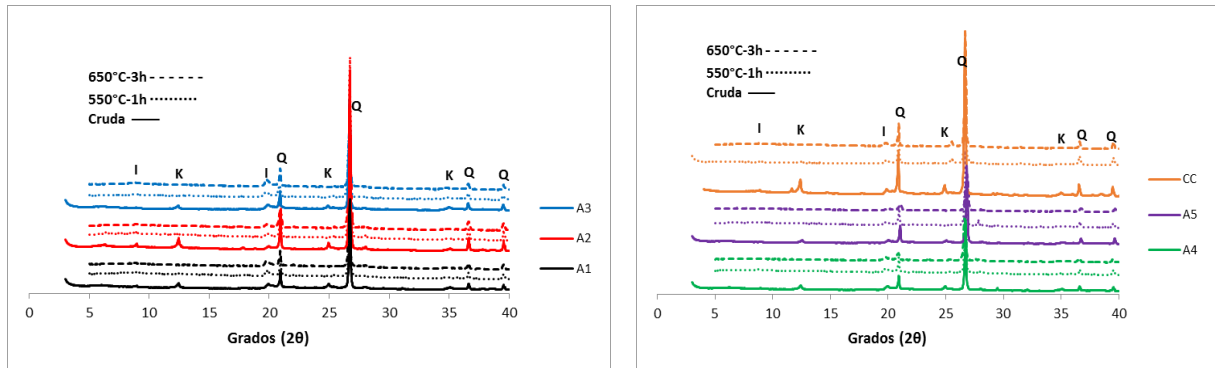
De igual forma, el efecto de la calcinación a 650 °C sobre la morfología de arcillas excavadas, en general se relaciona con el deterioro de las láminas de caolinita, la aglomeración de partículas y la presencia de formas irregulares con bordes indefinidos, respecto a las arcillas crudas. La formación de material amorfo y demás modificaciones son evidentes para las arcillas AC1 y AC4 (**Figura 3-10**).

Figura 3-10: Micrografías de arcillas excavadas calcinadas (AC1 y AC4).

Los cambios estructurales para las demás arcillas calcinadas (AC2, AC3, AC5) y el CC se presentan en la **Figura 3-11**. Aunque se observa la aglomeración de partículas, las otras modificaciones no resultan tan evidentes, por ejemplo para el caso de la AC2 donde aún pueden identificarse las placas pseudo-hexagonales con bordes definidos.

Figura 3-11: Micrografías de arcillas excavadas calcinadas (AC2, AC3, AC5 y CC).

El efecto de los tratamientos térmicos, también fue evaluado a partir de DRX (**Figura 3-12**). Es común para todas las arcillas excavadas incluido el caolín comercial, que después de los dos tratamientos térmicos, desaparezcan las reflexiones a $12^\circ - 12,5^\circ$, $19,5^\circ - 20^\circ$ y $34,5^\circ - 35^\circ$ en 2θ , correspondientes a la caolinita y la formación de la fase amorfa reactiva de metacaolinita.

Figura 3-12: Difractogramas de arcillas crudas y calcinadas (AC1-AC5).

I: Illita, K: Caolinita, Q: Cuarzo

En conclusión, la activación térmica de las arcillas excavadas A1 – A5 permite identificar ciertas diferencias en cuanto a sus características físicas y mineralógicas. Para las arcillas crudas el d_{50} se distribuye en un rango comprendido entre 8 μm y 19 μm , mientras que la superficie específica Blaine lo hace entre 4700 cm^2/g y 8800 cm^2/g ; cuando las arcillas son calcinadas el d_{50} aumenta a un rango entre 11 μm - 20 μm , prueba de la agregación parcial de las partículas y cuando son calcinadas a 650 °C tiene lugar una reducción de la superficie Blaine, que finalmente se distribuye entre 4900 cm^2/g y 8000 cm^2/g . De esta manera, se confirma lo encontrado para las arcillas correspondientes al primer muestreo (A6 – A10), y es posible validar los tratamientos térmicos definidos para la activación de arcillas residuales excavadas.

De otra parte, excepto para el caolín comercial todas las arcillas se consideran con un moderado contenido de caolinita, mientras que de acuerdo con su grado de cristalinidad son ordenadas; lo cual influenciará su reactividad puzolánica. Finalmente, los tratamientos térmicos seleccionados permiten activar arcillas residuales de excavación, produciendo una fase amorfa reactiva, que permite su potencial transformación en materiales puzolánicos.

La variedad respecto a la composición mineralógica y características físicas de las arcillas excavadas, puede ser aprovechada para adicionarlas a cementos estándar, aprovechando la transición que actualmente se hace de estándares basados en composición hacia estándares basados en desempeño [81].

3.4 Actividad puzolánica

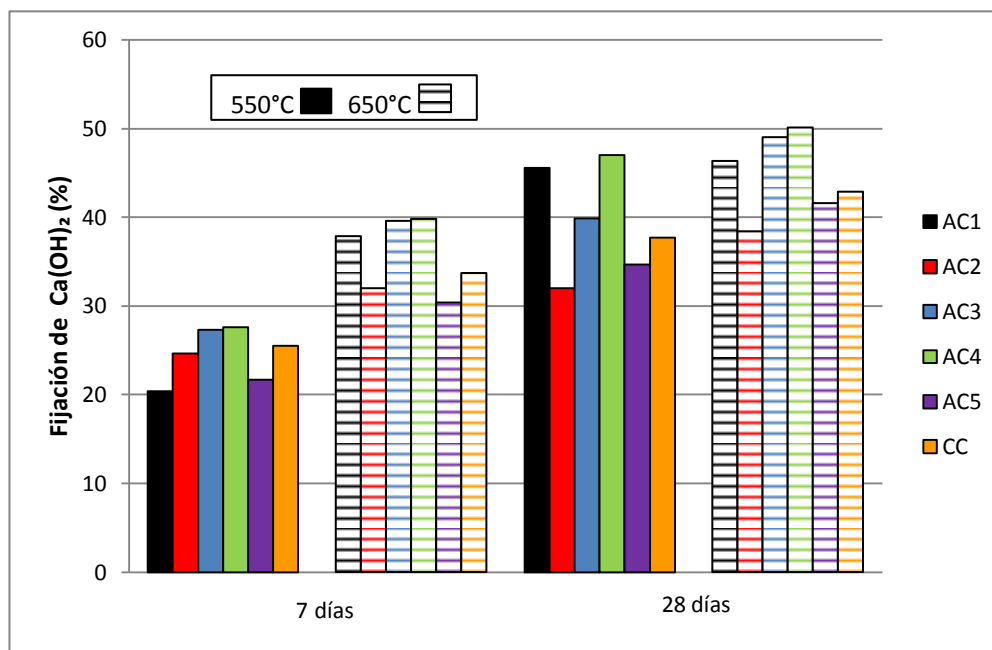
La evaluación de la actividad puzolánica de las arcillas residuales excavadas y activadas térmicamente; se llevó a cabo mediante los ensayos de fijación de CH, Frattini y resistencia a la compresión.

3.4.1 Fijación de CH

La actividad puzolánica se evaluó en cada una de las pastas de cal – arcilla calcinada (AC1 – AC5) y cal – caolín comercial; en términos de la cantidad y velocidad de fijación de Ca(OH)_2 . Esta cantidad se determinó a 7 y 28 días mediante análisis TG, usando la pérdida de masa a la temperatura a la cual ocurre la deshidroxilación del CH.

El porcentaje de fijación de CH en cada una de las arcillas calcinadas (AC1-AC5) se presenta en la **Figura 3-13**. El porcentaje de fijación más alto (alrededor del 40%) a 7 días de hidratación, fue obtenido en su orden por las arcillas calcinadas AC4, AC3 y AC1 calcinadas a 650 °C; mientras que las arcillas AC2 y AC5 solamente consumen alrededor de un 30%.

Figura 3-13: Fijación de CH en arcillas calcinadas.



De igual forma, después de 28 días la arcilla AC4 a 550 °C y a 650 °C, fija los mayores porcentajes (40% y 50% respectivamente), mientras que AC2 consume solamente un 32% y 38% cuando se calcina a 550 °C y 650 °C respectivamente. La reactividad de las arcillas calcinadas a 550 °C a cualquier edad, siempre es menor que la alcanzada por las calcinadas a 650 °C, mostrando una mayor eficiencia de este tratamiento en la fijación de hidróxido de calcio. En ese sentido, la reactividad a 7 días de la arcilla AC2 a 550 °C, es un 8% menos que cuando se calcina a 650 °C; mientras que a 28 días la reactividad de la arcilla AC4 es 10% menos que cuando se calcina a 650 °C.

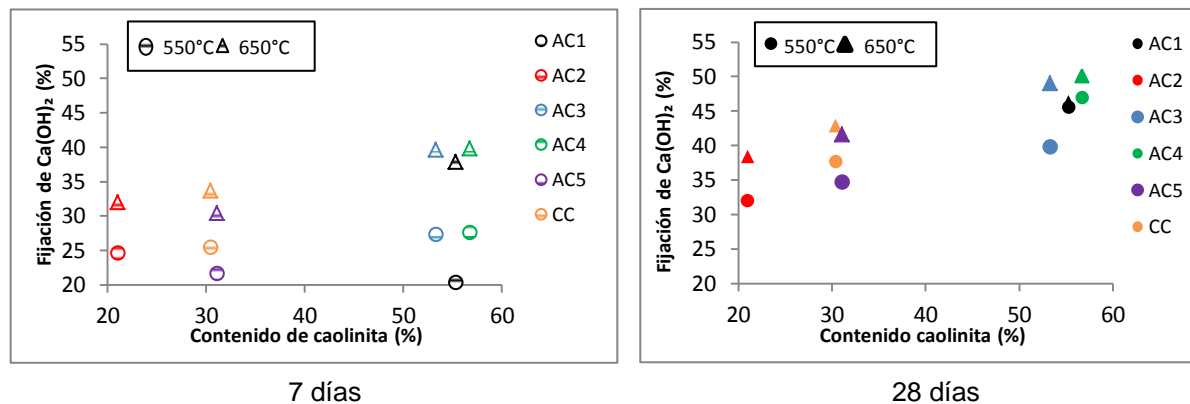
En la **Tabla 3-10** se presenta el orden decreciente de la actividad puzolánica, determinado por el consumo de Ca(OH)_2 en todas las muestras a 7 y 28 días. Este comportamiento se encuentra asociado principalmente a los tratamientos térmicos y la composición mineralógica, dado que los mejores resultados se obtienen con las arcillas calcinadas a mayor temperatura y con mayores contenidos de caolinita. La AC1 calcinada a 550 °C presenta la menor reactividad a 7 días, mientras que su reactividad mejora sustancialmente a 28 días y cuando se calcina a 650 °C; comportamiento asociado a la superficie Blaine y la formación de fase amorfa, respectivamente. Las arcillas AC2 y AC5, cuando se calcinan a ambas temperaturas y dado sus bajos contenidos de caolinita, muestran la menor reactividad a 28 días. Por su parte, la reactividad de las arcillas AC3 y AC4 puede asociarse a su más alto contenido de caolinita.

Tabla 3-10: Orden decreciente de actividad puzolánica según fijación de CH

Edad		7 días		28 días	
Temperatura (°C)		550	650	550	650
Muestra - Orden decreciente de reactividad	1	AC4	AC4	AC4	AC4
	2	AC3	AC3	AC1	AC3
	3	CC	AC1	AC3	AC1
	4	AC2	CC	CC	CC
	5	AC5	AC2	AC5	AC5
	6	AC1	AC5	AC2	AC2

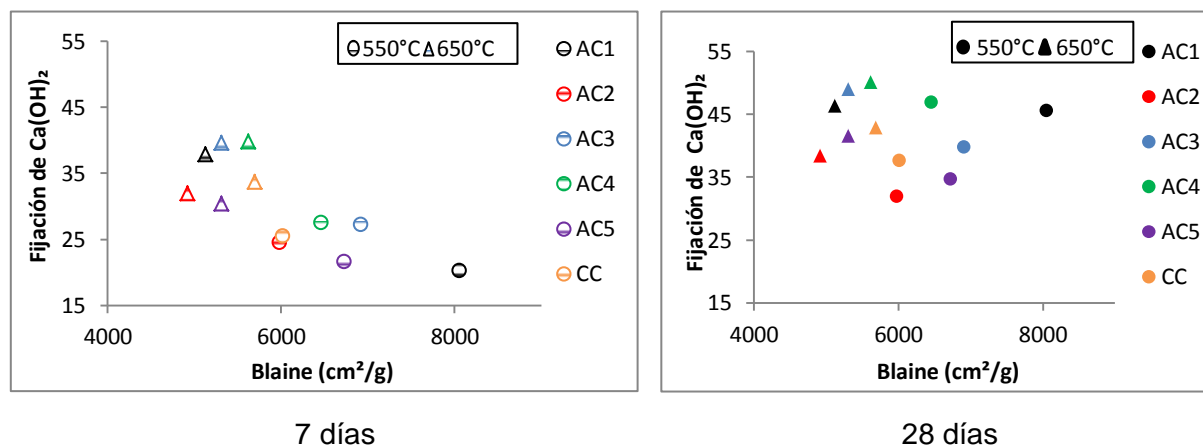
También para apreciar este comportamiento, en la **Figura 3-14** se relaciona el contenido de caolinita con el consumo de hidróxido de calcio, a las dos temperaturas de calcinación y las dos edades; sin embargo para explicar la fijación de Ca(OH)_2 y dado que no se obtienen buenas correlaciones, es necesario utilizar simultáneamente otras características físico - químicas.

Figura 3-14: Correlación entre contenido de caolinita y fijación de CH.



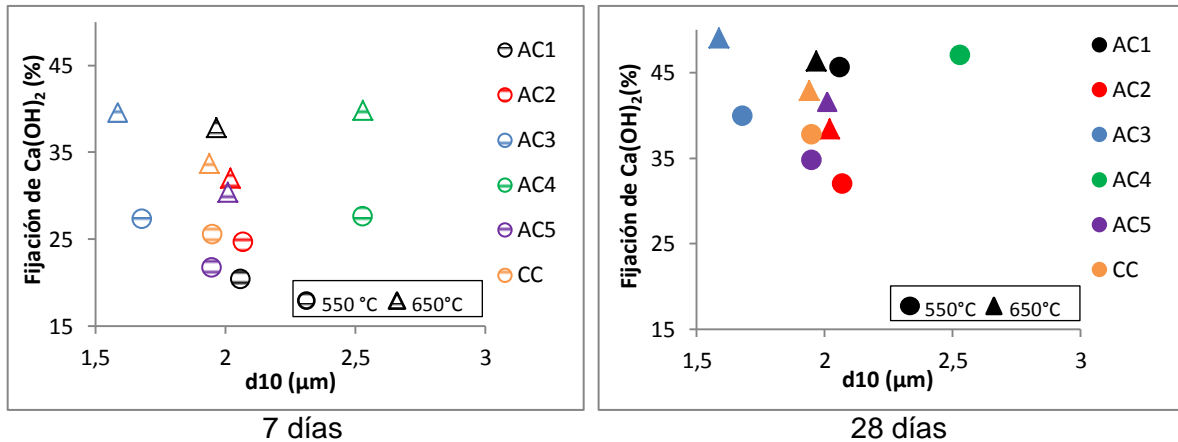
Quando se considera el tamaño de partícula y la superficie Blaine en el análisis de la fijación de CH, los resultados son consistentes solamente con la arcilla AC2; por cuanto sus bajos porcentajes de fijación se corresponden con el área Blaine más baja. De esta forma, aunque la fijación de hidróxido de calcio puede asociarse con la superficie específica Blaine [18,92,68,69]; cuando solamente se asocia a esta característica, las correlaciones obtenidas no son buenas, tal como se observa en la **Figura 3-15**.

Figura 3-15: Relación entre superficie específica Blaine y fijación de CH.



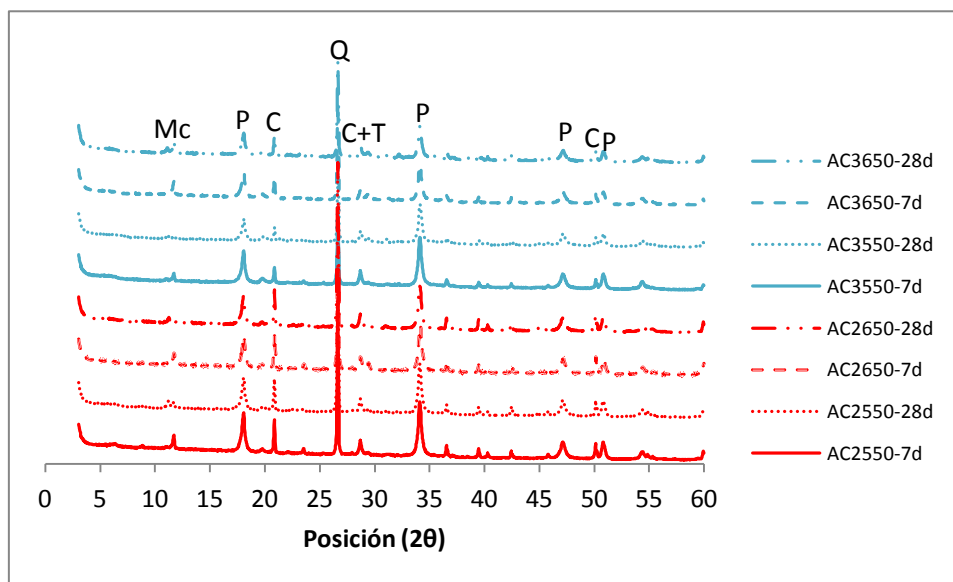
El comportamiento de la fijación de CH de las arcillas excavadas calcinadas, puede relacionarse también con el tamaño de partícula, en la **Figura 3-16** se observa la relación con el d_{10} , aunque no se presenta una buena correlación a 7 y 28 días; se observa que los mayores porcentajes de fijación de CH corresponden a los d_{10} más elevados, dado que las partículas más finas proveen sitios de nucleación heterogénea activa [46].

Figura 3-16: Relación entre d_{10} y fijación de CH.



Por otra parte, el consumo de hidróxido de calcio puede identificarse también a partir de las fases mineralógicas presentes en las pastas de cal hidratadas para cada edad de curado. En la **Figura 3-17** se presentan los difractogramas correspondientes a las pastas hidratadas de $\text{Ca(OH)}_2/\text{AC2}$ y $\text{Ca(OH)}_2/\text{AC3}$.

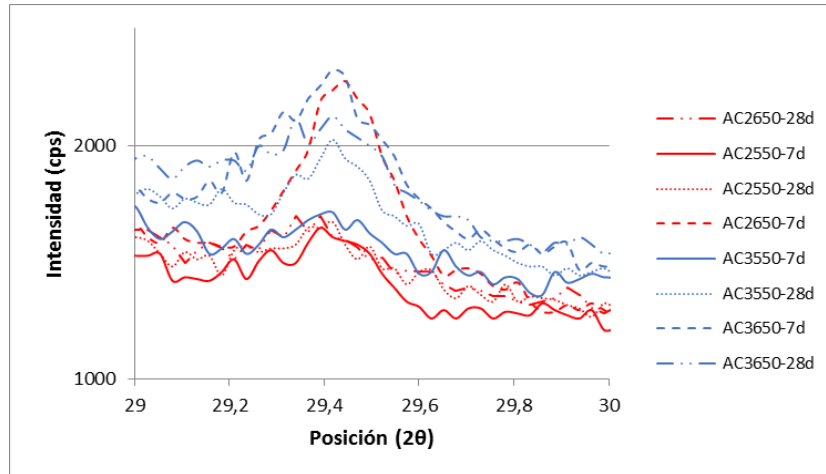
Se destaca una fase dominante de portlandita, los picos característicos del cuarzo, presente inicialmente en las arcillas sin calcinar y la intensidad constante entre 7 y 28 días de los picos correspondientes a la calcita (CaCO_3), que se presenta como una impureza del hidróxido de calcio utilizado. La presencia de portlandita señala que la arcilla calcinada aún no la consume totalmente.

Figura 3-17: Difractogramas de pastas de cal / (AC2-AC3)

P: portlandita, T: silicato cálcico hidratado, C: calcita, Q: cuarzo, Mc: monocarboaluminato

Las diferencias entre los resultados para las pastas hidratadas son leves, particularmente se observa un ligero aumento de 7 a 28 días de curado en la intensidad del pico correspondiente a los silicatos cálcicos hidratados (alrededor de 29° de 2θ), y una reducción en la intensidad de los picos correspondientes a la portlandita.

La ampliación de la zona 2θ entre 29 y 30° se presenta en la **Figura 3-18**, mostrando la evolución del pico C-S-H con la temperatura y el tiempo de curado para las pastas con AC2 y AC3. Se encuentra para ambas arcillas que la intensidad del pico C-S-H se incrementa con la temperatura de calcinación, resultado que se confirma con el aumento en la fijación de CH encontrado en el análisis TG. Este mismo análisis muestra que ese porcentaje de fijación también se incrementa con la edad, sin embargo el análisis DRX muestra un comportamiento diferente; las intensidades a 7 días resultan mayores que a 28 días; es conveniente señalar entonces que la intensidad de un pico DRX no sólo depende de la cantidad de la fase mineralógica sino también de su grado de cristalinidad y del tiempo de acumulación.

Figura 3-18: Región de los C-S-H en pastas de cal / (AC2-AC3)

El efecto de los tratamientos térmicos sobre la fijación de CH, se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada y el caolín comercial; dado que sus diferentes características físicas y composición mineralógica, pueden reducir la sensibilidad del ANOVA para detectar las diferencias entre los tratamientos térmicos.

La temperatura de calcinación y el tiempo de curado fueron los dos factores evaluados. El primero tiene dos niveles 550 °C y 650 °C; mientras que la edad de curado tiene dos niveles 7 y 28 días. En la **Tabla 3-11** se presenta la evaluación estadística de la fijación de CH.

Tabla 3-11: Análisis de varianza para fijación de CH.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
% FijCH	Muestra	5	286,9	57,4	7,3	0,001	Si
	Edad	1	398,0	398,0	50,5	3,6e-06	Si
	Temperatura	1	873,5	873,5	110,8	2,5e-08	Si
	Temper:Edad	1	50,4	50,4	6,4	0,023	Si
	Residuales	15	118,2	7,9			

Los resultados muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de fijación de CH y existe diferencia significativa entre las dos temperaturas evaluadas; a un nivel de confianza del 99,9%, dado que el valor-P resultó menor a 0,001. Igualmente, la edad de curado influye significativamente en la fijación de CH y se presentan diferencias significativas entre los resultados a 7 y 28 días a un nivel de confianza del 99,9%. También resulta significativa la interacción entre la temperatura y la edad, a un nivel de confianza del 95% por que el valor-P fue menor que 0,05.

La prueba adicional de Duncan se utilizó para reconocer la diferencia entre temperaturas y edades, señalando que el porcentaje fijado de CH por las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C es significativamente mayor que el fijado cuando se calcinan a 550 °C; mientras que el porcentaje fijado a 28 días es mayor que el fijado a 7 días (**Tabla 3-12**).

Tabla 3-12: Prueba de Duncan para fijación de CH.

Temperatura (°C)	Media	Grupos	Edad (días)	Media
650	40,1	a	28	42,1
550	31,9	b	7	30,0

En conclusión, la actividad puzolánica puede ser efectivamente identificada y cuantificada en pastas de cal – arcilla calcinada a través de la cantidad de hidróxido de calcio fijado por la arcilla durante el tiempo de hidratación. Se presenta mayor fijación de CH cuando las arcillas excavadas con mayores contenido de caolinita, se calcinan a 650 °C; debido a que se genera una estructura más reactiva que además de producir C-S-H, provee aluminio al sistema produciendo otras fases hidratadas (C_2ASH_8 y C_4AH_{13}), que a su vez fijan CH [36].

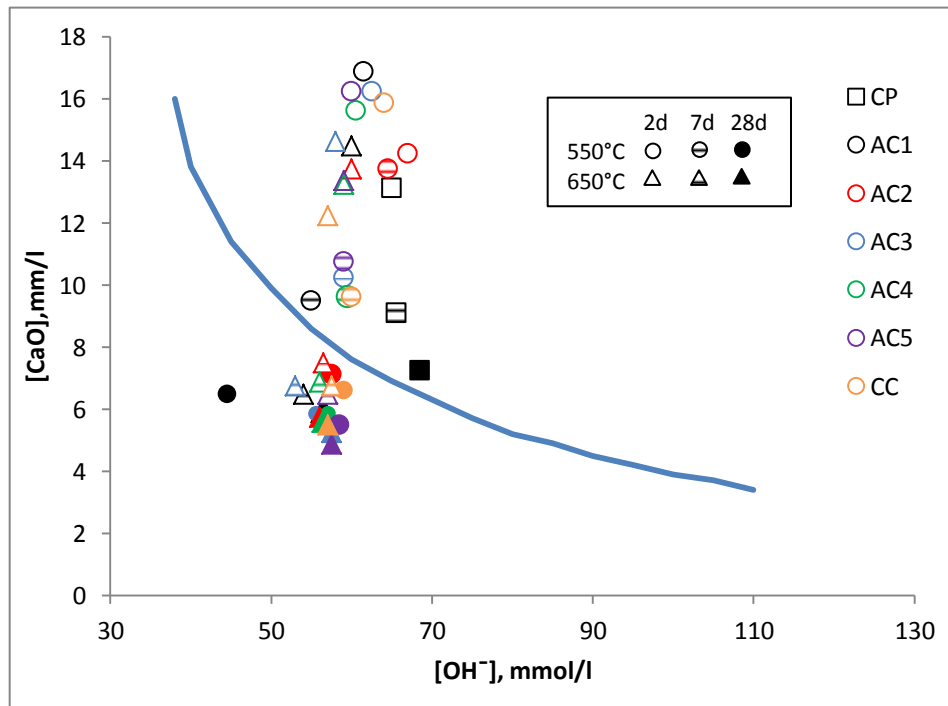
3.4.2 Ensayo de Frattini

En mezclas de cemento B (80%) – arcilla calcinada (20%), de acuerdo con la norma EN 196-5 se llevaron a cabo los ensayos de Frattini a 2, 7 y 28 días. En la **Figura 3-19** se muestran los resultados para cada una de las mezclas y como referencia el CP.

Las arcillas calcinadas a 550 °C y mezcladas con cemento B, no presentan actividad puzolánica durante los primeros 7 días, dado que los valores obtenidos para $[Ca^{2+}]$ y

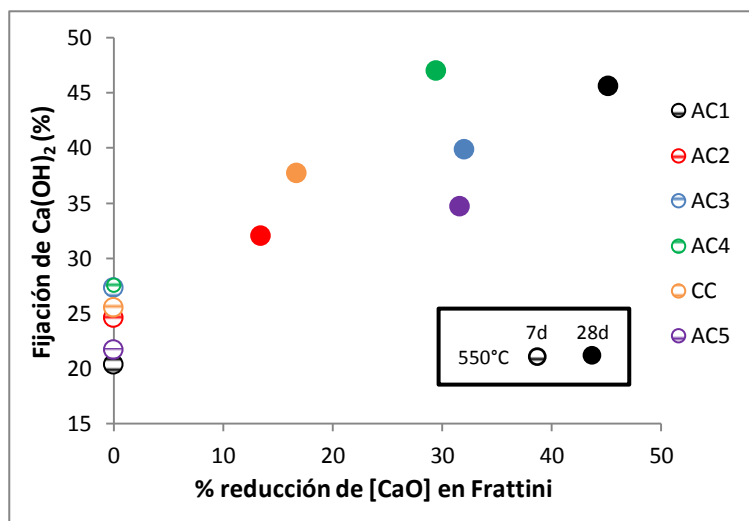
$[\text{OH}^-]$ se encuentran en la región sobresaturada; por encima de la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio; sin embargo como los resultados a 7 días se encuentran más cerca a la curva de solubilidad que los correspondientes a 2 días, se muestra que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se está consumiendo [81].

Figura 3-19: Ensayo de Frattini para pastas de cemento B – arcilla calcinada.



Después de 28 días, la reducción en la concentración de iones de Ca^{2+} es menor que la reducción que se presenta para los iones OH^- y también menos marcada que a 7 días. Las concentraciones de $[\text{CaO}]$ se ubican en la región no saturada, bajo la isoterma; señalando que todas las arcillas calcinadas a 550 °C, presentan actividad puzolánica a 28 días; en cuyo caso puede afirmarse que, en estas condiciones, son de actividad tardía.

Las arcillas excavadas que fueron calcinadas a 550 °C mostraron porcentajes de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante los primeros 7 días, sin embargo según el ensayo de Frattini no presentan actividad puzolánica; porque en este solamente se identifica la puzolanicidad cuando se fija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en porcentajes mayores al 30% (**Figura 3-20**).

Figura 3-20: Ensayo de Frattini en pastas de cemento B y Fijación de CH.

En cuanto a las mezclas cemento B – arcilla calcinada a 650 °C, en la **Figura 3-19** se observa que a los dos días las mezclas no presentan actividad puzolánica; sin embargo a partir de 7 días todas las arcillas calcinadas a esta temperatura resultan ser activas, mostrando actividad temprana y una eficacia mayor que las arcillas calcinadas a 550 °C. De tal forma que con el aumento de temperatura, se incrementa el tamaño de partícula debido a la aglomeración, pero también se aumenta la cantidad de fase amorfa; fenómeno que es evidente en la distribución de tamaño de partícula (**Figura 3-9**) y cuyo efecto se ve reflejado sobre la actividad puzolánica [114].

Para esta misma temperatura, mientras que la fijación de $[\text{OH}^-]$ permanece prácticamente constante, la concentración de $[\text{CaO}]$ a 7 días se reduce y más significativamente que a 28 días; esto significa que el Ca(OH)_2 liberado a esa edad es inmediatamente fijado por las partículas reactivas del metacaolín [117].

Los resultados del test de Frattini permiten a partir de la **Figura 3-19**, establecer una mayor actividad puzolánica cuanto mayor es la disminución en la concentración de Ca^{2+} en solución y por tanto mayor es la distancia entre el punto obtenido y la isoterma de solubilidad medida en el eje vertical a una $[\text{OH}^-]$ determinada [33]. De tal forma que la arcilla AC1 resulta ser la más reactiva de las calcinadas a 550 °C, mientras que la arcilla AC2 exhibe la menor actividad puzolánica, pudiendo relacionarse este comportamiento con el contenido de caolinita (Tabla 3-4).

Sin embargo dada la densidad de los resultados bajo la curva de saturación, fue necesario desarrollar además el procedimiento de cuantificación que presentan Donatello et al [33] y Özen et al [118], para establecer un ordenamiento de la puzolanicidad. Se cuantifica la concentración máxima teórica de CaO^{2+} de acuerdo con la fórmula:

$$\text{Max}[\text{CaO}] = \frac{350}{[\text{OH}^-]^{-15}} \quad (3.3)$$

Donde $[\text{OH}^-]$ es la concentración medida por Frattini; de manera que la concentración de CaO^{2+} en cada muestra a la edad correspondiente, puede compararse con el máximo teórico y la diferencia entre los dos valores se expresa como un porcentaje de este último así:

$$\% \text{reducción}[\text{CaO}] = \frac{\text{Max}[\text{CaO}] - [\text{CaO}]}{\text{Max}[\text{CaO}]} * 100 \quad (3.4)$$

Es importante mencionar que este procedimiento presenta ciertas limitaciones por cuanto resulta muy sensible a los cambios en los volúmenes de las soluciones de HCl y EDTA, que están dados en mL y que permiten a través de la titración combinada, determinar las concentraciones de OH^- y Ca^{+2} respectivamente.

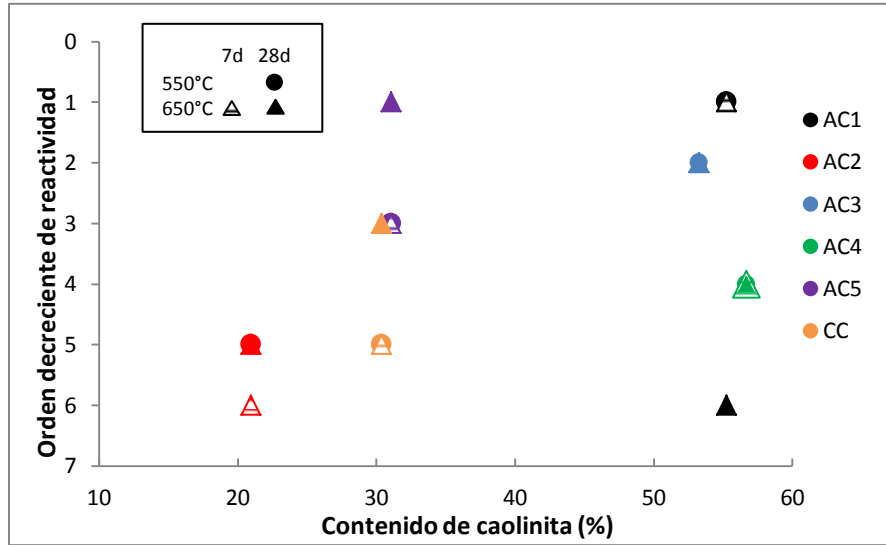
Con base en los procedimientos antes descritos, en la **Tabla 3-13** se ordenan las arcillas calcinadas desde la más reactiva hasta aquella que presenta menor reactividad. La muestra AC1 es la más reactiva a 7 días cuando es calcinada a 650 °C y a 28 días cuando se calcina a 550 °C, sin embargo la tendencia no se mantiene porque calcinada a 650 °C es la menos reactiva a 28 días. La mayor reactividad puede relacionarse con su contenido de caolinita (Tabla 3-4) y la mayor superficie específica Blaine, mientras que la menor reactividad se asocia con su actividad temprana. La arcilla AC2 es la menos reactiva para ambas temperaturas y edades, relacionado también con su bajo contenido de caolinita; mientras que la AC3 es la segunda en orden de reactividad asociado a la superficie Blaine cuando se calcina a 550 °C y a su contenido de caolinita.

Tabla 3-13: Orden de actividad puzolánica para arcillas calcinadas según Frattini.

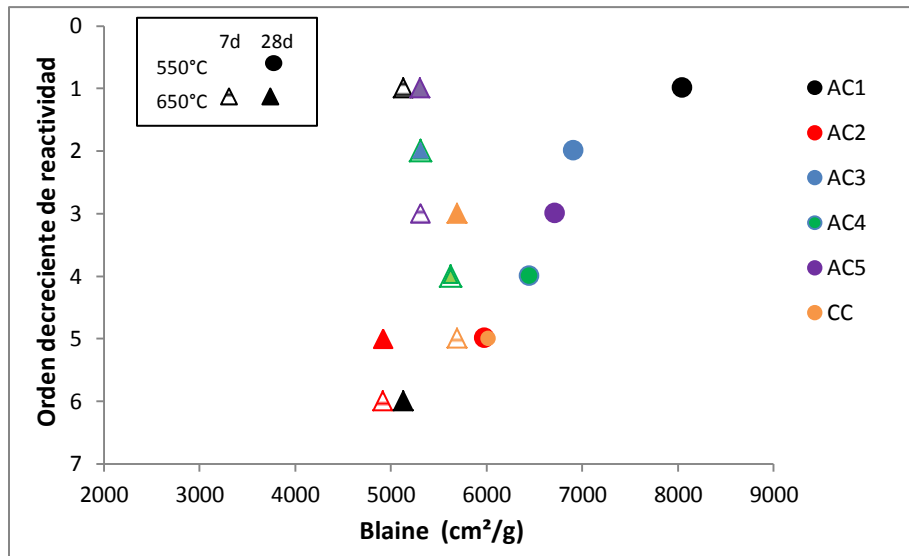
Edad		7 días		28 días	
Temperatura (°C)		650		550	
Orden decreciente de reactividad	1	AC1	AC1	AC5	
	2	AC3	AC3	AC3	
	3	AC5	AC5	CC	
	4	AC4	AC4	AC4	
	5	CC	CC	AC2	
	6	AC2	AC2	AC1	

El comportamiento de la AC4, considerando que presenta el mayor porcentaje de caolinita pero no resulta ser la más reactiva, puede asociarse con la superficie Blaine cuando es calcinada a 550 °C y su grado de orden; de igual forma como se relacionan ambas variables con la reactividad de la AC5, permitiendo que sea la más alta a 28 días cuando se calcina a 650 °C. Finalmente el caolín comercial presenta una baja reactividad asociada a su contenido inicial de caolinita y superficie específica Blaine.

En ese sentido en la **Figura 3-21**, se relaciona el orden decreciente de reactividad con el contenido de caolinita de cada una de las arcillas excavadas (**Tabla 3-13**). Se encuentra que no existe una buena correlación entre estas características; pues arcillas con similares porcentajes de caolinita muestran diferentes órdenes de reactividad. Sin embargo, también puede observarse que las reactividades más bajas corresponden a las arcillas con más bajos contenidos de caolinita (AC2 y CC), mientras que algunas de las muestras con mayores contenidos (AC1 y AC3) presentan las reactividades más altas.

Figura 3-21: Relación entre el contenido de K y el orden de reactividad (AC1-AC5)

Por su parte, la relación entre la superficie específica Blaine y el orden decreciente de reactividad (**Figura 3-22**), muestra que tampoco es posible establecer una buena correlación; por cuanto en un rango de superficie Blaine relativamente pequeño (4900 – 5300 cm^2/g), es muy diferente el orden de reactividad alcanzado por las arcillas calcinadas a 650 °C. Sin embargo para el caso de las calcinadas a 550 °C se puede observar una correlación positiva; a mayor superficie Blaine mayor orden de reactividad alcanzado.

Figura 3-22: Relación entre superficie Blaine y orden de reactividad (AC1-AC5)

Por otra parte, el efecto de los tratamientos térmicos sobre la actividad puzolánica cuantificada a partir del porcentaje de reducción de $[\text{CaO}]$ según la Ecuación 3.6; se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada y el caolín comercial; de la misma forma en que se realizó para el análisis de la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La temperatura de calcinación con dos niveles 550 °C y 650 °C, y la edad de curado con dos niveles 7 y 28 días, fueron los factores evaluados. En la Tabla 3-14 se presenta la evaluación estadística para el ensayo de Frattini.

Tabla 3-14: Análisis de varianza para el ensayo de Frattini.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
%Rd[CaO]	Muestra	5	372,9	74,6	2,0	0,13	
	Edad	1	2595,2	2595,2	69,6	5,1e-07	Si
	Temperatura	1	1095,4	1095,4	29,4	7,1e-07	Si
	Temper:Edad	1	319,5	319,5	8,6	0,010	Si
	Residuales	15	559,1	37,3			

Los resultados muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto significativo sobre la reducción de la concentración de $[\text{CaO}]$ y existe diferencia significativa entre las dos temperaturas evaluadas; a un nivel de confianza del 99,9%, dado que el valor-P resultó menor a 0,001. Igualmente, la edad de curado influye significativamente en reducción de $[\text{CaO}]$ y se presentan diferencias significativas entre los resultados a 7 y 28 días a un nivel de confianza del 99,9%. La interacción entre la temperatura y la edad, es significativa a un nivel de confianza del 95% por que el valor-P fue menor que 0,05.

La prueba adicional de Duncan se utilizó para reconocer la diferencia entre temperaturas y edades, señalando que el porcentaje de reducción de $[\text{CaO}]$ por las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C es significativamente mayor que cuando se calcinan a 550 °C; mientras que el porcentaje de reducción a 28 días es mayor que el presentado a 7 días (**Tabla 3-15**).

Tabla 3-15: Prueba de Duncan para ensayo de Frattini.

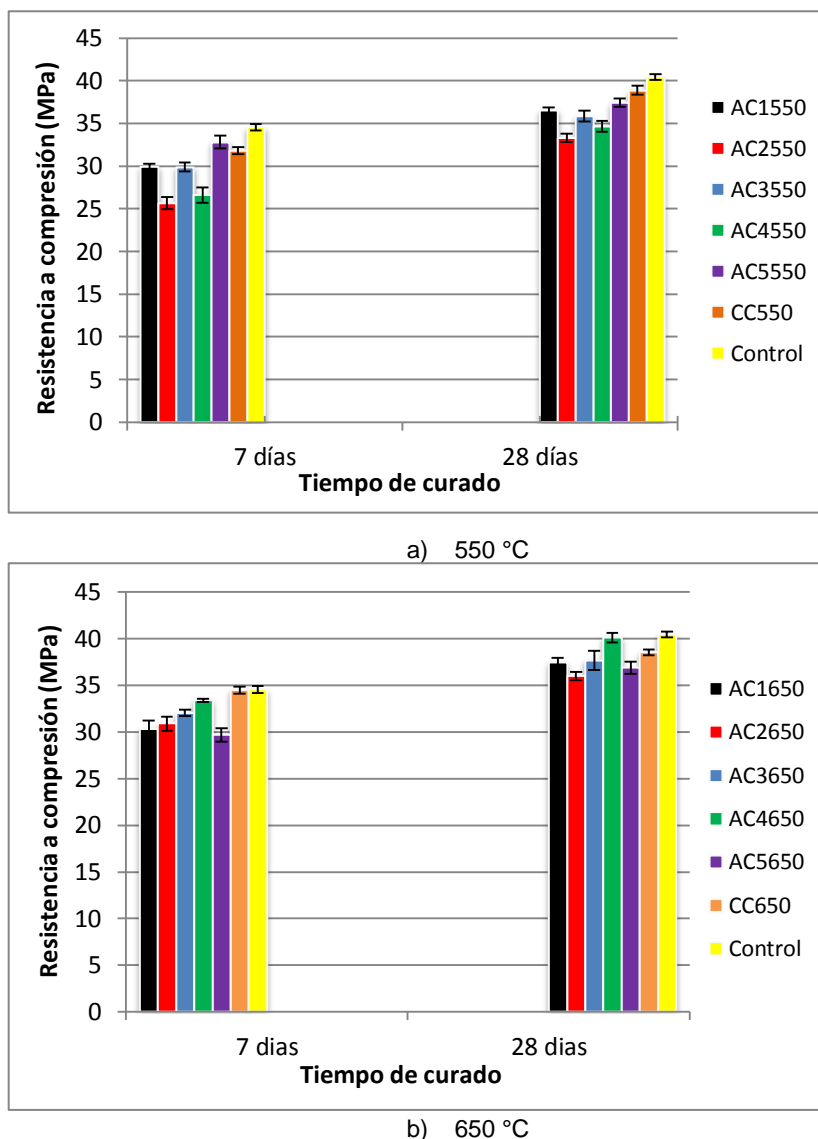
Temperatura (°C)	Media	Grupos	Edad (días)	Media
650	27,6	a	28	31,2
550	14,0	b	7	10,4

Finalmente, de acuerdo con el ensayo de Frattini, las arcillas excavadas cuando son calcinadas a 550 °C presentan una actividad puzolánica tardía (28d), mientras que desarrollan una actividad temprana (7d) cuando se calcinan a 650 °C. Es posible establecer que todas las arcillas calcinadas tanto a 550 °C como a 650 °C, presentan actividad puzolánica a 28 días. Este comportamiento se asocia al contenido de caolinita de las muestras crudas y a la fase amorfa desarrollada luego de la calcinación.

3.4.3 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión de los morteros de cemento A con 20% de reemplazo en peso por arcilla calcinada (AC1 – AC5) a 550 °C y 650 °C se evaluó a los 7 y 28 días, obteniendo el valor medio con una desviación estándar (D.E) menor al 10%. En la **Figura 3-23(a-b)** y la Tabla 3-16 se presentan los resultados de los ensayos a las dos temperaturas y edades de curado, así como la relación a/c correspondiente. Dada la mayor superficie específica de las arcillas calcinadas, se observa que cuando sustituyen el CP en los morteros, generan un aumento en la demanda de agua [111,123]. La arcilla AC4 calcinada a 550 °C, debió ensayarse con un flujo inferior a las demás arcillas, porque la relación a/c ya se encontraba en un nivel muy alto, lo cual claramente afectaría su resistencia mecánica.

Todos los morteros de las arcillas calcinadas a 550 °C y 650 °C, muestran una resistencia a la compresión menor que el control (C) a los 7 días de curado; solamente el mortero con AC4 (procedente de la arcilla A4 con el mayor contenido de caolinita) calcinada a 650°C presenta estadísticamente la misma resistencia que la muestra control, debido a que las partículas más finas de metacaolín proporcionan sitios activos de nucleación y aceleran la hidratación del cemento [46]. La menor resistencia a la compresión fue desarrollada por los morteros con la arcilla AC2 (procedente de la arcilla A2 con el menor contenido de caolinita) cuando esta fue calcinada a ambas temperaturas y para los dos tiempos de curado.

Figura 3-23: Resistencia a compresión de morteros de cemento A:(AC1-AC5)**Tabla 3-16:** Resistencia a compresión de morteros de cemento A:(AC1-AC5)

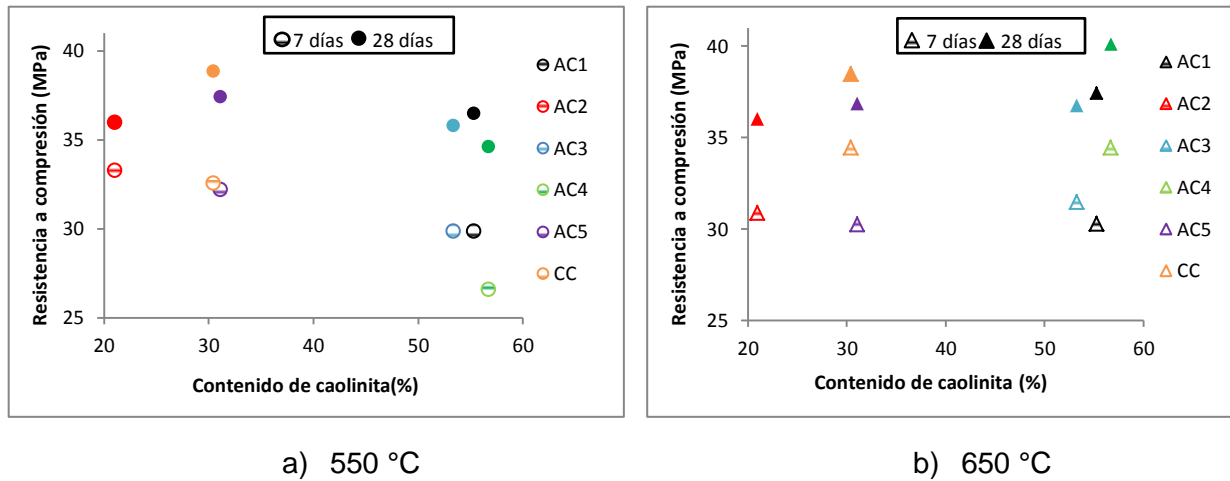
Edad (días)	C	550°C						650°C					
		AC1	AC2	AC3	AC4	AC5	CC	AC1	AC2	AC3	AC4	AC5	CC
7	34,4	29,9	26,0	29,9	26,6	32,8	31,8	30,3	30,9	32,0	33,4	29,6	34,5
D.E (+/-)	0,40	0,35	0,72	0,54	0,87	0,76	0,42	0,95	0,75	0,32	0,14	0,70	0,38
28	40,4	36,5	33,3	35,8	34,6	37,4	38,9	37,4	36,0	37,6	40,1	36,9	38,5
D.E (+/-)	0,31	0,35	0,49	0,65	0,62	0,49	0,51	0,51	0,45	1,0	0,53	0,66	0,31
a/c	0,48	0,53	0,51	0,51	0,55	0,51	0,5	0,51	0,5	0,51	0,5	0,52	0,51
Flujo (%)	107	112	115	108	95	107	112	105	115	108	104	111	113

De acuerdo con los resultados de las muestras calcinadas a 550 °C (Tabla 3-16), se destacan los morteros mezclados con caolín comercial y con la muestra AC5 que a pesar de su bajo contenido de caolinita, desarrollan las mayores resistencias tanto a 7 como a 28 días; sugiriendo que tanto el grado de orden como la relación a/c afecta este resultado. Los morteros mezclados con las arcillas AC1 y AC3 con un contenido medio de caolinita presentan resistencias semejantes entre ellos; de igual forma que los morteros mezclados con las arcillas AC2 y AC4, a pesar de su diferente contenido de caolinita.

En cuanto a las arcillas calcinadas a 650 °C, después de 28 días de curado los morteros con AC4 (mayor contenido de caolinita), alcanzan las resistencias más altas e incluso similares a las del mortero control; porque a esta edad se manifiesta más intensamente el efecto debido a la reacción puzolánica que forma la fase C-S-H y otras que contribuyen al mejoramiento de la resistencia. Los morteros con las demás arcillas presentan resistencias semejantes entre ellos, pero continúan siendo menores que el control. Las resistencias desarrolladas por los morteros con arcillas calcinadas a 650 °C siempre son mayores que las alcanzadas con arcillas calcinadas a 550 °C, debido a la contribución que la fase amorfa generada con este tratamiento [42,45] hace a la reacción puzolánica; excepto para la muestra AC5 cuya resistencia se reduce cuando se calcina a 650 °C, debido a la formación de productos cristalinos a una mayor temperatura [17, 85,111].

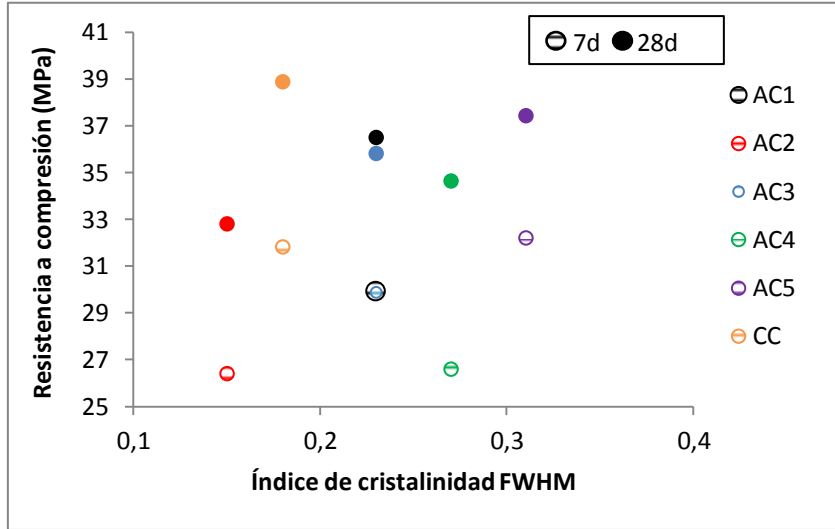
El aumento más significativo de la resistencia a la compresión a 7 y 28 días corresponden al mortero mezclado con la arcilla AC4 calcinada a 650 °C, que aumenta en un 30% y un 20% la resistencia, respecto a los morteros mezclados con la misma arcilla pero calcinada a 550 °C. Por su parte, el mortero con la arcilla AC2 calcinada a 650 °C presenta aumentos del 28% y del 17% en la resistencia a 7 y 28 días, cuando se compara con la resistencia del mortero mezclado con la misma arcilla calcinada a 550 °C.

La relación entre el contenido de caolinita y la resistencia a la compresión de morteros mezclados con arcillas excavadas calcinadas tanto a 7 como a 28 días, no muestra una buena correlación; sin embargo cuando las arcillas son calcinadas a 650 °C se presenta una relación directa entre las variables (**Figura 3-24 a-b**), tal como ha sido reportado previamente por Habert et al [120].

Figura 3-24: Relación entre %K y RC de morteros con AC1-AC5

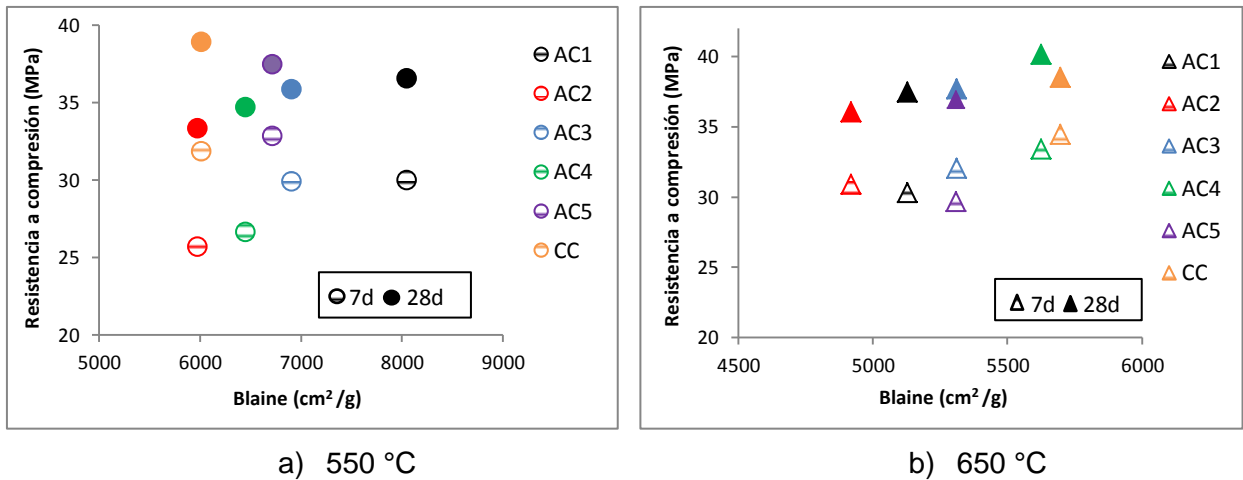
El hecho de que la actividad puzolánica no se relacione directamente con el contenido de caolinita, muestra que otras variables influyen sobre dicha actividad. Esta también se relaciona con la estructura ordenada de las arcillas excavadas y con sus diferentes grados de orden; por ejemplo la alta reactividad de la arcilla AC5 se asocia con el mayor valor del índice de orden/desorden $FWHM_{001}$, lo que indica un mayor grado de desorden estructural a pesar de considerarse una estructura ordenada, tal como ya ha sido reportado por Tironi et al [19]. En la **Figura 3-25**, para las arcillas calcinadas a 550 °C, un mayor índice de cristalinidad representa una estructura menos ordenada y en general mayor resistencia a la compresión; mientras que un menor índice representa una estructura caolinítica ordenada o más cristalina y con resistencias más bajas.

Figura 3-25: Relación entre índice $FWHM_{001}$ y RC de morteros



En general la baja correlación entre el contenido de caolinita y el índice $FWHM_{001}$ con la resistencia a la compresión, muestran que el comportamiento de la actividad puzolánica no puede ser explicado satisfactoriamente para todas las arcillas y además con solo una variable; se requiere entonces incluir más variables en la modelación. De tal forma que en la **Figura 3-26**, se presenta la relación entre la resistencia a la compresión y la superficie específica Blaine de las arcillas calcinadas.

Figura 3-26: Relación entre superficie Blaine y RC de morteros con AC1-AC5



La resistencia a la compresión alcanzada por las arcillas calcinadas a 550 °C en general no muestra una buena correlación con la superficie Blaine, aunque se observa que la arcilla con menor superficie Blaine presenta la menor resistencia a la compresión, tanto a 7 como a 28 días; mientras que en general la superficie Blaine de las arcillas calcinadas a 650 °C, muestra una relación directa con la resistencia a la compresión, confirmando lo señalado por Tironi et al [42]. Por otra parte, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas a 550 °C es mayor que la superficie específica de aquellas calcinadas a 650 °C debido a la aglomeración de partículas que resulta de este tratamiento [90], sin embargo estas últimas presentan las mayores resistencias a la compresión; por que dicha resistencia depende también de la fase amorfa generada [19,23,69].

Por otra parte, se calculó el incremento porcentual de la resistencia a la compresión en los morteros mezclados respecto al mortero control, según la Ecuación 3.5 [40]:

$$IRC = \left(\frac{f'c}{f_c * \text{fracción de cemento en la mezcla}} * 100 \right) - 100 \quad (3.5)$$

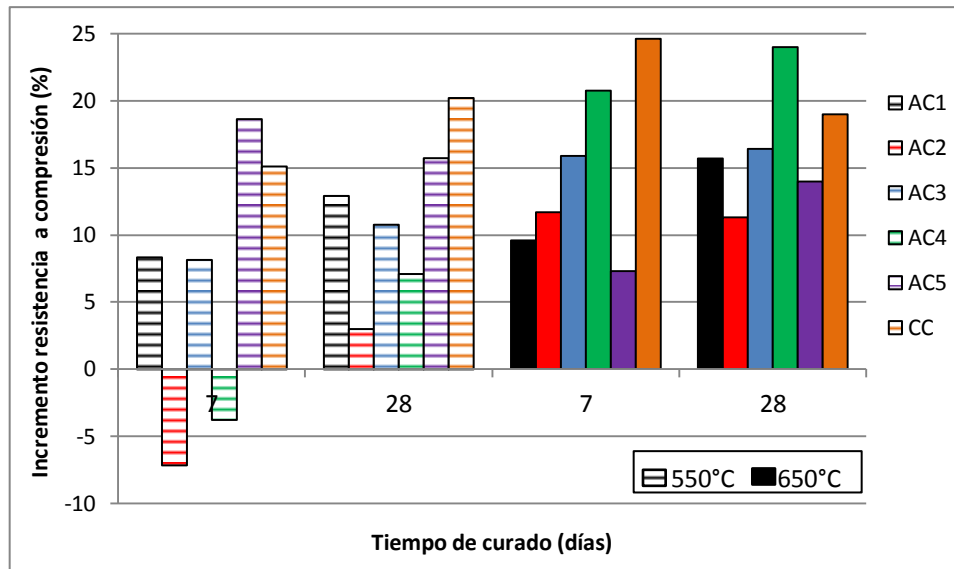
Donde IRC es el incremento porcentual de la resistencia a la compresión, $f'c$ es el valor promedio de la resistencia a la compresión a una edad determinada de un mortero mezclado, en este caso con arcillas calcinadas y f_c es el valor promedio de la resistencia a la compresión del mortero control a la misma edad [40].

En la **Figura 3-27** se observa que los mayores incrementos obtenidos sustituyendo en los morteros un 20% con las arcillas calcinadas a 550 °C; se encuentran entre el 15% y 20%, correspondientes a las muestras AC5 y el caolín comercial, a pesar de su bajo contenido de caolinita. Este comportamiento puede asociarse a su grado de orden y fase amorfa generada por el tratamiento térmico.

Por su parte, la sustitución con las arcillas AC2 y AC4 genera una reducción en la resistencia a 7 días de curado, debido a que el efecto dilución no puede ser compensado con la actividad puzolánica [113]; y al mismo tiempo debido a la más alta relación a/c en estas dos mezclas (Tabla 3-16), que incrementa la porosidad capilar debida a los espacios vacíos generados por el agua excedente que resulta atrapada en la pasta [49]. Cuando se sustituye con arcillas calcinadas a 650 °C, los mayores incrementos a 7 días de curado se encuentran entre 15% - 25% de mejoría, correspondientes a las arcillas

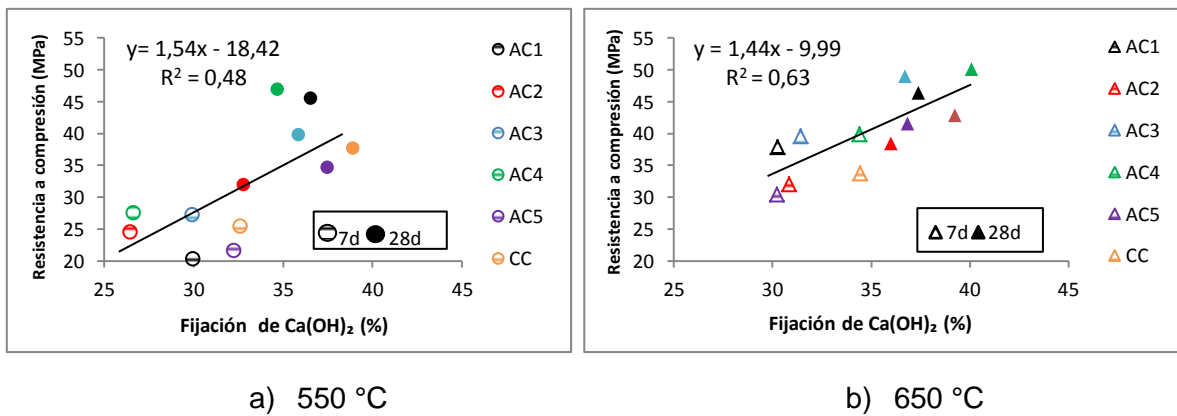
AC3, AC4 y el CC; mientras que a 28 días estos mismos incrementos corresponden a las arcillas AC1, AC3 y AC4.

Figura 3-27: IRC en morteros cemento A:(AC1-AC5)



La relación existente entre la fijación de Ca(OH)_2 y resistencia a compresión para las arcillas calcinadas a 550 °C y 650 °C, se presenta en la **Figura 3-28** (a-b). Es posible determinar una relación directa entre estas variables para las muestras calcinadas a 550 °C y 650 °C, tanto a 7 como a 28 días; aunque los bajos coeficientes de determinación indican también que no es suficiente para explicar completamente la reactividad.

Figura 3-28: Relación entre fijación de CH y RC en morteros-arcillas calcinadas



También es importante tener en cuenta las condiciones de cada ensayo, en cuanto a la cantidad de agua disponible para la reacción; en el ensayo de fijación la relación agua/sólido es 1; mientras que se encuentra entre 0,5 – 0,55 (Tabla 3-16) para el ensayo de resistencia a compresión.

Por otra parte, el efecto de los tratamientos térmicos y la edad de curado sobre la resistencia a la compresión; se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada y el caolín comercial. La temperatura de calcinación con dos niveles 550 °C y 650 °C, y la edad de curado con dos niveles 7 y 28 días, fueron los factores evaluados. En la **Tabla 3-17** se presenta la evaluación estadística para la resistencia a compresión.

Los resultados muestran que la edad de curado influye significativamente en la resistencia a la compresión y se presentan diferencias significativas entre los resultados a 7 y 28 días a un nivel de confianza del 99,9%, dado que el valor-P resultó menor a 0,001. La temperatura de calcinación también muestra un efecto significativo y existe diferencia significativa entre las dos temperaturas evaluadas a un nivel de confianza del 95% por que el valor-P fue menor que 0,05.

Tabla 3-17: Análisis de varianza para la resistencia a la compresión.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
RC	Muestra	5	40,6	8,1	2,6	0,06	
	Edad	1	239,5	239,5	77,7	2,5e-07	Si
	Temperatura	1	23,8	23,8	7,7	0,01	Si
	Temper:Edad	1	0,7	0,7	0,2	0,64	
	Residuales	15	46,2	3,1			

La prueba adicional de Duncan utilizada para reconocer la diferencia entre temperaturas y edades, muestra que la resistencia a la compresión de las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C es significativamente mayor que cuando se calcinan a 550 °C; mientras que la resistencia a 28 días es mayor que la alcanzada a 7 días (**Tabla 3-18**).

Tabla 3-18: Prueba de Duncan para resistencia a compresión.

Temperatura (°C)	Media	Grupos	Edad (días)	Media
650	34,8	a	28	36,9
550	32,8	b	7	30,6

En conclusión, cuando las arcillas excavadas calcinadas sustituyen parcialmente el CP, el efecto dilución producto de la reducción del contenido de cemento, reduce la resistencia a la compresión. Sin embargo, el efecto relleno del metacaolín contribuye a acelerar la hidratación del cemento por los sitios de nucleación que provee y a edades más largas, la reacción puzolánica forma productos adicionales que densifican la matriz cementante y mejoran la resistencia.

3.4.4 Análisis mineralógico de pastas de cemento

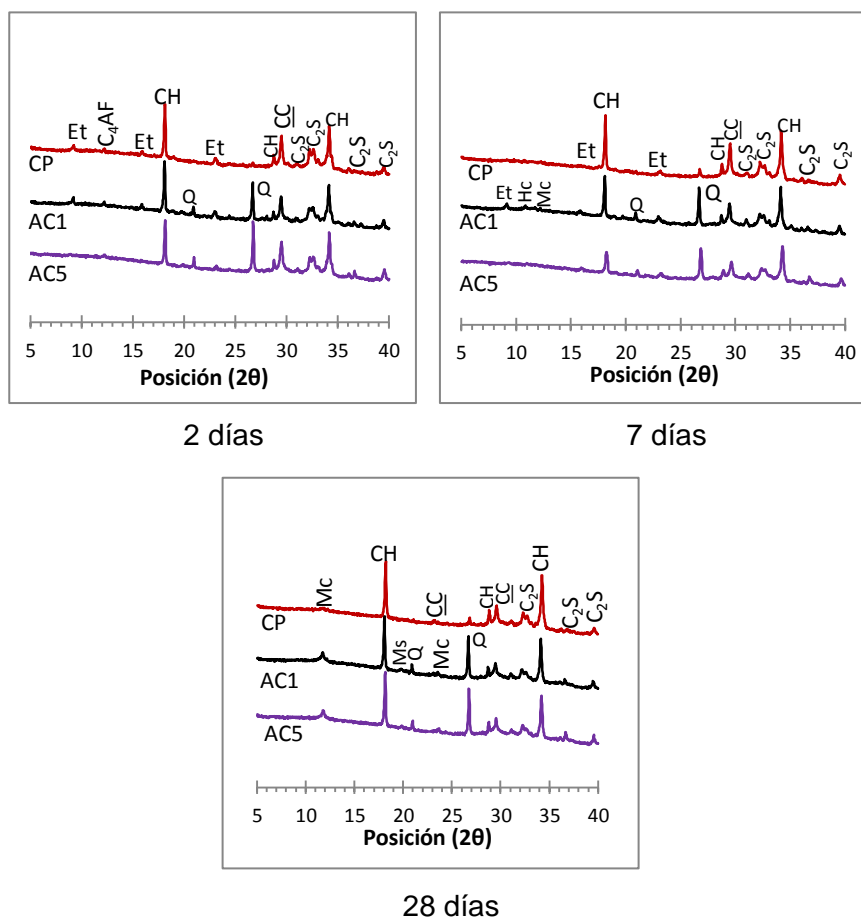
La formación de las diferentes fases minerales durante la hidratación del cemento en pastas de cemento B sustituido con las arcillas AC1 y AC5 calcinadas a 650 °C, se determinó mediante difracción de rayos X; a 2, 7 y 28 días de curado. Estas dos arcillas presentaron los mejores resultados en el ensayo de Frattini, tienen diferente contenido de caolinita y diferente grado de orden estructural.

Los difractogramas correspondientes a las pastas de cemento sin sustitución (CP) y a las pastas mezcladas, se presentan en la **Figura 3-29**. En el caso del CP, a partir de los 2 días se observa la presencia de ettringita (Et), producto de la reacción entre el aluminato tricálcico (C₃A) hidratado y el yeso utilizado como regulador de fraguado. Como producto de la hidratación del CP, se identifican los picos principales del hidróxido de calcio (CH) a 18° en 2θ y entre 33° y 34° en 2θ; mientras que el pico correspondiente al carbonato de calcio (CC) usado como filler calcáreo, se presenta a 30° en 2θ.

Se observa también que las intensidades de la ettringita y la fase anhidra C₂S disminuyen a 7 y 28 días, mientras que la intensidad del CH se va incrementando. Dada la baja cristalinidad de la fase C-S-H, no es posible identificarla mediante DRX [114], así como tampoco fue posible identificar la presencia de strätlingita (C₂ASH₈).

En la pasta CP-AC1 a los 2 días, se identifica la presencia de ettringita ($C_6AS_3H_{32}$), la reflexión correspondiente al cuarzo (Q) de la arcilla calcinada y la fase CH; pero esta última con una menor intensidad respecto a la observada en la pasta de CP. A los 7 días, la reacción entre el filler calcáreo y la fase C_4AH_{13} da lugar al hemicarboaluminatocálcico (Hc), que a su vez se estabiliza formando monocarboaluminatocálcico hidratado (Mc). Con el avance de la hidratación, se identifican las fases anhidras con una menor intensidad respecto a las observadas a edades tempranas y respecto a las identificadas en la pasta de CP; a 28 días en cambio de la ettringita se identifica la fase monocarboaluminatocálcico (Mc), en la cual la relación aluminio/sulfato es menor.

Figura 3-29: Difractogramas para pastas hidratadas de cemento B:AC1 y AC5



En la pasta CP-AC5, además del pico correspondiente al cuarzo (Q), a los 2 días se identifican la ettringita (C_2ASH_8) y la fase CH aunque con menor intensidad respecto a la pasta de CP. A los 7 días, la intensidad del pico correspondiente al hidróxido de calcio respecto a la observada a los 2 días y a la identificada en la pasta de CP; se reduce por la reacción con la alúmina que se solubiliza del metacaolín (MK) para formar C_4AH_{13} , y que a su vez reacciona con el carbonato del filler calcáreo para dar lugar al Hc. A los 28 días también se identifica monocarboaluminatocálcico (Mc), al igual que en la pasta CP-AC1.

En conclusión, la presencia de los productos de hidratación del CP puede identificarse mediante DRX tanto en pastas de CP como en pastas mezcladas con arcillas excavadas calcinadas. En general, la reflexión correspondiente al CH en las pastas mezcladas con arcillas calcinadas resulta menos intensa respecto a la identificada en las pastas de CP, debido a la reacción puzolánica entre el MK y el CH que da lugar a las fases C-S-H y C_4AH_{13} , que a su vez permite la formación de otras fases como Hc.

3.5 Modelos estadísticos

El desempeño como material cementante suplementario de las arcillas excavadas cuando se mezclan en pastas y morteros, puede explicarse mediante modelos de regresión que permiten estimar su actividad puzolánica, a partir de datos muestrales experimentales. De esta manera en estos modelos se establecen relaciones funcionales de naturaleza estadística que por no ser exactas consideran la existencia de un componente probabilístico además de una serie de supuestos sobre la generación de ese conjunto de datos.

3.5.1 Fijación de CH

Los datos experimentales obtenidos para la reducción del hidróxido de calcio en las pastas de CH – arcilla calcinada, permiten establecer la influencia que ejercen tanto sus características físicas como su composición mineralógica. El análisis de este conjunto de datos y de los modelos propuestos por Samet et al [20] y Tironi et al [42], permitieron proponer diferentes modelos para encontrar y cuantificar la mejor relación entre la fijación de $Ca(OH)_2$ a distintas edades con la composición mineralógica y las características

físicas de las arcillas excavadas, así como con los tratamientos térmicos a los que se sometieron.

Se encontró el mejor ajuste para un modelo que relaciona la variable fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (FCal) **Figura 3-13**, con las variables contenido de caolinita de las arcillas excavadas (K), temperatura de calcinación (T), un delta que mide de forma indirecta la formación de fase amorfa (Δ_{50}), superficie Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B) y edad de curado (E).

$$FCal = \beta_0 + \beta_1 K + \beta_2 T + \beta_3 \Delta_{50} + \beta_4 SE_B + \beta_5 E \quad (3.6)$$

Fue necesario distinguir los efectos de la fase amorfa y la finura; dado que los tratamientos térmicos generaron incrementos en el tamaño de partícula debido a la aglomeración causada [79,89], pero a su vez ocasionaron cambios en la distribución de tamaño de partícula (**Figura 3-9**), generados por el aumento de la cantidad de fase amorfa; observaciones que resultan consistentes con otros estudios reportados [79, 113]. Como consecuencia de este fenómeno, las arcillas calcinadas a 650 °C, con una superficie Blaine menor que la de aquellas calcinadas a 550 °C, presentaron los mayores porcentajes de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por que dicha actividad puzolánica depende también de la fase amorfa generada [19,23,69,119]

Entonces, para medir de forma indirecta la influencia de la fase amorfa sobre la resistencia a la compresión, se formuló la variable Δ_{50} que corresponde a la diferencia entre el d_{50} antes y después de la calcinación. De manera que cuanto mayor sea esta diferencia, mayor será la fase amorfa generada y para incorporar la variable finura se incluyó en el modelo la superficie Blaine de las arcillas calcinadas. Si esta no se reduce a pesar del incremento del d_{50} , puede suponerse que el efecto principal es la formación de fase amorfa.

En la Ecuación 3.6, se considera $FCal_t$ como una combinación lineal de las variables independientes y los β_i son los coeficientes del modelo, cuyos valores calculados utilizando el software RStudio por el método de regresión de mínimos cuadrados ordinarios, se presentan en la Tabla 3-19.

Tabla 3-19: Análisis de regresión para la fijación de CH.

Coefficientes	Estimado	Pr (> t)
β_0	-34,30	0,0920
β_1	0,24	4,010e-05
β_2	0,08	0,0015
β_3	0,02	0,9119
β_4	0,0006	0,6729
β_5	0,53	1,334e-08
Coeficiente de determinación R^2 : 0,92		

Con base en la prueba t y con un nivel de confianza del 90%, puede considerarse que los efectos del contenido de caolinita, la temperatura de calcinación y la edad de curado sobre la fijación de CH es estadísticamente significativo y diferente de cero; por cuanto el valor P para cada coeficiente es menor que el valor supuesto de 0,1. Por su parte, el ajuste del modelo medido mediante el coeficiente de determinación múltiple R^2 , señala que todas las variables en conjunto explican en un 92% la variación total de la fijación de CH.

De acuerdo con el ANOVA correspondiente (Tabla 3-20), el F calculado es mayor que el estadístico $F_{\alpha, k, n-k-1}$, con $\alpha=0,01$, $k=5$ variables, $n= 23$ observaciones, y el valor-p es menor que el valor supuesto de 0,001; por tanto puede afirmarse a un nivel del confianza del 99,9%, que al menos una variable incluida en el modelo contribuye significativamente a la regresión.

Tabla 3-20: Análisis de varianza para el modelo de fijación de CH

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F cal	Valor-p
Regresión	1353,76	5	270,75	39,82	8,43e-09
Residuos	115,57	17	6,80		
Total	1469,33	22			

En la validación del modelo debe tenerse en cuenta, además del coeficiente de determinación y el ANOVA correspondiente verificando el F estadístico y el valor-p, el incumplimiento de los supuestos como la presencia de multicolinealidad, distribución de los errores diferente a la normal y heterocedasticidad. Para evaluar la existencia de multicolinealidad entre las variables explicativas se utilizó el estadístico Durbin-Watson [92] (**Tabla 3-21**), cuyo valor se encuentra en un rango de 0 – 4, en el cual el punto medio representa la ausencia de correlación. Un valor entre 1,5 – 2,5 se considera aceptable para que el modelo no se vea afectado por multicolinealidad.

Tabla 3-21: Estadístico Durbin-Watson para fijación de CH.

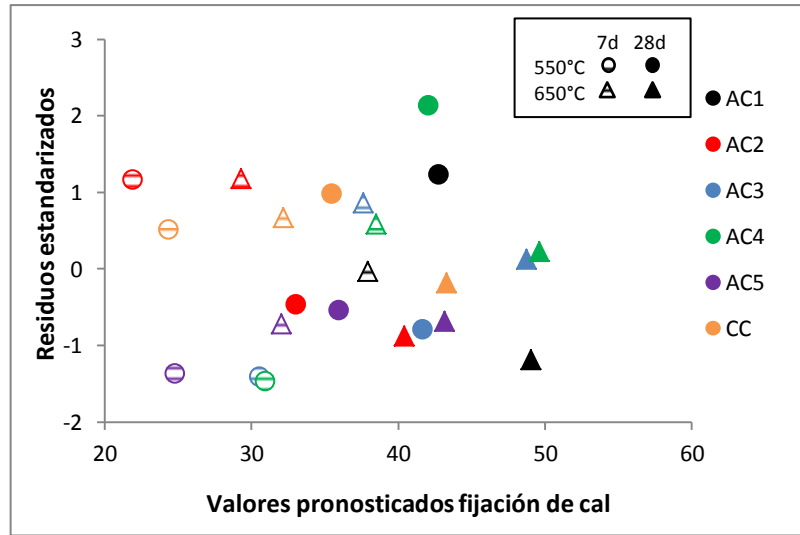
Modelo	Durbin-Watson	Valor-p
F _{Cal}	2,26	0,6689

En este modelo se acepta la hipótesis nula de que no existe multicolinealidad, de igual forma la matriz de correlaciones de las variables explicativas no muestra ninguna correlación superior al R^2 obtenido y puede entonces también descartarse la presencia de multicolinealidad.

Respecto a la verificación del modelo, para establecer si se presenta una varianza heterogénea del error, valores extremos y una especificación inadecuada del modelo, se utilizó la gráfica de los residuales estandarizados. Si la relación entre la fijación de CH y el contenido de caolinita, la temperatura de calcinación, el Δ_{50} , la superficie Blaine y la edad de curado es lineal y además se cumplen los supuestos de la regresión, la gráfica de los residuos contra los valores pronosticados no mostrará ninguna tendencia o patrón.

En la Figura 3-30, se observa que los residuos están normalmente distribuidos, por cuanto se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero, aunque por la presencia de los residuales más grandes, el modelo podría ser menos preciso para estimar porcentajes de fijación de 42% a 28 días.

Figura 3-30: Residuos estandarizados para fijación de CH.



La presencia de heterocedasticidad se determinó mediante la prueba general de White [93], estimando un modelo en el que la variable dependiente corresponde al cuadrado de los errores obtenidos para el modelo original ($resid^2$) y todas las demás variables explicativas con sus combinaciones no repetidas. De tal forma que el producto del coeficiente de determinación R^2 de este nuevo modelo por el número de observaciones se distribuye del siguiente modo:

$$nR^2 \rightarrow \chi^2_{p-1} \tag{3.7}$$

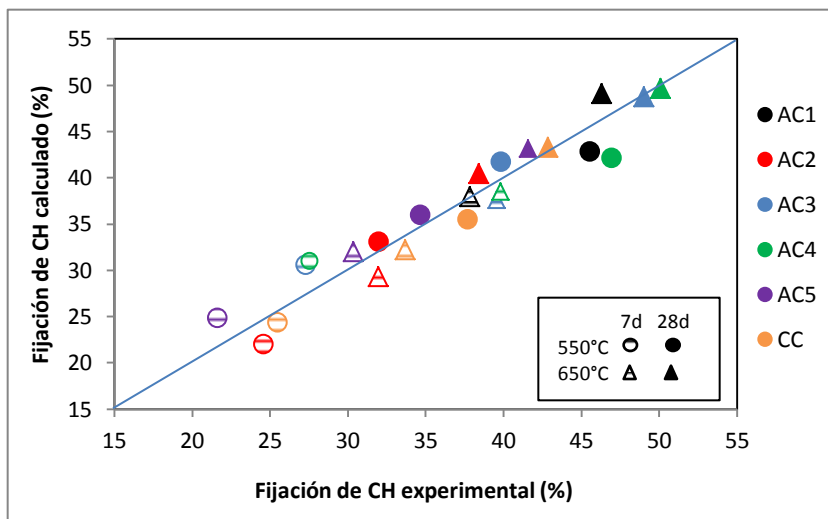
Si el valor de este producto resulta mayor que el tabulado de χ^2 con p-1 grados de libertad, se rechaza la hipótesis nula y entonces hay presencia de heterocedasticidad. El valor χ^2 con p=9 (variables explicativas usadas) a un nivel de confianza del 99% es 21,666 y por tanto al ser mayor que el producto nR^2 del nuevo modelo estimado (**Tabla 3-22**), se afirma que no existe heterocedasticidad.

Tabla 3-22: Prueba general de White para fijación de CH.

Modelo	R^2	nR^2
$resid^2 = \beta_0 + \beta_1K + \beta_2T + \beta_3\Delta_{50} + \beta_4SE_B + \beta_5E + \beta_6K^*T + \beta_7K^*\Delta_{50} + \beta_8T^*\Delta_{50} + \beta_9K^*T^*\Delta_{50}$	0,4337	9,97

Finalmente, una vez verificados los supuestos del modelo de la Ecuación 3.6, se determinan los porcentajes de fijación de CH con los coeficientes estimados de la Tabla 3-19 y se contrastan con los valores medidos experimentalmente, en la **Figura 3-31**; es clara la bondad del ajuste del modelo de regresión múltiple para cada edad y cada temperatura evaluada.

Figura 3-31: Fijación de cal experimental y calculada



Con los coeficientes del modelo de regresión múltiple propuesto, es posible establecer el efecto que tienen el contenido de caolinita de las arcillas excavadas (K), la temperatura de calcinación (T), la formación de fase amorfa (Δ_{50}), la superficie Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B) y la edad de curado (E), sobre la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en pastas de cal - arcilla excavada calcinada; bajo el dominio experimental de interés de cada una de las variables.

El efecto positivo del contenido de caolinita de las arcillas excavadas sobre la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se debe a que cuanto mayor sea el contenido de caolinita (20% - 60%), mayor será la cantidad de las fracciones de sílice y alúmina reactivas generadas por el tratamiento térmico. Consecuentemente una mayor cantidad de estas fracciones medida indirectamente a partir del Δ_{50} (0,1 μm - 8,6 μm) fijará una mayor proporción de CH, de acuerdo con lo reportado por Tironi et al [42]. Así mismo la temperatura de calcinación incrementa significativamente la fijación de cal, por cuanto el incremento de la temperatura (550 °C - 650 °C) puede mejorar la calidad de la fase amorfa reactiva.

Respecto a la superficie Blaine, su efecto se relaciona con la velocidad a la cual ocurre la fijación de CH, cuanto mayor sea la superficie de contacto ($4900 \text{ cm}^2/\text{g} - 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$) más rápida será la reacción [19]. Cada efecto se intensifica con la edad de curado (7 – 28 días), por cuanto a largo plazo el medio alcalino de la cal disuelta induce la disolución de las fracciones de sílice y alúmina reactivas de la arcilla.

De tal manera que si se consideraran dos arcillas excavadas con similar superficie específica Blaine, el modelo estadístico señala que un incremento en el contenido de caolinita del 20% al 60%, generará un aumento en la fijación de hidróxido alrededor del 10%; mientras que con un incremento de la temperatura de calcinación de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ se lograría un aumento del 8%. La variación de la superficie Blaine de $4900 \text{ cm}^2/\text{g}$ a $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ puede generar un aumento de 1,86%, mientras que la variación del Δ_{50} de $0,1 \mu\text{m}$ a $8,6 \mu\text{m}$, ocasionará apenas un cambio de 0,17% en la fijación de CH. Finalmente, con el aumento de la edad de curado de 7 a 28 días, la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se incrementa aproximadamente en un 11%.

Finalmente, se encontró que en arcillas excavadas calcinadas, el contenido de caolinita interactúa con la formación de fase amorfa, la superficie Blaine después de la activación térmica y la temperatura de calcinación; para influir positivamente y de forma lineal sobre la fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades. Esta puede incrementarse hasta en un 10%, dependiendo del dominio experimental de interés de cada variable.

3.5.2 Resistencia a compresión

Los modelos de correlación lineal múltiple desarrollados por Samet et al [20] y Tironi et al [42], relacionan la resistencia a la compresión de morteros sustituidos con arcillas calcinadas, con variables como la temperatura de calcinación, la superficie específica Blaine, el porcentaje de sustitución, el contenido de caolinita y el grado de orden. A partir de estos y con los resultados experimentales obtenidos, se propusieron diferentes modelos para encontrar y cuantificar la mejor relación entre la resistencia a la compresión de los morteros de cemento tipo A sustituidos con arcillas excavadas calcinadas a distintas edades, con la composición mineralógica y las características físicas de las arcillas excavadas, así como con los tratamientos térmicos a los que se sometieron.

Se encontró el mejor ajuste para un modelo que relaciona la resistencia a la compresión (RC) con el contenido de caolinita ponderado por el grado de orden/desorden (Kpd), la temperatura de calcinación (T), el delta que mide de forma indirecta la formación de fase amorfa (Δ_{50}), la superficie Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B) y la edad de curado (E).

$$RC = \beta_0 + \beta_1 Kpd + \beta_2 T + \beta_3 \Delta_{50} + \beta_4 SE_B + \beta_5 E \quad (3.8)$$

Se pondero el contenido de caolinita con el grado de orden/desorden representado por el índice $FWHM_{001}$; debido a que la cristalinidad de la estructura caolinítica tiene una comprobada influencia sobre la resistencia a la compresión [114] y además se pudo establecer que a un mayor índice una mayor resistencia. La variable Δ_{50} está definida en la misma forma que se definió para el modelo de fijación de CH y se establece también la influencia de la finura, incluyendo en el modelo la superficie Blaine de las arcillas calcinadas.

En la Ecuación 3.8, la RC está determinada por las variables explicativas y los β_i son los coeficientes del modelo, cuyos valores calculados utilizando el software RStudio por el método de regresión de mínimos cuadrados ordinarios, se presentan en la **Tabla 3-23**.

Tabla 3-23: Análisis de regresión para RC con arcillas excavadas calcinadas

Coeficientes	Estimado	Pr (> t)
β_0	-23,38	0,023
β_1	0,04	0,57
β_2	0,06	4,79e-05
β_3	0,05	0,554
β_4	0,002	0,003
B_5	0,301	5,50e-08
Coeficiente de determinación R^2 : 0,94		

Con base en la prueba t y con un nivel de confianza del 99%, puede considerarse que los efectos de la temperatura de calcinación, la superficie Blaine y la edad de curado sobre la resistencia a la compresión son estadísticamente significativos y diferentes de cero; por cuanto el valor-P para cada coeficiente es menor que el valor supuesto de 0,01. Este mismo valor para el contenido de caolinita ponderado y la formación de fase amorfa, no implica su exclusión del modelo ya que solamente señala que no son significativas en

presencia de las demás variables, pero en conjunto aportan significativamente al coeficiente de determinación múltiple [91].

De esta forma, el ajuste del modelo medido mediante el coeficiente de determinación múltiple R^2 , señala que todas las variables en conjunto explican en un 94% la variación total de la resistencia a la compresión.

De acuerdo con el ANOVA correspondiente (**Tabla 3-24**), el F calculado es mayor que el estadístico $F_{\alpha, k, n-k-1}$, con $\alpha=0,01$, $k=5$ variables, $n= 17$ observaciones, y el valor-p es menor que el valor supuesto de 0,01; por tanto puede afirmarse a un nivel de confianza del 99,9%, que al menos una variable incluida en el modelo contribuye significativamente a la regresión.

Tabla 3-24: Análisis de varianza para el modelo de RC

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor-p
Regresión	263,25	5	52,6511	41,22	3,7e-07
Residuos	15,33	12	1,2774		
Total	278,58	17			

De igual manera que en el modelo de fijación de CH, se evaluó la existencia de multicolinealidad entre las variables explicativas mediante el estadístico Durbin-Watson [92] (**Tabla 3-25**), y se acepta la hipótesis nula de que no existe multicolinealidad a pesar del alto valor-P calculado, porque también la matriz de correlaciones de las variables explicativas no muestra ninguna correlación superior al R^2 obtenido.

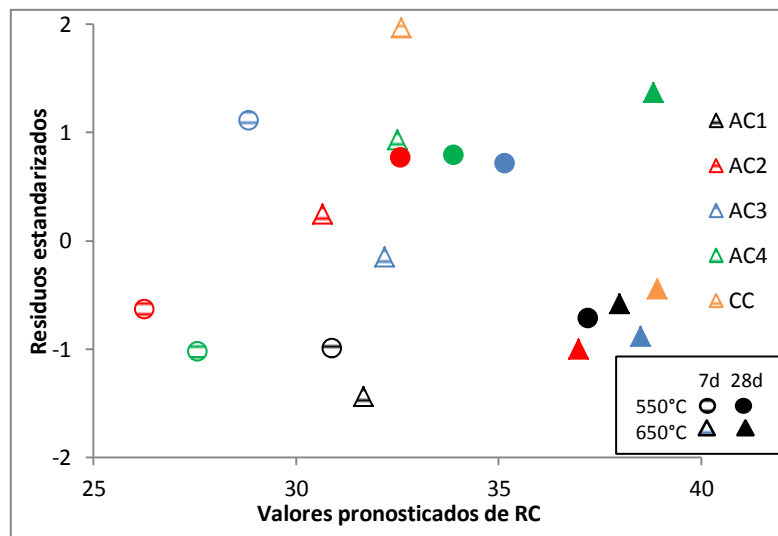
Tabla 3-25: Estadístico Durbin-Watson para RC con arcillas calcinadas

Modelo	Durbin-Watson	Valor-p cal
RC	1,9835	0,3925

Respecto a la verificación del modelo, para establecer si se presenta una varianza heterogénea del error, valores extremos y una especificación inadecuada del modelo, se utilizó la gráfica de los residuales estandarizados. Si la relación entre la resistencia a la compresión y el contenido de caolinita, la temperatura de calcinación, el Δ_{50} , la superficie Blaine y la edad de curado es lineal y además se cumplen los supuestos de la regresión, la gráfica de los residuos contra los valores pronosticados no mostrará ninguna tendencia o patrón.

En la **Figura 3-32**, se observa que los residuos están normalmente distribuidos, por cuanto se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero y el 100% de ellos se encuentra entre -2 y +2 indicando que no se presentan valores extremos, aunque los modelos podrían ser menos precisos para estimar la resistencia para 32 y 39 MPa a 7 y 28 días respectivamente, debido a que los residuales más grandes se localizan en este rango.

Figura 3-32: Residuos estandarizados para resistencia a compresión

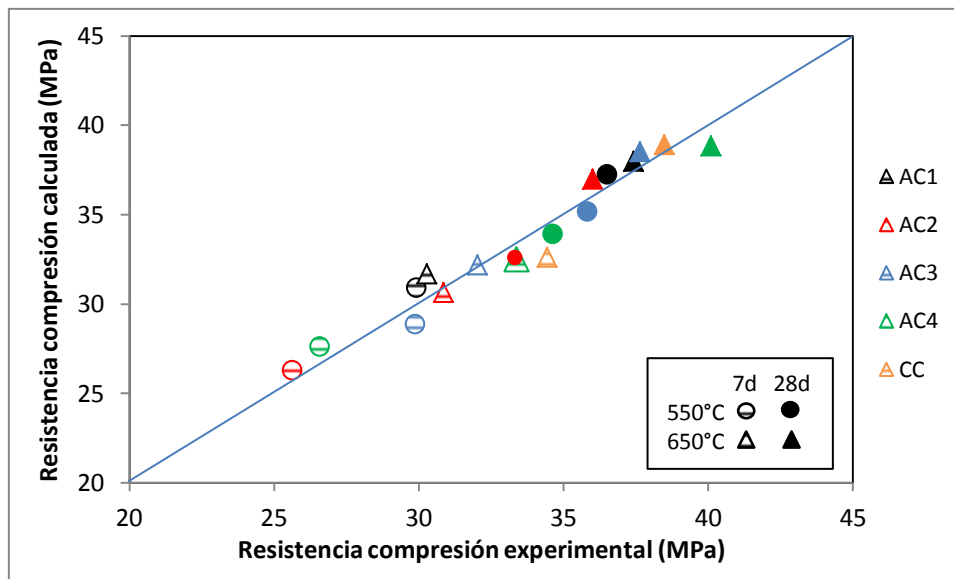


La presencia de heterocedasticidad se determinó mediante la prueba general de White [93], de la misma forma que para el modelo de fijación de CH. El valor χ^2 con $p=9$ (variables explicativas usadas) a un nivel de confianza del 99% es 21,666 y por tanto al ser mayor que el producto nR^2 del nuevo modelo estimado con los residuos (**Tabla 3-26**), se afirma que no existe heterocedasticidad.

Tabla 3-26: Prueba general de White para Resistencia a compresión

Modelo	R ²	nR ²
$\text{resid}^2 = \beta_0 + \beta_1 Kpd + \beta_2 T + \beta_3 \Delta_{50} + \beta_4 SE_B + \beta_5 E + \beta_6 K^*T + \beta_7 K^*\Delta_{50} + \beta_8 T^*\Delta_{50} + \beta_9 K^*T^*\Delta_{50}$	0,3217	5,79

Finalmente, una vez verificados los supuestos del modelo de la Ecuación 3.8, se determinan los valores de resistencia a compresión con los coeficientes calculados de la **Tabla 3-23** y se contrastan con los valores medidos experimentalmente en la Figura 3-33, donde es clara la bondad del ajuste del modelo de regresión múltiple para cada edad y cada temperatura evaluada.

Figura 3-33: RC experimental y calculada de morteros con arcillas calcinadas

Con los coeficientes del modelo de regresión múltiple propuesto, es posible establecer el efecto que tienen el contenido de caolinita de las arcillas excavadas ponderado por su grado de orden/desorden (Kpd), la temperatura de calcinación (T), la formación de fase amorfa (Δ_{50}), la superficie Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B) y la edad de curado (E), sobre la resistencia a la compresión de morteros de cemento tipo A mezclados con arcillas excavadas calcinadas; bajo el dominio experimental de interés de cada una de las variables.

En el caso de la resistencia a la compresión, una mayor cantidad de las fracciones de sílice y alúmina reactivas, medida indirectamente a partir del Δ_{50} (0,1 μm – 8,6 μm), y los nuevos granos porosos que con una superficie extra actúan como sitios de nucleación para los productos de hidratación, favorecen la reacción con el CH formando C-S-H y contribuyen con el mejoramiento de la RC [46].

De tal manera que si se consideraran dos arcillas excavadas con similar superficie específica Blaine y grado de orden estructural, el modelo estadístico señala que un incremento en Kpd del 3% al 15%, generará un aumento en la resistencia a la compresión de 0,5 MPa; mientras que con un incremento de la temperatura de calcinación de 550°C a 650°C se lograría un aumento de 6,4 MPa. La variación de la superficie Blaine de 4900 cm^2/g a 8000 cm^2/g puede generar un aumento de 6,2 MPa, mientras que la variación del Δ_{50} de 0,1 μm a 8,6 μm , ocasionará un cambio de 0,42 MPa en la resistencia a la compresión. Finalmente, con el aumento de la edad de curado de 7 a 28 días, la resistencia a la compresión se incrementa en 6,3 MPa.

Finalmente, se encontró que en arcillas excavadas calcinadas, el contenido de caolinita, el grado de orden, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine después de la activación térmica y la temperatura de calcinación; para influir positivamente y de forma lineal sobre la resistencia a la compresión a diferentes edades. Cuando estas arcillas se mezclan con morteros de CP, se alcanzan incrementos de hasta 6 MPa, bajo el dominio experimental de interés de cada variable.

4. Mejoramiento de la actividad puzolánica

Los resultados del test de Frattini muestran que las pastas de cemento B sustituido con las arcillas calcinadas AC1 – AC5, desarrollan actividad puzolánica solamente a partir de 28 días cuando son calcinadas a 550°C y a partir de 7 días cuando se calcinan a 650 °C. En cuanto a la resistencia a compresión en morteros de cemento tipo A sustituido con las arcillas calcinadas, se logra alcanzar la resistencia del mortero control a 28 días, sin superarla. Con el fin de mejorar este comportamiento, posteriormente a la activación térmica de las arcillas, se llevó a cabo una molienda mecánica como un tratamiento complementario.

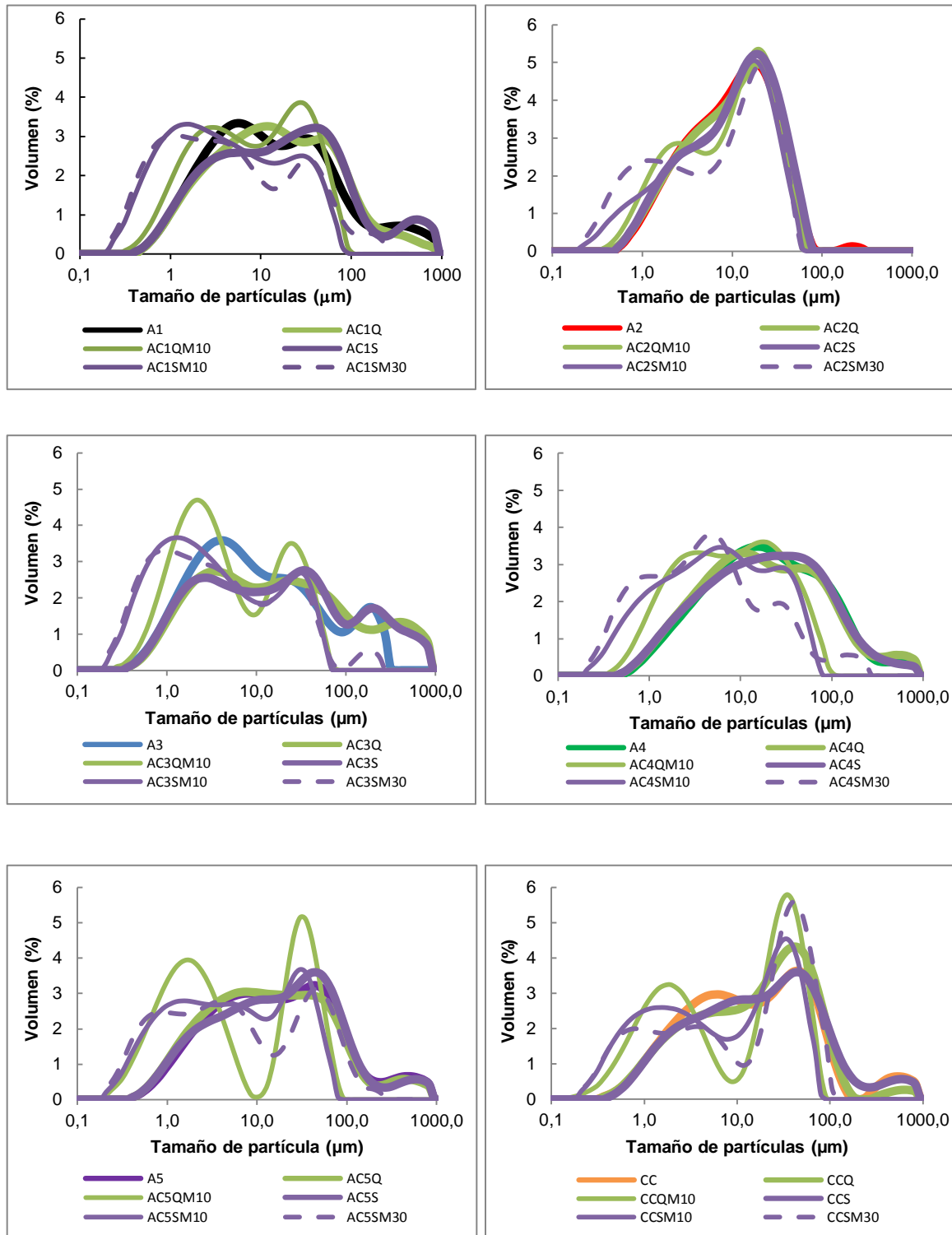
4.1 Efectos del tratamiento mecánico

El tratamiento mecánico consistió en la molienda de las arcillas previamente activadas térmicamente. Los tiempos de molienda fueron definidos a partir del d_{50} que cada una de las arcillas presentó cuando fueron calcinadas a las dos temperaturas definidas. Dado que el d_{50} de las arcillas calcinadas a 550 °C se distribuyó en un rango más fino (11 μm – 19 μm), que el correspondiente a aquellas calcinadas a 650 °C (12 μm – 22 μm); se molieron estas últimas durante 10 y 30 minutos, mientras que las primeras fueron molidas durante 10 minutos.

4.1.1 Características físicas

El efecto de la molienda sobre la distribución de tamaño de partícula para cada una de las arcillas excavadas calcinadas, se presenta en la **Figura 4-1**.

Figura 4-1: Distribución de partícula en arcillas crudas, calcinadas y molidas



La distribución bimodal inicial de la arcilla AC1Q después de 10 minutos de molienda, se desplaza hacia la izquierda (AC1QM10) reduciendo los máximos de 11 μm y 45 μm a 2,5 y 23 μm respectivamente, con lo cual se reduce también el d_{10} y d_{90} ; debido a la fractura repetida de las partículas más gruesas [121]. Por su parte la distribución trimodal de la AC1S, se desplaza con la molienda a 10 minutos (AC1SM10) y 30 minutos (AC1SM030); cambiando a una distribución bimodal con valores máximos de 1,3 y 26 μm , debido al aumento del volumen de partículas con menor diámetro.

La distribución bimodal de la arcilla AC2Q se reduce con la molienda (AC2QM10) y se define un rango mínimo entre 0,4 – 4,4 μm y un máximo entre 4,4 – 70 μm . Por su parte, el desplazamiento de distribución de las arcillas molidas AC2SM10 y AC2SM30, muestra una reducción del límite inferior a 0,2 μm .

La molienda durante 10 minutos genera un cambio de distribución trimodal de la arcilla AC3Q a bimodal con máximos de 2,5 y 26 μm , debido también a la fractura de las partículas más gruesas. La molienda de la AC3S durante 10 minutos también genera un cambio de la distribución a bimodal, mientras que la molienda durante 30 minutos (AC3SM30) mantiene la distribución inicial pero con un aumento del volumen de partículas correspondientes al primer rango y una reducción del correspondiente al rango más grueso, reduciendo tanto d_{50} como d_{90} por la fractura repetida de las partículas más gruesas.

La arcilla AC4Q mantiene una distribución bimodal después de la molienda (AC4QM10), pero con una reducción del rango más fino a 0,3 – 7,6 μm . La molienda durante 10 minutos de la arcilla calcinada a 650 °C (AC4SM10) genera una reducción del límite inferior a 0,2 μm ; mientras que la molienda durante 30 minutos (AC4SM30) genera un cambio de distribución a trimodal, con tamaños de partícula entre 0,2 y 275 μm ; porque la molienda prolongada puede causar una aglomeración gradual de las partículas [122]

La distribución trimodal de la arcilla AC5Q cambia a bimodal por efecto de la molienda durante 10 minutos (AC5QM10), con rangos entre 0,3 – 10 μm y 10 - 100 μm ; de la misma forma que cambia para la calcinada a 650 °C molida durante 10 minutos (AC5SM10) con rangos entre 0,2 – 13 μm y 13 – 90 μm .

Por último, la distribución trimodal del caolín comercial calcinado a 550 °C(CCQ) y 650 °C (CCS), cambia a bimodal con la molienda tanto a 10 como a 30 minutos, con rangos entre 0,2 – 11 μm y 11 – 120 μm .

En cuanto al efecto inicial de la molienda, sobre las propiedades físicas de las arcillas calcinadas a 550 °C molidas durante 10 minutos (AC_iQM10), de las calcinadas a 650 °C molidas durante 10 minutos (AC_iSM10) y de las calcinadas a 650 °C molidas durante 30 minutos (AC_iSM30), se presenta en la **Tabla 4-1**.

Las arcillas calcinadas a 550 °C y molidas durante 10 minutos presentan un d_{10} que se distribuye en un rango entre 0,9 – 1,4 μm , siendo el más elevado de todos. Este se reduce a un rango entre 0,6 – 1,1 μm , cuando las arcillas calcinadas a 650 °C fueron molidas durante el mismo tiempo; debido a que la mayor cantidad de fase amorfa presente, por su fragilidad resulta más susceptible a ser molida.

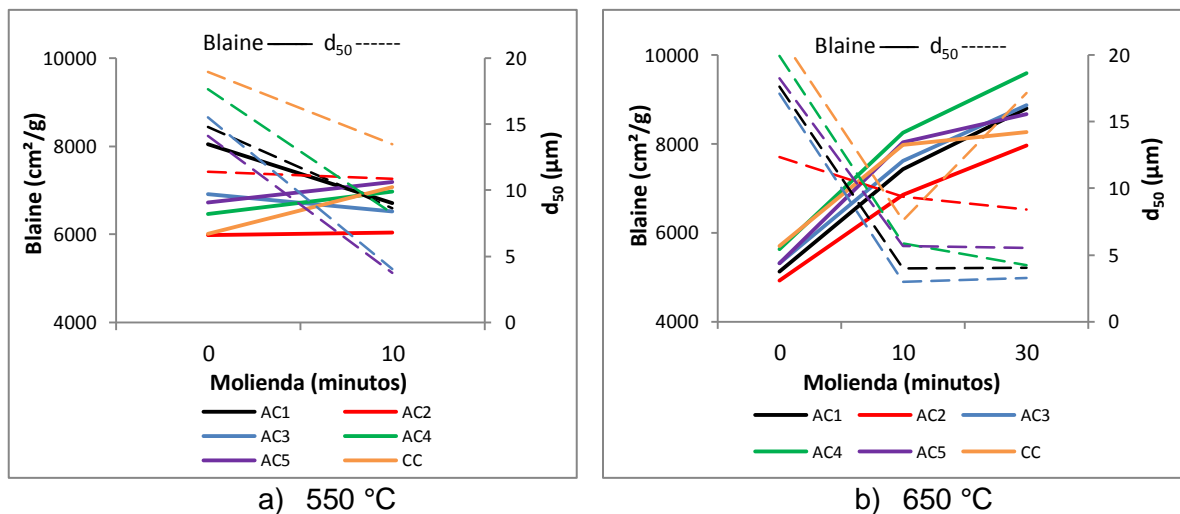
Tabla 4-1: Propiedades físicas de arcillas calcinadas y molidas

Arcilla	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Blaine (cm^2/g)
AC1QM10	1,4	8,6	45,1	6711
AC2QM10	1,5	10,9	34,4	6040
AC3QM10	1,1	4,0	34,5	6516
AC4QM10	1,4	8,3	42,7	6974
AC5QM10	0,8	3,7	46,8	7192
CCQM10	0,9	13,5	52,2	7071
AC1SM10	0,7	4,0	35,6	7432
AC2SM10	1,1	9,4	31,5	6862
AC3SM10	0,6	3,0	32,5	7616
AC4SM10	0,8	5,9	35,7	8260
AC5SM10	0,7	5,6	40,5	8035
CCSM10	0,7	7,6	46,8	7979
AC1SM30	0,6	4,0	49,5	8808
AC2SM30	0,7	8,4	32,5	7970
AC3SM30	0,5	3,2	35,7	8869
AC4SM30	0,6	4,2	36,3	9600
AC5SM30	0,6	5,5	68,2	8674
CCSM30	0,7	17,2	64,2	8269

Por su parte, el rango más elevado para el d_{50} y d_{90} se distribuye entre 3,2 – 17,2 μm y 32,5 – 68,2 μm respectivamente, y corresponde a las arcillas que fueron calcinadas a 650 $^{\circ}\text{C}$ y molidas durante 30 minutos; de tal forma que la molienda prolongada puede generar una aglomeración de las partículas asociada a un aumento de su tamaño [121]. Así mismo, el aumento de la temperatura de calcinación y del tiempo de molienda, generan un incremento en la superficie Blaine hasta alcanzar un rango máximo entre 7970 – 9600 m^2/g .

En la **Figura 4-2(a-b)**, es claro el efecto de la molienda sobre el diámetro promedio de partícula (d_{50}) y la superficie específica Blaine de las arcillas AC1 – AC5 y el caolín comercial. La molienda durante 10 minutos de las arcillas calcinadas a 550 $^{\circ}\text{C}$ reduce el d_{50} , debido a la ruptura de las partículas más gruesas [121], con un leve incremento de la superficie Blaine. De igual forma, en las arcillas calcinadas a 650 $^{\circ}\text{C}$ el tamaño de partícula se reduce significativamente con el tiempo de molienda, en este caso aumentando la superficie Blaine, dada la mayor cantidad de fase amorfa presente, que resulta más frágil y susceptible de moler.

Figura 4-2: Efecto de la molienda sobre la superficie Blaine y d_{50}



El rango entre 15 – 19 μm del d_{50} de las arcillas calcinadas a 550 $^{\circ}\text{C}$, se reduce a un rango entre 4 – 13,5 μm después de una molienda de 10 minutos, mientras que después de este mismo tiempo, el rango del d_{50} de las calcinadas a 650 $^{\circ}\text{C}$ pasa de 17 - 20 μm a estar entre 3 - 8 μm . La molienda durante 30 minutos de las arcillas calcinadas a 650 $^{\circ}\text{C}$

genera una leve reducción del tamaño de partícula, pero un incremento significativo de la superficie Blaine, nuevamente debido a la fragilidad de la mayor cantidad de fase amorfa presente.

De esta manera, el efecto de la molienda sobre el diámetro promedio de partícula se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla calcinada y el caolín comercial. La temperatura de calcinación con dos niveles 550 °C y 650 °C, y la molienda que incluyó los niveles sin moler, 10 y 30 minutos; fueron los factores evaluados. En la **Tabla 4-2** se presenta la evaluación estadística para el d_{50} .

Tabla 4-2: Análisis de varianza para el d_{50} de arcillas calcinadas-molidas.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr ($>F$)	Significancia
d_{50}	Muestra	5	175,7	35,1	4,042	0,010	Si
	Molienda	2	676,7	338,3	38,914	1,3e-07	Si
	Temperatura	1	0,03	0,03	0,003	0,957	No
	Mol:Temper	1	32,3	32,3	3,717	0,06	No
	Residuales	20	173,89	8,7			

Los resultados muestran que la molienda afecta significativamente el diámetro promedio de partícula a un nivel de confianza del 99%, dado que el valor-P resultó menor a 0,01. La doble interacción molienda-temperatura de calcinación también muestra un efecto significativo a un nivel de confianza del 90% por que el valor-P fue menor que 0,1.

La prueba adicional de Duncan utilizada para reconocer la diferencia entre los tiempos de molienda, muestra que el d_{50} de las arcillas calcinadas molidas es significativamente menor que el correspondiente a las calcinadas sin moler, y que no existe diferencia significativa entre el d_{50} de las calcinadas molidas durante 10 minutos con el de las calcinadas molidas durante 30 minutos (**Tabla 4-3**).

Tabla 4-3: Prueba de Duncan para d_{50} de arcillas calcinadas-molidas.

Temperatura (°C)	Media	Grupos	Molienda (minutos)	Media
650	11,8	b	30	6,65
550	10,1	b	10	7,04
		a	0	16,6

En conclusión, el tratamiento mecánico durante 10 minutos cambia significativamente las características físicas de las arcillas calcinadas, debido a la fractura repetida de las partículas; generando cambios en su distribución de tamaño y un aumento del volumen de partículas con menor diámetro. Así mismo reduce el volumen de la fracción más gruesa ($>100 \mu\text{m}$), compuesto en su mayoría por un cuarzo más duro y metacaolín más blando. La superficie específica Blaine también se incrementa con ambos periodos de molienda para las arcillas calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y es más evidente para las arcillas calcinadas a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, porque el efecto de la aglomeración de partículas se revierte con la molienda [123] y su mayor cantidad de fase amorfa es frágil y más susceptible a ser molida. La molienda por 30 minutos presenta los mismos efectos descritos para el tratamiento por 10 minutos pero más pronunciados, aunque estadísticamente no existe diferencia significativa entre ellos.

4.2 Actividad puzolánica

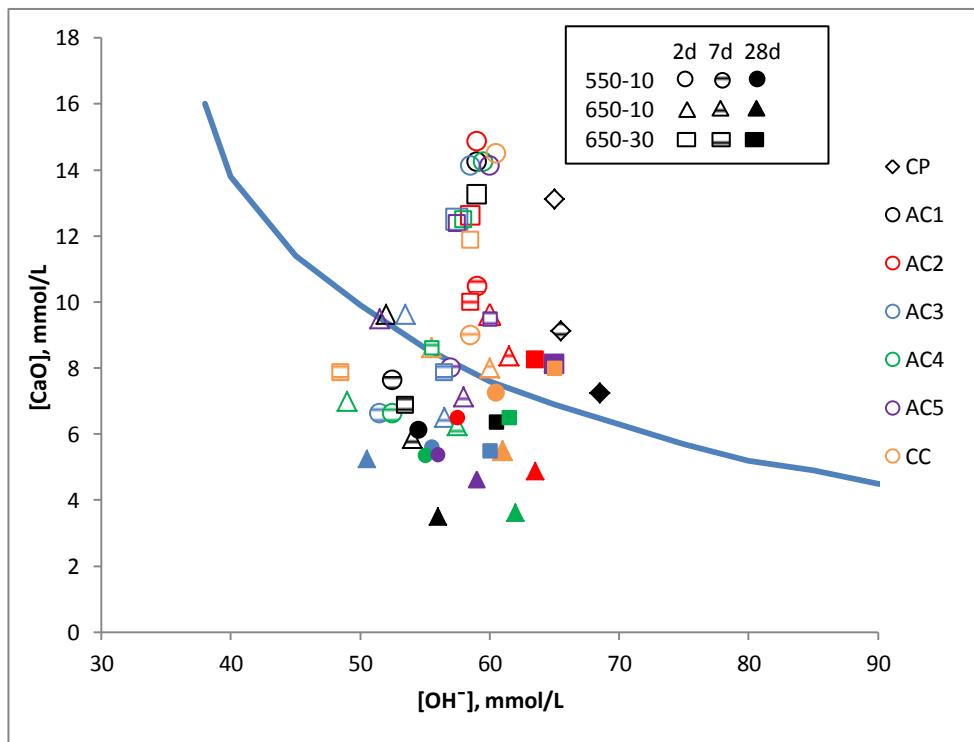
4.2.1 Ensayo de Frattini

Mediante el ensayo de Frattini se evaluó la actividad puzolánica en mezclas de cemento Portland B (80%) – arcilla calcinada-molida (20%), a 2, 7 y 28 días. Los ensayos se llevaron a cabo, de acuerdo con la norma EN 196-5. En la **Figura 4-3** se muestran los resultados para cada una de las mezclas y como referencia el CP sin adiciones.

Los valores obtenidos de $[\text{Ca}^{2+}]$ y $[\text{OH}^-]$ para las arcillas calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sometidas a molienda durante 10 minutos, se encuentran por encima de la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio y por tanto no presentan actividad puzolánica durante los primeros 2 días. Por su parte, los resultados a 7 días muestran actividad puzolánica dado que se

ubican en la región no saturada, excepto para la arcilla AC2 y el caolín comercial; que presentan los mayores d_{50} y los menores contenidos de caolinita.

Figura 4-3: Ensayo de Frattini para pastas de cemento – arcillas molidas.



Después de 28 días aumenta la cantidad de $Ca(OH)_2$ debido a la hidratación del CP, sin embargo al reaccionar con el MK, disminuyen las concentraciones de OH^- y CaO como muestra de que todas las arcillas presentan actividad puzolánica, destacándose entre ellas la de mayor contenido de caolinita (AC4).

También, a 2 días de reacción la arcilla AC4 calcinada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y molida durante 10 minutos, se considera puzolánica por cuanto se ubica bajo la isoterma de solubilidad, mientras que en una zona cercana a la curva de saturación se localizan las demás arcillas; por tanto el metacaolín de estas se encuentra en menor medida que el necesario para reaccionar con el $Ca(OH)_2$ generado por la hidratación del CP. Después de 7 días de reacción, todas las arcillas calcinadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y molidas durante 10 minutos, se consideran puzolánicas (excepto la arcilla AC2 y el caolín comercial), donde la mayor reactividad corresponde a la AC1.

La reducción en la concentración de iones de Ca^{2+} de todas las arcillas molidas durante 10 minutos y que fueron calcinadas a 650 °C es más significativa a 28 días que la reducción presentada a los 7 días; su ubicación en la región no saturada bajo la isoterma, permite considerarlas puzolánicas, entre las que se destaca la AC1.

En cuanto a las mezclas CP – arcilla calcinada a 650 °C y molida 30 minutos, en la **Figura 4-3** se observa que a los dos días ninguna de las mezclas presenta actividad puzolánica; mientras que a partir de 7 días las arcillas calcinadas que no resultan reactivas son AC2, AC3 y AC5 y quienes también presentan los mayores d_{50} . Después de 28 días, se ubican bajo la isoterma de solubilidad AC3, AC1 y AC4 en orden de reactividad, cuyos contenidos de caolinita también son los más elevados. Se destaca el hecho de que a diferencia de los demás tratamientos, aún pasados 28 días no muestran reactividad las arcillas AC2 y AC5 y el caolín comercial, cuyos contenidos de caolinita son los más bajos.

Con base en los resultados del test de Frattini de la **Figura 4-3** y a partir de las Ecuaciones 3.5 y 3.6 derivadas del procedimiento desarrollado por Donatello et al [33] y Özen et al [118], se ordenan las arcillas en la **Tabla 4-4** respecto a su orden decreciente de reactividad.

Tabla 4-4: Orden de actividad puzolánica de arcillas molidas, según Frattini

Edad		2 días	7 días		7 días	28 días		28 días
Temperatura (°C) – (tiempo molienda)		650-10	550-10	650-10	650-30	550-10	650-10	650-30
Muestra - Orden decreciente de reactividad	1	AC4	AC3	AC1	AC1	AC4	AC1	AC3
	2	-	AC4	AC4	CC	AC5	AC4	AC1
	3	-	AC1	AC3	AC3	AC3	AC3	AC4
	4	-	AC5	AC5	-	AC1	AC5	-
	5	-	-	-	-	AC2	AC2	-
	6	-	-	-	-	CC	CC	-

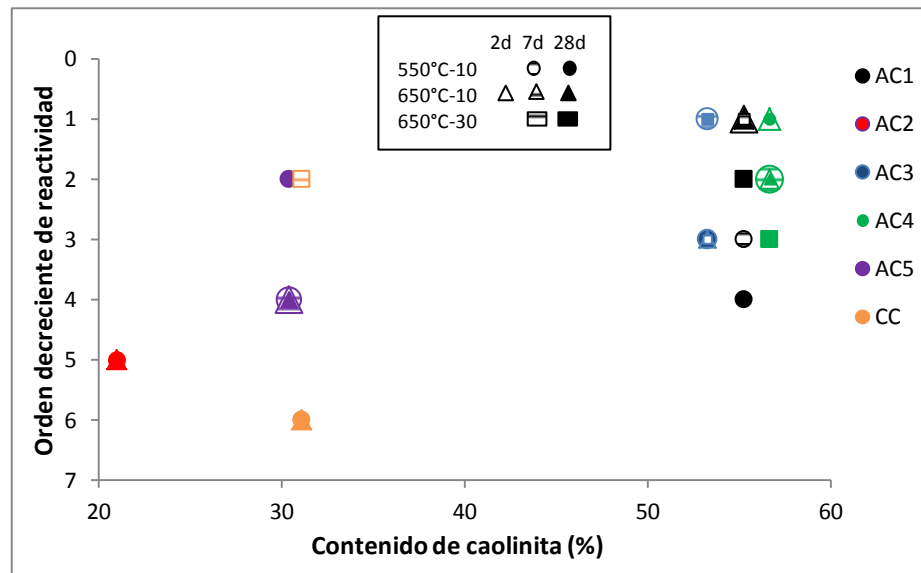
La muestra AC1 calcinada a 650 °C y molida 10 minutos es la más reactiva a 7 y 28 días, cuando se muele 30 minutos es la más reactiva a 7 días; esta tendencia no se mantiene cuando se calcina a 550 °C. La mayor reactividad puede relacionarse con su contenido de caolinita y un d_{50} menor alcanzado con la molienda. La arcilla AC2 muestra actividad puzolánica solamente a 28 días cuando se muele 10 minutos después de ser calcinada a

ambas temperaturas; comportamiento relacionado también con su bajo contenido de caolinita y superficie específica Blaine.

El tercer orden de reactividad a 7 y 28 días corresponde a la AC3, cuando se calcina a ambas temperaturas y se muele durante 10 minutos, mientras el hecho de ser la más reactiva a 7 días calcinada a 550 °C y a 28 días cuando se calcina a 650 °C con una molienda de 30 minutos; se relaciona con su contenido de caolinita y los menores d_{50} y d_{90} .

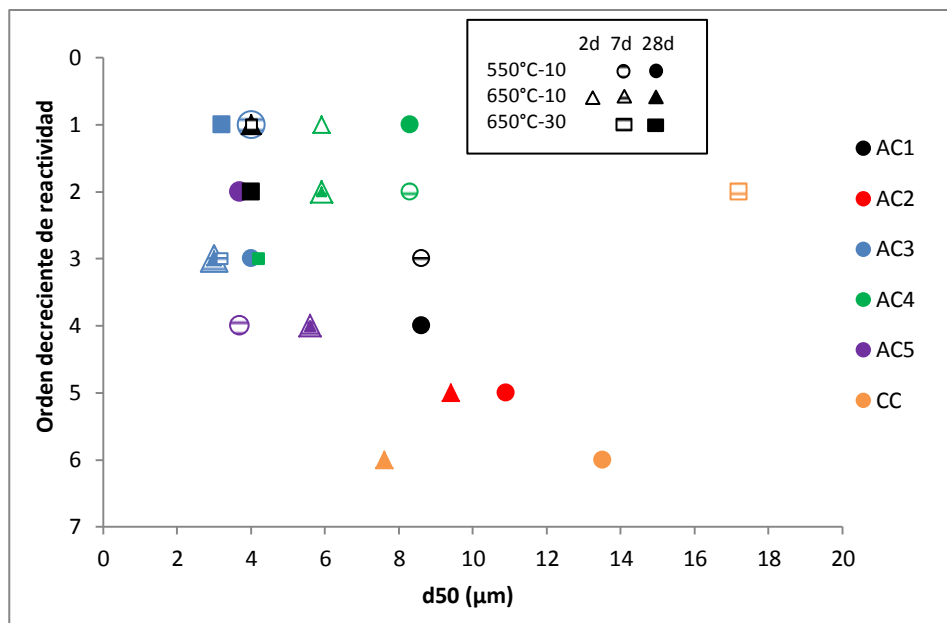
La reactividad de la arcilla AC4 puede asociarse con el más alto contenido de caolinita y superficie Blaine, dado que calcinada a 650 °C y molida 10 minutos, es la única que desarrolla actividad puzolánica a 2 días, además de ser la más reactiva a 28 días, cuando se muele 10 minutos después de calcinarse a 550 °C. Por su parte, a pesar de su bajo contenido de caolinita, la arcilla AC5 logra una alta actividad a 28 días cuando se muele 10 minutos después de calcinarse a 550 °C, asociada a su superficie Blaine y grado de orden estructural. El caolín comercial presenta una baja reactividad asociada a su contenido inicial de caolinita y diámetro promedio de partícula.

En ese sentido en la **Figura 4-4**, se relacionan los resultados del test de Frattini a partir del contenido de caolinita inicial y el orden decreciente de reactividad (**Tabla 4-4**). Aunque no se presenta una buena correlación entre estas características; dado que es diferente el grado de reactividad para arcillas con similares porcentajes de caolinita, puede observarse que las reactividades más bajas corresponden a las arcillas con más bajos contenidos de caolinita (AC2, AC5 y CC), mientras que las muestras con mayores contenidos (AC4, AC1 y AC3) presentan las reactividades más altas.

Figura 4-4: Relación entre %K y el orden de reactividad de arcillas molidas

Finalmente, se puede afirmar que dependiendo del contenido de caolinita, la molienda de arcillas activadas térmicamente favorece su actividad puzolánica temprana a 7 días de reacción cuando son calcinadas a 550 °C y a 2 días cuando se calcinan a 650 °C; sin embargo no se mantiene una tendencia constante en el tiempo, dado que con similares contenidos de caolinita pueden obtenerse diferentes grados de reactividad. Este comportamiento asociado al diámetro promedio de partícula de las arcillas calcinadas-molidas, se relaciona en la Figura 4-5.

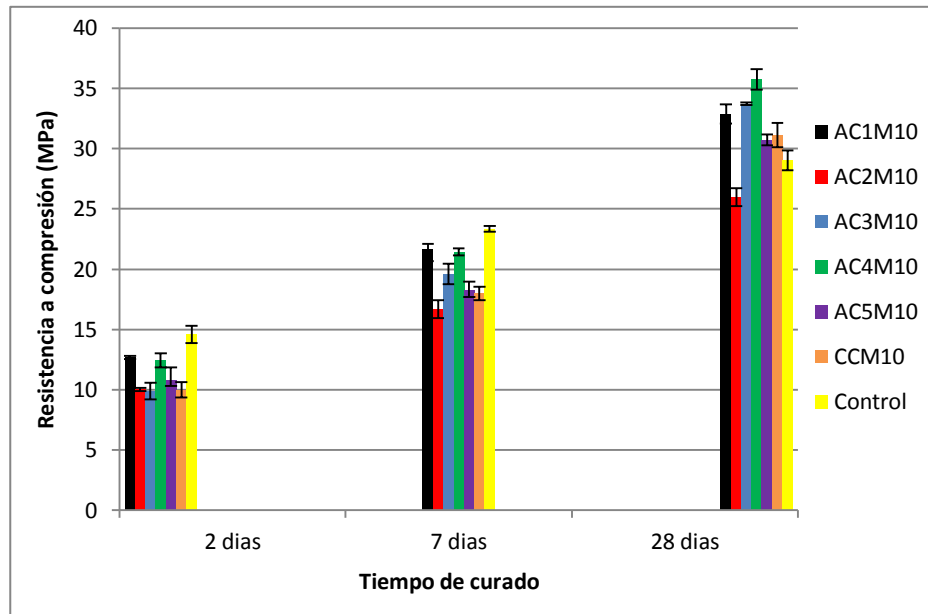
Aunque no se presenta una buena correlación entre estas características; dado que es diferente el grado de reactividad para arcillas con similares d_{50} , puede observarse que las reactividades más bajas corresponden a las arcillas con más altos valores de d_{50} (AC2 y CC), mientras que las muestras con menores d_{50} (AC4, AC1 y AC3) presentan las reactividades más altas. La actividad puzolánica de las arcillas residuales excavadas, calcinadas y molidas debe entonces asociarse también con otras características como el contenido de caolinita, el grado de orden estructural, la fase amorfa reactiva y la superficie específica Blaine.

Figura 4-5: Relación entre d_{50} y reactividad de arcillas molidas

4.2.2 Resistencia a la compresión

Los resultados del test de Frattini permitieron establecer que las arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos, presentan mejor reactividad que los demás tratamientos. De tal forma que se prepararon morteros de cemento tipo B con 20% de reemplazo en peso por arcilla molida y previamente calcinada (AC1 – AC5) a 650 °C, para evaluar la resistencia a la compresión a 2, 7 y 28 días, obteniendo el valor medio con una desviación estándar (D.E) menor al 10%, para finalmente calcular el índice de actividad resistente (IAR).

En la **Figura 4-6** y la **Tabla 4-5** se presentan los resultados de los ensayos para las arcillas excavadas calcinadas y molidas para las diferentes edades de curado, así como la relación a/c correspondiente. Dada la mayor superficie específica de las arcillas calcinadas y molidas, se observa que cuando sustituyen el CP en los morteros, generan un aumento en la demanda de agua [111,123].

Figura 4-6: RC de morteros tipo B con arcillas calcinadas y molidas.

Todos los morteros mezclados con arcillas calcinadas a 650 °C molidas, muestran una resistencia a la compresión menor que el control (C) a 2 días de curado debido al efecto dilución que se manifiesta por la sustitución del cemento. Después de 7 días, aunque sigue siendo menor que el control, la resistencia de todos los morteros se ha incrementado; debido a que los granos finos de la arcilla calcinada y molida permiten la densificación de la microestructura del cemento debido a un mejor empaquetamiento, mayores sitios de nucleación y una aceleración de la hidratación del cemento con una tasa de reacción puzolánica más rápida [124]. Los morteros con las arcillas AC1SM10, AC3SM10 y AC4SM10 (con mayores contenidos de caolinita y menores d_{50}) superan la resistencia del mortero control a los 28 días; ya que a esta edad la reacción puzolánica por la cual se forma la fase C-S-H y otros productos de hidratación, contribuye al mejoramiento de la resistencia [46]. Para todas las edades, la menor resistencia a la compresión de las arcillas calcinadas y molidas fue desarrollada por los morteros con la arcilla AC2 (procedente de la arcilla A2 con el menor contenido de caolinita).

Tabla 4-5: Resistencia a compresión de morteros con arcillas molidas

Edad (días)	C	AC1M10	AC2M10	AC3M10	AC4M10	AC5M10	CCM10
2	14,6	12,7	10,0	9,9	12,4	10,8	10,0
D.E (+/-)	0,73	0,14	0,28	0,70	0,58	0,51	0,66
IAR		0,87	0,68	0,68	0,85	0,74	0,68
7	23,3	21,6	16,6	19,6	21,4	18,3	18,0
D.E (+/-)	0,23	0,47	0,74	0,85	0,29	0,64	0,58
IAR		0,93	0,71	0,84	0,92	0,78	0,77
28	29,0	32,9	26,0	33,7	35,7	30,7	31,1
D.E (+/-)	0,81	0,80	0,76	0,09	0,85	0,44	0,47
IAR		1,13	0,89	1,16	1,23	1,06	1,07
Flujo (%)	60	54	55	55	60	61	73
a/c	0,48	0,51	0,5	0,52	0,54	0,52	0,52

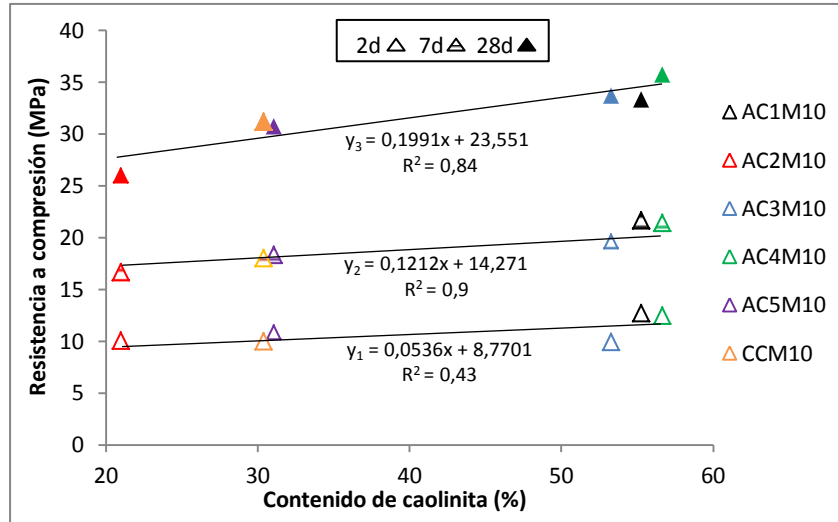
De acuerdo con los resultados a 2 días, las mayores resistencias corresponden a los morteros mezclados con las arcillas AC1M10 y AC4M10, que con un IAR mayor que 0,75 se consideran puzolánicas; mientras que las arcillas con diferente contenido de caolinita AC2M10, AC3M10 y el CCM10, presentan la misma resistencia pero a temprana edad se consideran como un material inerte, dado que su IAR es inferior a 0,75 [125].

Teniendo en cuenta la resistencia alcanzada a 7 días por los morteros mezclados con las arcillas calcinadas y molidas, todas pueden considerarse puzolánicas excepto la AC2M10. Esta vez las arcillas AC1M10 y AC4M10 con los contenidos más altos de caolinita, muestran resultados semejantes y además corresponden a las actividades más altas. Después de 28 días de curado todos los morteros mezclados presentan IAR mayores que 1, excepto cuando se mezclan con AC2M10; las mezclas con AC4M10, AC3M10 y AC1M10, presentan en su orden las resistencias a compresión más altas que el mortero control. Las arcillas con menores contenidos de caolinita AC5M10, CCM10 y AC2M10 y los más altos diámetros de partícula, pueden ser consideradas puzolánicas a pesar de su menor actividad respecto al control.

En la **Figura 4-7** se observa la relación entre el contenido de caolinita y la resistencia a la compresión de morteros mezclados con las arcillas calcinadas y molidas; existe una relación directa para cada edad, aunque se encuentran mejores correlaciones a 7 y 28 días. Las pendientes de las curvas estimadas muestran que los incrementos de la

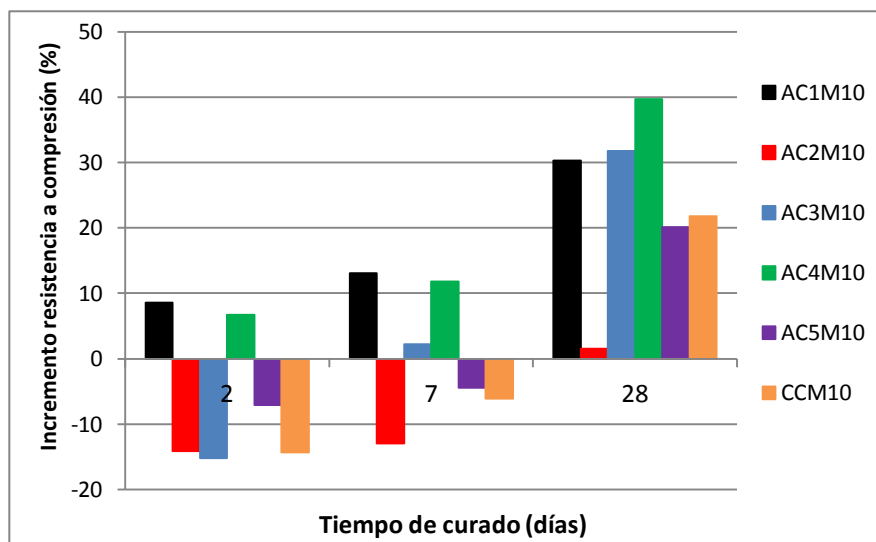
resistencia a la compresión están directamente relacionados con el aumento en el contenido de caolinita, y que la influencia de este se hace más pronunciada y se ajusta mejor con la edad; sin embargo el comportamiento de la actividad puzolánica podría explicarse mejor incluyendo en la modelación estadística, otras variables además del contenido de caolinita.

Figura 4-7: Relación entre %K y RC de morteros con arcillas molidas



El incremento porcentual de la resistencia a la compresión en los morteros mezclados respecto al mortero control, se calcula según la Ecuación 3.5. En la **Figura 4-8**, a 2 días se observan incrementos de resistencia por debajo del 10% para los morteros sustituidos con las arcillas AC1M10 Y AC4M10; cuyo comportamiento se atribuye al efecto filler por el cual sitios de nucleación heterogénea activa provistos por las partículas más finas de metacaolín, aceleran la hidratación del CP [46] .

Por otra parte, el efecto dilución equivalente al aumento de la relación agua cemento, se manifiesta a edades tempranas en los morteros sustituidos con las demás arcillas calcinadas y molidas; generando una reducción de la resistencia en una proporción aproximada al grado de sustitución. Después de 7 días, la resistencia de los morteros sustituidos con las arcillas AC1M10 y AC4M10, presentan incrementos en la resistencia esta vez por encima del 10%; mientras que el mortero sustituido con AC3M10 alcanza un incremento del 2,2 %. En los demás morteros se obtienen reducciones de la resistencia pero en una proporción menor al grado de sustitución.

Figura 4-8: Incremento de RC en morteros con arcillas molidas

Los morteros sustituidos con las arcillas de más alto contenido de caolinita (AC1M10, AC3M10 y AC4M10) muestran un incremento en la resistencia a 28 días alrededor del 30% y 40% respectivamente; mientras que los sustituidos con AC5M10 y CCM10, de menor contenido de caolinita, logran incrementos alrededor del 20%. El menor incremento obtenido corresponde al mortero sustituido con AC2M10, la arcilla de menor contenido de caolinita. Las arcillas AC1 y AC4 calcinadas a 650 °C se consideran puzolánicas a partir de 2 días como consecuencia de la molienda durante 10 minutos.

En la **Tabla 4-6** se ordenan las arcillas en forma decreciente de actividad puzolánica, de acuerdo con los resultados del ensayo de resistencia a compresión.

Tabla 4-6: Orden decreciente de reactividad de arcillas molidas según RC

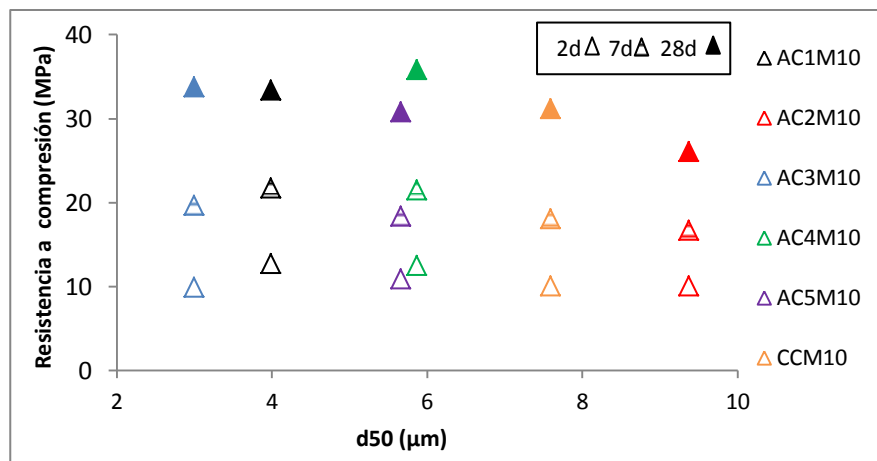
Edad		2 días	7 días	28 días
Muestra - Orden decreciente de reactividad	1	AC1M10	AC1M10	AC4M10
	2	AC4M10	AC4M10	AC3M10
	3	AC5M10	AC3M10	AC1M10
	4	CCM10	AC5M10	CCM10
	5	AC3M10	CCM10	AC5M10
	6	AC2M10	AC2M10	AC2M10

La mayor reactividad de la arcilla AC1M10 a 2 y 7 días puede relacionarse con su contenido de caolinita (Tabla 3-4) y menor diámetro promedio de partícula (**Figura 4-2**); esta actividad temprana se debe a la rápida reacción del MK con el hidróxido de calcio liberado. La arcilla AC2M10 es la menos reactiva para todas las edades, relacionado también con su bajo contenido de caolinita y elevado d_{50} ; mientras que la AC3M10 muestra actividad tardía al pasar de ser la quinta a ser la segunda después de 28 días, asociado este comportamiento también a su menor d_{50} y mayor contenido de caolinita. El comportamiento de la AC4 resulta coherente con su mayor porcentaje de caolinita, dado que es la segunda en reactividad a 2 y 7 días, pero la primera después de 28 días.

El comportamiento de la arcilla AC5M10 corresponde a una actividad temprana dado que pasa de ser la tercera a la quinta después de 28 días, y puede asociarse a la superficie específica Blaine después de la molienda y al bajo contenido de caolinita. De igual forma se obtiene un mejoramiento en la reactividad respecto a la arcilla AC5, aunque no tan destacado como en el caso de la AC1. Finalmente, la reactividad del CCM10 puede asociarse a su contenido inicial de caolinita y elevado d_{50} después de la molienda.

En ese sentido en la **Figura 4-9**, se relaciona el diámetro promedio de partícula con la resistencia a la compresión.

Figura 4-9: Relación entre d_{50} y RC de morteros con arcillas molidas



Aunque las correlaciones obtenidas no son buenas, puede observarse una relación inversa entre el d_{50} de las arcillas después de la molienda y la resistencia a la compresión

obtenida por los morteros cuando estas se utilizan como reemplazo. Dicha relación se hace más evidente con la edad, a menor d_{50} mayor resistencia a la compresión.

Finalmente, en la **Tabla 4-7** se resumen los resultados para cada ensayo de reactividad. Aunque no son directamente comparables, por cuanto el ensayo de resistencia a compresión fue desarrollado en condiciones estándar a 20°C y el de Frattini a 40 °C, y la relación agua/sólido fue diferente (5 para Frattini y 0,5 – 0,54 para resistencia a compresión); si pueden compararse las respectivas tendencias.

Tabla 4-7: Resultados por ensayo para arcillas calcinadas y molidas

Ensayo	Frattini			Resistencia a compresión		
	2 días	7 días	28 días	2 días	7 días	28 días
Muestra - Orden decreciente de reactividad	AC4M10	AC1M10	AC1M10	AC1M10	AC1M10	AC4M10
	-	AC4M10	AC4M10	AC4M10	AC4M10	AC3M10
	-	AC3M10	AC3M10	AC5M10	AC3M10	AC1M10
	-	AC5M10	AC5M10	CCM10	AC5M10	CCM10
	-	-	AC2M10	AC3M10	CCM10	AC5M10
	-	-	CCM10	AC2M10	AC2M10	AC2M10

En el caso del test de Frattini, a la edad de 2 días se considera que solamente la arcilla AC4M10 desarrolla actividad puzolánica; pero la mayor resistencia a compresión a esta edad fue alcanzada por AC1M10. Si bien la arcilla A4 tiene el mayor contenido de caolinita que corresponde con su actividad evaluada por Frattini a 2 días, también presenta un d_{50} y d_{90} mayor al de la arcilla A1; lo cual podría explicar el hecho de que esta resulte más reactiva a compresión. De igual manera, a edades tempranas debe tenerse en cuenta que la resistencia a la compresión, es afectada además del efecto puzolánico por el efecto filler [46], pero su influencia no se ve reflejada en el ensayo de Frattini.

Confirmando los resultados encontrados por otros autores [19], a los 7 días ambos ensayos establecen el mismo orden de actividad puzolánica; la más reactiva es la arcilla AC1M10 mientras que la arcilla AC2M10 presenta la menor reactividad y tal comportamiento se asocia con su contenido de caolinita y tamaño de partícula. El orden de reactividad a 28 días es diferente para los dos ensayos, sin embargo puede determinarse que las arcillas más reactivas son aquellas con mayores contenidos de

caolinita y menores tamaños de partícula (d_{50} y d_{90}), mientras que las menos reactivas presentan contenidos de caolinita más bajos; esta tendencia que no fue claramente establecida con la aplicación del tratamiento térmico, si puede serlo cuando se lleva a cabo la molienda complementaria.

Las características del test de Frattini pueden explicar las diferencias que se presentan en el ranking de reactividad a 28 días; autores como Snellings et al [37] afirman que los resultados obtenidos al evaluar solamente la solución saturada respecto al hidróxido de calcio, no pueden ser apropiadamente traducidos en un indicador cuantitativo de la resistencia a la compresión. Sin embargo, otros autores como Tironi et al [19], encuentran una buena correspondencia entre los resultados de ambos ensayos.

En conclusión, en morteros sustituidos con arcillas calcinadas y molidas posteriormente; se acelera la hidratación del cemento con una elevada tasa de actividad puzolánica cuando se utilizan arcillas excavadas con un contenido medio de caolinita. Para activar este tipo de arcillas, el tratamiento adecuado corresponde a la calcinación a 650 °C, complementada con molienda mecánica.

4.2.3 Análisis mineralógico de pastas de cemento

En las pastas de cemento tipo B sustituido en un 20% con arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos (AC1M10 - AC5M10), mediante DRX se determinó la formación de las diferentes fases minerales a 2, 7 y 28 días de hidratación, con la misma relación a/c que se estableció para los ensayos de resistencia a compresión (**Tabla 4-5**)

En la Figura 4-10 se presentan los difractogramas correspondientes a las pastas de cemento sin sustitución (CP) y a las pastas mezcladas, para las tres edades. La ettringita (Et), producto de la reacción entre el aluminato tricálcico (C_3A) hidratado y el yeso utilizado como regulador de fraguado, se manifiesta a los 2 días en el caso del CP. También se observa la reflexión de baja intensidad correspondiente al monocarboaluminatocálcico (MC) como producto de la reacción del filler calcáreo (CC) presente en el CP, con la alúmina; además de las correspondientes al hidróxido de calcio (CH) a 18° en 2θ y entre 33° y 34° en 2θ , producto de la hidratación del CP.

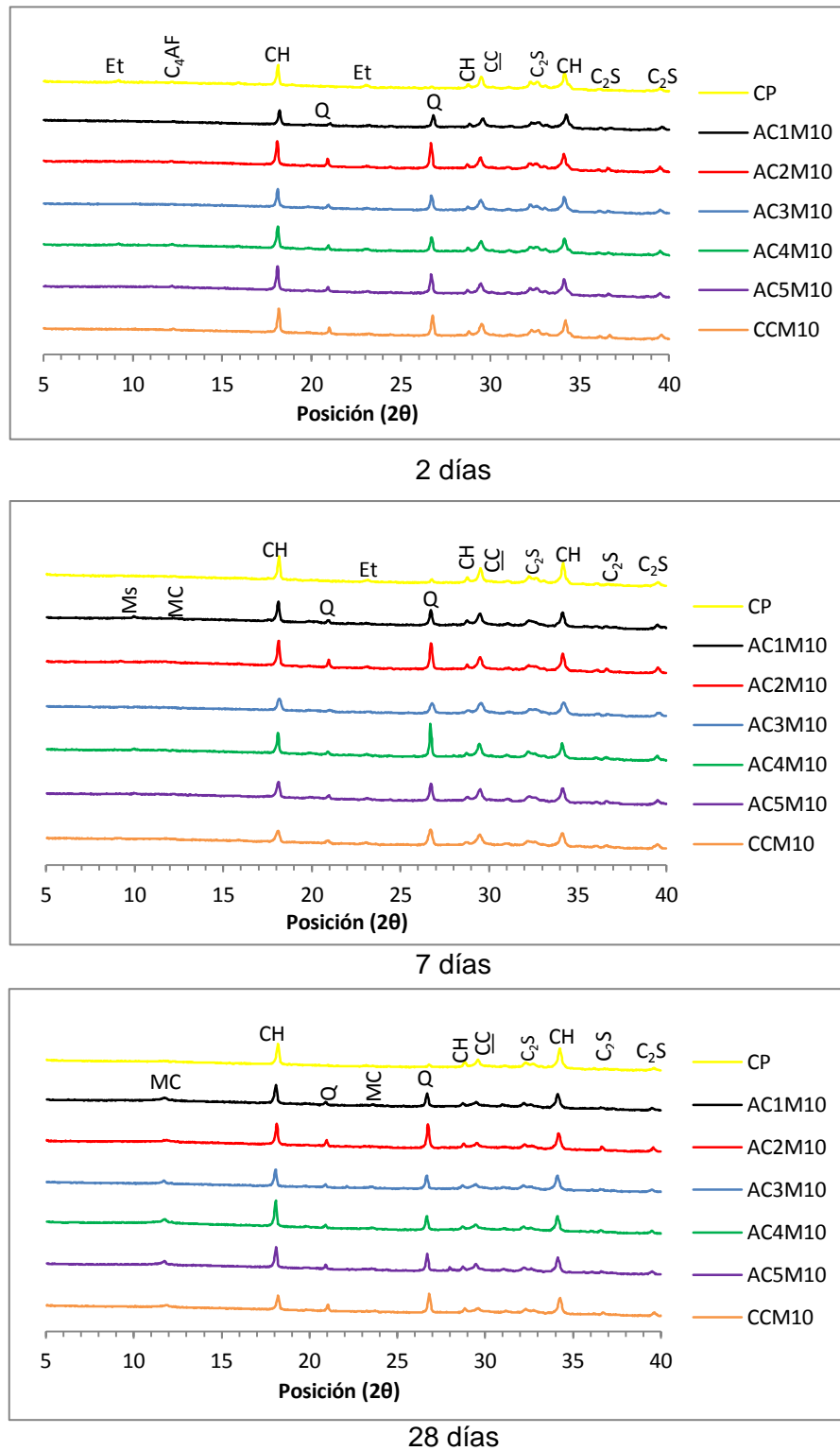
Las reflexiones correspondientes a la ettringita y a la fase anhidra C_3S , se hacen menos intensas con el avance de la hidratación, aunque la fase anhidra C_2S prevalece por su

menor velocidad de reacción. Igualmente, se identifica la fase anhidra C_4AF y dada la baja cristalinidad de la fase C-S-H, no fue posible identificarla mediante DRX [114].

En la pasta con la arcilla AC1M10, se identifican las reflexiones correspondientes al cuarzo (Q) presente en la arcilla calcinada - molida y al CH, cuya intensidad reducida levemente con la edad, muestra una lenta reacción puzolánica. Se identifican la fase ettringita ($C_6AS_3H_{32}$) y la fase C_4ASH_{12} monosulfoaluminatocálcico (Ms), con una relación Al/SO_4^{-2} menor. En AC1M10, la mayor reactividad de la alúmina presente da lugar a su participación en las reacciones puzolánicas, disminuyendo la cantidad disponible para formar otras fases. A partir de 7 días se identifica el hemicarboaluminatocálcico (Hc), producto de la reacción puzolánica con el filler calcáreo, y que se estabiliza formando la fase MC; mucho más intensa a los 28 días.

En la pasta CP-AC2M10, los picos correspondientes al cuarzo (Q) y al CH parecen más intensos respecto a los de la arcilla AC1M10, y una elevada cantidad de CH a su vez favorece la formación de C_4AH_{13} , que por su baja cristalinidad no resulta identificable [76]. Después de 28 días, al igual que en CP-AC1M10, se identifica la presencia de MC.

En la pasta con AC3M10, respecto al CP y a las demás mezclas, la intensidad de la reflexión correspondiente al Hc resulta menos intensa para cada edad; producto de su estabilización en MC. La mayor intensidad de esta fase corresponde a la pasta AC4M10 a 28 días. Por su parte en las pastas con AC5M10 y CCM10, los picos correspondientes al CH parecen ser más intensos respecto a AC1M10, AC3M10 y AC4M10; favoreciendo la formación de C_4AH_{13} , en lugar de la strätlingita (C_2ASH_8).

Figura 4-10: Difractogramas para pastas hidratadas

En conclusión, la ettringita como producto de la hidratación del CP no permanece más allá de 2 días, porque resulta insuficiente la cantidad de sulfato respecto al aluminio disponible; también se forma MC debido a la incorporación del carbonato como filler calcáreo y a su mayor estabilidad respecto al Hc. Con la edad, en todas las pastas sustituidas con las arcillas calcinadas y molidas, se identifica una reducción en la intensidad del Hc y un incremento en la correspondiente al MC.

En las pastas con AC1M10 y AC4M10, el aluminio solubilizado disponible es suficiente para iniciar las reacciones puzolánicas y además formar ettringita, dado su mayor contenido de MK [126]. Después de 28 días la presencia de HC, indica que no se consumió totalmente el liberado por la hidratación del cemento, aunque si es posible identificar la reducción de la intensidad de sus reflexiones y las correspondientes a la fase anhidra C_2S debido al avance de la lenta reacción puzolánica, que contribuye al aumento de la resistencia a la compresión principalmente en los morteros con AC1M10, AC3M10 y AC4M10.

4.3 Modelo estadístico

4.3.1 Resistencia a la compresión

Con base en el modelo que permitió definir la resistencia a la compresión (RC) de las arcillas calcinadas y con los resultados experimentales obtenidos, se propusieron diferentes modelos para encontrar y cuantificar la mejor relación entre la resistencia a la compresión de los morteros de cemento tipo B sustituidos con arcillas excavadas calcinadas y molidas a las distintas edades, con la composición mineralógica y las características físicas de las arcillas excavadas, así como con el tratamiento mecánico al que se sometieron.

Se encontró el mejor ajuste para un modelo que relaciona la resistencia a la compresión (RC) con el contenido de caolinita ponderado por el grado de orden/desorden (Kpd), el delta que mide de forma indirecta la formación de fase amorfa (Δ_{50}), la superficie Blaine de las arcillas calcinadas-molidas (SE_B) y la edad de curado (E).

$$RC = \beta_0 + \beta_1 Kpd + \beta_2 \Delta_{50} + \beta_3 SE_B + \beta_4 E \quad (4.1)$$

Se pondero el contenido de caolinita con el grado de orden/desorden representado por el índice $FWHM_{001}$, se definió la variable Δ_{50} y se estableció la influencia de la finura; de igual manera que en el modelo de resistencia a compresión de las arcillas calcinadas, pero en este caso se determina el efecto filler y la influencia de una mayor superficie Blaine de las arcillas calcinadas una vez son molidas, sobre la reacción puzolánica.

En la Ecuación 4.1, RC está determinada por las tres variables explicativas y los β_i son los coeficientes del modelo, cuyos valores calculados utilizando el software RStudio por el método de regresión de mínimos cuadrados ordinarios, se presentan en la **Tabla 4-8**.

Tabla 4-8: Análisis de regresión para RC con arcillas excavadas calcinadas-molidas.

Coeficientes	Estimado	Pr (> t)
β_0	4,52	0,706
β_1	0,39	0,046
β_2	0,03	0,878
β_3	0,0004	0,808
β_4	0,73	6,77e-09
Coeficiente de determinación R^2 : 0,93		

Con base en la prueba t y con un nivel de confianza del 95%, puede considerarse que los efectos del contenido de caolinita ponderado por su grado de orden y la edad de curado sobre la resistencia a la compresión de las arcillas calcinadas-molidas, es estadísticamente significativo y diferente de cero; por cuanto el valor P para cada coeficiente es menor que el valor supuesto de 0,05. Por su parte, el ajuste del modelo medido mediante el coeficiente de determinación múltiple R^2 , señala que todas las variables en conjunto explican en un 93% la variación total de la resistencia a la compresión de las arcillas calcinadas-molidas.

De acuerdo con el ANOVA correspondiente (**Tabla 4-9**), el F calculado es mayor que el estadístico $F_{\alpha, k, n-k-1}$, con $\alpha=0,01$, $k=5$ variables, $n= 17$ observaciones, y el valor-p es menor que el valor supuesto de 0,05; por tanto puede afirmarse a un nivel del confianza del 99,9%, que al menos una variable incluida en el modelo contribuye significativamente a la regresión.

Tabla 4-9: Análisis de varianza para el modelo de RC con arcillas calcinadas-molidas.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor-p
Regresión	1295,13	4	323,7828	45,37	1,6e-07
Residuos	92,77	13	7,1363		
Total	1387,90	17			

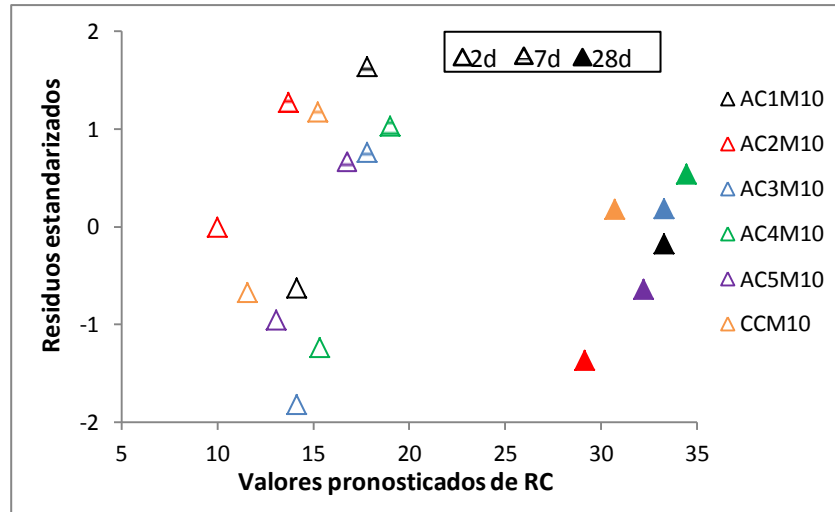
De igual manera que en los anteriores modelos de regresión propuestos, se evaluó la existencia de multicolinealidad entre las variables explicativas mediante el estadístico Durbin-Watson[92] (**Tabla 4-10**), y se acepta la hipótesis nula de que no existe multicolinealidad a pesar del alto valor-P calculado, porque también la matriz de correlaciones de las variables explicativas no muestra ninguna correlación superior al R^2 obtenido.

Tabla 4-10: Estadístico Durbin-Watson para RC con arcillas calcinadas – molidas.

Modelo	Durbin-Watson	Valor-p cal
RC	1,0717	0,0147

Respecto a la verificación del modelo, para establecer si se presenta una varianza heterogénea del error, valores extremos y una especificación inadecuada del modelo, se utilizó la gráfica de los residuales estandarizados. Si la relación entre la resistencia a la compresión de las arcillas excavadas calcinadas-molidas y el contenido de caolinita ponderado por el grado de orden/desorden, el Δ_{50} , la superficie Blaine y la edad de curado, es lineal y además se cumplen los supuestos de la regresión, la gráfica de los residuos contra los valores pronosticados no mostrará ninguna tendencia o patrón.

En la **Figura 4-11**, se observa que los residuos están normalmente distribuidos, por cuanto se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero y el 100% de ellos se encuentra entre -2 y +2 indicando que no se presentan valores extremos, aunque los modelos podrían ser menos precisos para estimar la resistencia a 14MPa y 18MPa a 2 y 7 días respectivamente, debido a que los residuales más grandes se localizan en este rango.

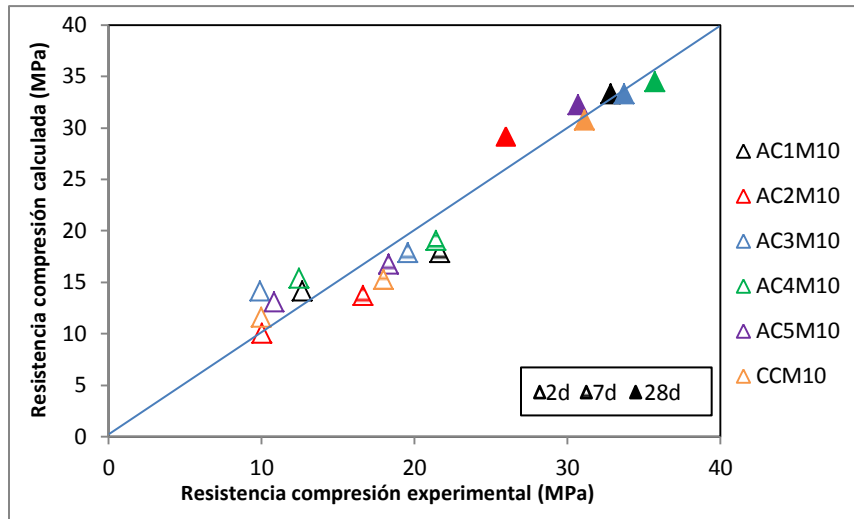
Figura 4-11: Residuos estandarizados para RC de arcillas calcinadas-molidas.

La presencia de heterocedasticidad se determinó mediante la prueba general de White, de la misma forma que para el modelo de fijación de CH. El valor χ^2 con $p=7$ (variables explicativas usadas) a un nivel de confianza del 99% es 18,475 y por tanto al ser mayor que el producto nR^2 del nuevo modelo estimado con los residuos (**Tabla 4-11**), se afirma que no existe heterocedasticidad.

Tabla 4-11: Prueba general de White para RC de arcillas calcinadas-molidas.

Modelo	R^2	nR^2
$\text{resid}^2 = \beta_0 + \beta_1 Kpd + \beta_2 \Delta_{50} + \beta_3 SE_B + \beta_4 E + \beta_5 Kpd * \Delta_{50} + \beta_6 Kpd * E + \beta_7 \Delta_{50} * E$	0,3750	6,75

Finalmente, una vez verificados los supuestos del modelo de la Ecuación 4.1, se determinan los valores de resistencia a compresión con los coeficientes calculados de la **Tabla 4-8** y en la **Figura 4-12** se contrastan con los valores medidos experimentalmente. Es clara la bondad del ajuste del modelo de regresión múltiple para cada edad y cada temperatura evaluada.

Figura 4-12: RC experimental y calculada de morteros con arcillas calcinadas-molidas.

Con los coeficientes del modelo de regresión múltiple propuesto, es posible establecer el efecto que tienen el contenido de caolinita de las arcillas excavadas ponderado por el grado de orden/desorden (Kpd), la formación de fase amorfa (Δ_{50}), la superficie Blaine de las arcillas calcinadas (SE_B) y la edad de curado (E), sobre la resistencia a la compresión de morteros de cemento tipo B mezclados con arcillas excavadas calcinadas-molidas; bajo el dominio experimental de interés de cada una de las variables.

El contenido de caolinita con mayor grado de desorden estructural de las arcillas excavadas ejerce un efecto positivo sobre la resistencia a la compresión, debido a que cuanto mayor sea el contenido de caolinita (20% - 60%), mayor será la cantidad de las fracciones de sílice y alúmina reactivas generadas por el tratamiento térmico, y cuanto mayor sea el desorden estructural, mayor será su reactividad. Consecuentemente una mayor cantidad de estas fracciones, medida indirectamente a partir del Δ_{50} (0,1 μm – 8,6 μm), y la formación de nuevos granos porosos con una superficie extra, que actúan como sitios de nucleación para los productos de hidratación, favorecen la reacción con el CH formando C-S-H que contribuye con el mejoramiento de la RC [46].

El efecto de la superficie Blaine aumentada debido a la molienda, se relaciona con la velocidad a la cual ocurre la fijación de CH, a mayor superficie de contacto (6800 cm^2/g – 8300 cm^2/g) más rápida será la reacción [19]. Cada efecto se intensifica con la edad de

curado (2 – 28 días), por cuanto a largo plazo existe suficiente CH disuelto cuyo medio alcalino induce la disolución de las fracciones de sílice y alúmina reactivas de la arcilla.

De tal manera que si se consideran dos arcillas excavadas con similar grado de orden estructural, calcinadas a 650 °C y molidas mecánicamente hasta obtener una superficie específica Blaine, el modelo estadístico señala que un incremento de Kpd de 3% al 15%, generará un aumento en la resistencia a la compresión de 4,7 MPa. La variación de la superficie Blaine de 6800 cm²/g a 8300 cm²/g puede generar un aumento de 0,6 MPa, mientras que la variación del Δ_{50} de 0,1 μm a 8,6 μm , ocasionará un cambio aproximado de 0,3 MPa en la resistencia a la compresión. Finalmente, con el aumento de la edad de curado de 2 a 28 días, la resistencia a la compresión se incrementa en 19 MPa.

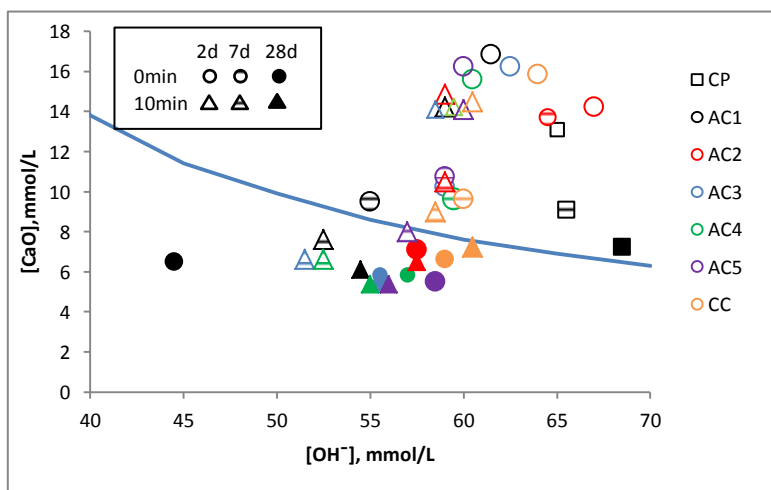
El modelo muestra entonces que en arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos, el contenido de caolinita interactúa con el grado de orden, la formación de fase amorfa y la superficie Blaine después de la molienda; para influir positivamente y de forma lineal sobre la resistencia a la compresión a diferentes edades. Cuando estas arcillas se mezclan con morteros de CP, se alcanzan incrementos de hasta 19 MPa, bajo el dominio experimental de interés de cada variable.

4.4 Actividad puzolánica mejorada

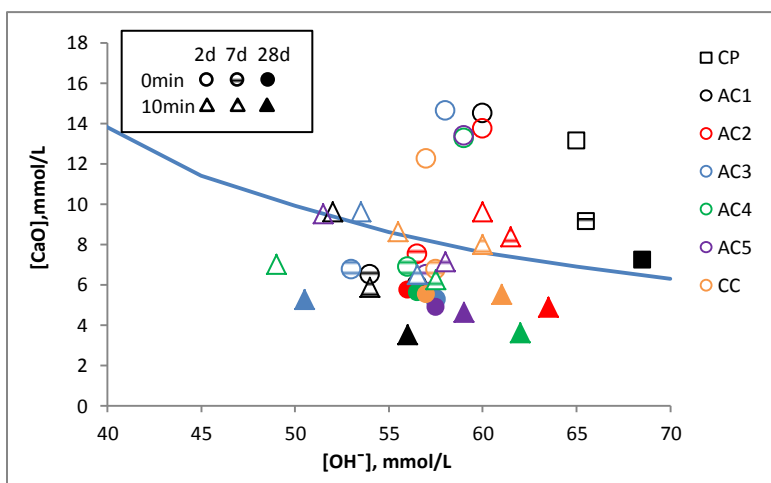
La molienda adicional permite mejorar la puzolanicidad de las arcillas excavadas que fueron activadas térmicamente, este fenómeno se determinó comparando los resultados del ensayo de Frattini y el incremento de la resistencia a la compresión (IRC) de las arcillas calcinadas, con los resultados para las arcillas calcinadas y molidas.

4.4.1 Ensayo de Frattini

En la **Figura 4-13** se muestran los resultados del ensayo de Frattini para las mezclas de cemento tipo B (80%) – arcilla calcinada (20%) y cemento tipo B (80%) – arcilla calcinada molida (20%) a 2, 7 y 28 días.

Figura 4-13: Comparación de resultados del ensayo de Frattini

a) 550 °C



b) 650 °C

Dado los valores obtenidos para $[Ca^{2+}]$ y $[OH^-]$, ubicados por encima de la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio; se encontró que las arcillas calcinadas a 550 °C y mezcladas con cemento B (**Figura 4-13a**), no presentan actividad puzolánica durante los primeros 7 días; mientras que las arcillas calcinadas a la misma temperatura pero sometidas a molienda durante 10 minutos si muestran actividad puzolánica porque se ubican en la región no saturada, excepto la arcilla AC2 y el caolín comercial; que presentan los mayores d_{50} y los menores contenidos de caolinita.

Después de 28 días, concentraciones de OH^- y CaO se ubican en la región no saturada, bajo la isoterma; indicando que tanto las arcillas calcinadas a 550°C como las calcinadas

y molidas, presentan actividad puzolánica a 28 días; destacándose entre ellas la de mayor contenido de caolinita (AC4). La actividad tardía de las arcillas excavadas y calcinadas a 550 °C, se mejora cuando adicionalmente son molidas; porque el incremento de la superficie específica, genera una mayor aceleración de la hidratación del cemento con una tasa de reacción puzolánica más rápida [124].

En cuanto a las mezclas de cemento tipo B – arcilla calcinada a 650 °C, en la **Figura 4-13b** se observa que a dos días de hidratación no presentan actividad puzolánica, mientras que las arcillas calcinadas y molidas durante 10 minutos, ya se encuentran en la región cercana a la curva de saturación e incluso la arcilla AC4 se ubica bajo la isoterma de solubilidad, mostrando actividad puzolánica. A partir de 7 días, tanto las arcillas calcinadas como las calcinadas-molidas muestran actividad puzolánica, aunque es mayor a 28 días la actividad correspondiente a las molidas, considerando la distancia entre el punto obtenido y la isoterma de solubilidad medida en el eje vertical a una [OH] determinada [33]. Finalmente, puede afirmarse que la actividad puzolánica a 28 días de todas las arcillas residuales, excavadas y calcinadas a 550 °C y 650 °C, fue mejorada cuando se molieron durante 10 minutos después de ser calcinadas.

Por otra parte, el efecto de la molienda sobre la actividad puzolánica cuantificada a partir del porcentaje de reducción de [CaO] según la ecuación 3.6; se determinó con un diseño experimental de 3 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada y el caolín comercial. La temperatura de calcinación con dos niveles 550 °C y 650 °C, la molienda que incluyo los niveles sin molienda y molienda 10 minutos, y la edad de curado con tres niveles 2, 7 y 28 días, fueron los factores evaluados. En **Tabla 4-12** se presenta la evaluación estadística para el ensayo de Frattini.

Tabla 4-12: Análisis de varianza para Frattini en arcillas calcinadas-molidas.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor <i>F</i>	Pr (> <i>F</i>)	Significancia
%Rd[CaO]	Muestra	5	1923,1	384,6	6,35	0,0001	Si
	Edad	2	12683,2	6341,6	104,70	2,2e-16	Si
	Temperatura	1	1232,9	1232,9	20,35	3,4e-05	Si
	Molienda	1	262,2	262,2	4,33	0,0421	Si
	Temp:Edad	2	275,3	137,7	2,27	0,1126	
	Temp:Mol	1	9,6	9,6	0,16	0,6915	
	Edad:Mol	2	10,1	5,0	0,08	0,9202	
	Temp:Mol:Edad	2	688,3	344,1	5,68	0,0057	Si
	Residuales	55	3331,5	60,6			

Los resultados muestran que tanto la temperatura de calcinación, como la molienda y la edad de hidratación, tienen un efecto significativo sobre la reducción de la concentración de [CaO] y existe diferencia significativa entre cada uno de los niveles evaluados; a un nivel de confianza del 95%, dado que el valor-P resultó menor a 0,05. La triple interacción entre temperaturas, edad y molienda resultó también significativa a un nivel de confianza del 99%.

La prueba adicional de Duncan (**Tabla 4-13**) se utilizó para reconocer la diferencia entre temperaturas, molienda y edades. Se encuentra que el porcentaje de reducción de [CaO] por las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos es significativamente mayor que cuando no han sido molidas; mientras que el porcentaje de reducción es significativamente mayor con la edad. Se confirma con el análisis estadístico que la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas mejora significativamente con la molienda.

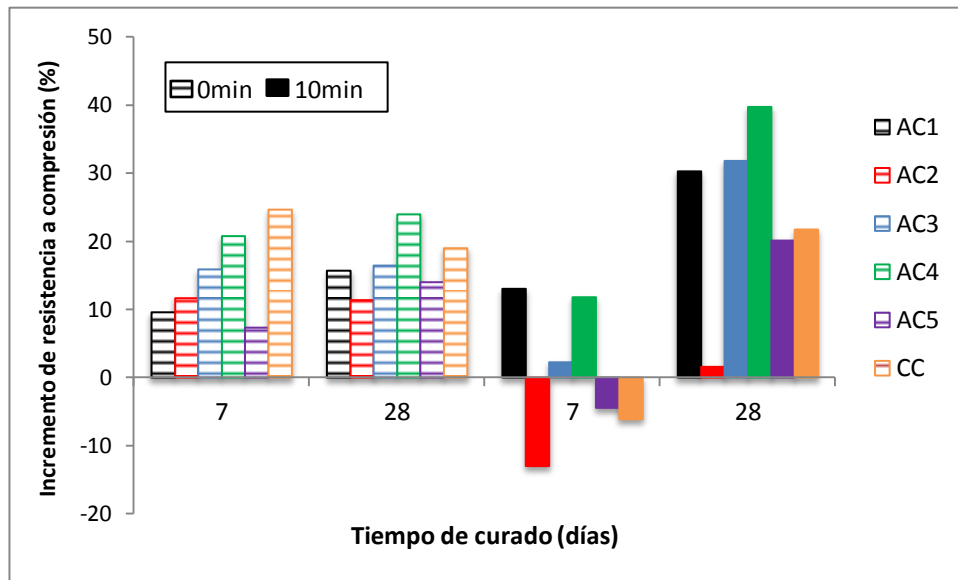
Tabla 4-13: Prueba de Duncan para Frattini en arcillas calcinadas-molidas

Temperatura (°C)	Media	Molienda	Media	Grupos	Edad (días)	Media
650	19,9	10	17,7	a	28	33,4
550	11,6	0	13,9	b	7	12,5
				c	2	1,4

4.4.2 Incremento de la resistencia a la compresión

En los morteros de cemento tipo A mezclados con arcillas calcinadas a 650 °C y en los morteros de cemento tipo B mezclados con arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos, se determinó el incremento de la resistencia a la compresión (IRC) a 7 y 28 días. En la **Figura 4-14**, se presentan los incrementos correspondientes a cada arcilla y edad.

Figura 4-14: Comparación de incrementos de resistencia a compresión.



Todos los morteros con arcillas calcinadas presentaron a 7 días de curado, incrementos de la resistencia a compresión entre 7% – 26%; mientras que estos incrementos estuvieron entre 2% - 13% para los morteros con las arcillas de más alto contenido de caolinita que fueron calcinadas y molidas. La reducción de la resistencia y los menores incrementos respecto a las arcillas calcinadas, se atribuye al aumento de la demanda de agua por el incremento de la superficie específica en las arcillas calcinadas – molidas, que generan una pasta más porosa.

Después de 28 días, el incremento de los morteros mezclados con arcillas calcinadas estuvo entre 11% - 24%, mientras que para los morteros mezclados con arcillas calcinadas – molidas el incremento estuvo entre 2% - 40%. Es evidente a esta edad el mejoramiento de la resistencia a la compresión respecto a las arcillas calcinadas, debido

al efecto filler generado por las partículas más finas de metacaolín; que separan y dispersan los granos de cemento reactivo; actuando como centros de nucleación para el CH, acelerando la disolución y estimulando la hidratación del cemento con una tasa de reacción puzolánica más rápida [113,124].

Por otra parte, el efecto de la molienda sobre el incremento de la resistencia a la compresión; se determinó con un diseño experimental de 2 factores en un diseño de bloques completos al azar. Se consideraron seis bloques, correspondientes a cada tipo de arcilla excavada y el caolín comercial. La molienda que incluyo los niveles sin molienda y molienda 10 minutos, y la edad de curado con dos niveles 7 y 28 días, fueron los factores evaluados. En la **Tabla 4-14** se presenta la evaluación estadística para el IRC.

Tabla 4-14: Análisis de varianza para el IRC.

Fuente de variación	Parámetros	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Pr (>F)	Significancia
%IRC	Muestra	5	1057,5	211,5	4,71	0,0087	Si
	Molienda	1	71,9	71,90	1,60	0,2250	
	Edad	1	966,9	966,9	21,53	0,0003	Si
	Molienda:Edad	1	716,3	716,3	15,95	0,0011	Si
	Residuales	15	3331,5	60,6			

Los resultados muestran que tanto la edad como la doble interacción molienda – edad, tienen un efecto significativo sobre el IRC y existe diferencia significativa entre cada uno de los niveles evaluados; a un nivel de confianza del 99%, dado que el valor-P resultó menor a 0,01.

La prueba adicional de Duncan (Tabla 4-15) se utilizó para reconocer la diferencia entre la molienda y las edades de curado. Se encuentra que el IRC de las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos fue significativamente mayor que cuando no han sido molidas; mientras que el IRC es significativamente mayor con la edad. Se confirma con el análisis estadístico que la resistencia a la compresión de las arcillas calcinadas a 650 °C mejora significativamente con la molienda.

Tabla 4-15: Prueba de Duncan para IRC

Molienda	Media	Grupos	Edad (días)	Media
10	15,8	a	28	25,6
0	12,4	b	7	13,7

4.5 Discusión final

La composición mineralógica por TGA y DRX indica que las arcillas residuales excavadas contienen porcentajes de caolinita entre el 20%-30% y el 50%- 60%, cuya estructura se considera ordenada de acuerdo con el índice $FWHM_{001}$. Estas arcillas también presentan pérdidas de masa alrededor del 3% - 8% en un rango de temperaturas entre 400 °C – 650 °C; por lo cual se determinó calcinarlas a 550 °C durante 1 hora y 650 °C durante 3 horas, para su correspondiente activación.

La distribución de tamaño de partícula permitió reconocer que la calcinación a 550 °C de las arcillas residuales excavadas, incrementa el d_{50} en promedio un 9,5% respecto al de aquellas sin calcinar, debido a que las partículas deshidroxiladas tienden a agregarse. Se encuentra que la superficie Blaine también se incrementó en un 13%, como resultado del tratamiento térmico que da lugar a formación de nuevos granos porosos, tal como han señalado algunos autores en estudios previos [67,127]. La calcinación a 550 °C también da lugar a la formación de fase amorfa de bajo grado de cristalinidad, como pudo identificarse a partir de los difractogramas DRX, en los que observa la desaparición prácticamente todas las reflexiones a 12° - 12,5°, 19,5° - 20° y 34,5° - 35° en 2θ y la apariencia de un domo entre $2\theta = 33 - 36^\circ$.

Por su parte, la calcinación a 650 °C de las arcillas residuales excavadas incrementó el d_{50} en un 27% en promedio, mientras que redujo la superficie Blaine solamente en un 12% en promedio, respecto a las arcillas crudas. Esta leve reducción en contraste con el significativo incremento del tamaño de partícula, sugiere que el incremento significativo del d_{50} se asocia con la formación de una mayor cantidad de fase amorfa, que a su vez conlleva una aglomeración. Este fenómeno pudo confirmarse con el cambio en la distribución del tamaño de partículas, provocado por el aumento en el volumen correspondiente al rango entre 10 μm – 100 μm .

En cuanto a la determinación del porcentaje de fijación de CH en las pastas de cal – arcilla calcinada; se encontró que aquellas arcillas excavadas con contenidos de caolinita entre 50% - 60% (A1, A3, A4) que fueron calcinadas a 550 °C y a 650 °C, después de 7 días de hidratación presentaron porcentajes de fijación de CH entre 20% - 28% y alrededor del 40%, respectivamente. Mientras que aquellas con contenidos de caolinita entre 20% - 30% (A2, A5 y el CC), calcinadas a 550 °C y 650 °C, presentaron porcentajes de fijación de CH entre 21% - 25% y entre 30% - 35%, respectivamente.

Los porcentajes de fijación de CH en las arcillas calcinadas a 550 °C con una superficie Blaine entre 6000 – 8000 cm²/g, se encuentran entre el 20 – 28% y entre el 30 – 45% a los 7 y 28 días respectivamente; mientras que en las calcinadas a 650 °C con una superficie Blaine entre 4900 – 5700 cm²/g, estos porcentajes se encuentre entre 30 – 40% y entre 40 – 50% a los 7 y 28 días, respectivamente. En conclusión las arcillas excavadas calcinadas fijan CH a partir de 7 días, formando la fase C-S-H cuyas reflexiones pudieron ser identificadas mediante DRX en las pastas mezcladas, comprobando que desarrollan actividad puzolánica. Las arcillas calcinadas a 550 °C con mayor superficie Blaine fijan un 30% menos CH que el fijado por aquellas calcinadas a 650 °C y con menor superficie; debido a que en estas la formación de la fase amorfa es mayor y más reactiva dada la gran movilidad y localización superficial de sus átomos [119].

Debido a que no siempre las arcillas excavadas calcinadas con mayor contenido de caolinita presentaron los mayores porcentajes de fijación de CH, se debió establecer un modelo que incluyera más variables para explicar este comportamiento. El modelo estadístico entonces incluyó el contenido de caolinita, la temperatura de calcinación, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas y la edad de hidratación; con un buen ajuste ($R^2=0,92$) se confirma la influencia positiva y lineal que ejercen estas variables sobre la fijación de CH, señalando que la variación en la temperatura de calcinación hasta 650 °C, genera un cambio en la fijación de hasta 8%.

Mientras que el ensayo de fijación de CH revela que existe actividad puzolánica a los 7 días, los resultados del ensayo de Frattini en pastas de cemento tipo B mezclado con las arcillas excavadas calcinadas a 550 °C, muestran que solamente se presenta actividad puzolánica a los 28 días de hidratación; debido a la sensibilidad del ensayo que solamente reconoce actividad puzolánica para porcentajes de fijación de CH superiores

al 30%. La actividad puzolánica de las arcillas calcinadas a 650 °C es mayor que la desarrollada por aquellas calcinadas a 550 °C, debido a la presencia de mayor fase amorfa reactiva, lo cual pudo comprobarse estadísticamente con el análisis de varianza correspondiente.

Por otra parte, la resistencia a compresión de morteros de cemento tipo A, mezclados con arcillas excavadas calcinadas tanto a 550 °C como a 650 °C, se reduce respecto al mortero control, debido al efecto dilución generado por la sustitución del cemento equivalente a un aumento de la relación agua/cemento. Los morteros sustituidos por arcillas con los mayores contenidos de caolinita y calcinadas a 550 °C, presentan valores de resistencia menores a aquellos sustituidos por las arcillas con los menores porcentajes de caolinita; porque la estructura original de estas, aun siendo ordenada parece menos ordenada si se tiene en cuenta el índice $FWHM_{001}$ y las características encontradas en las imágenes SEM. Este fenómeno se invierte cuando se sustituye el cemento por arcillas calcinadas a 650 °C, sugiriendo que a esta temperatura prevalece el efecto de la formación de fase amorfa a través de la cual región intercapilar se vuelve parcialmente desordenada [86].

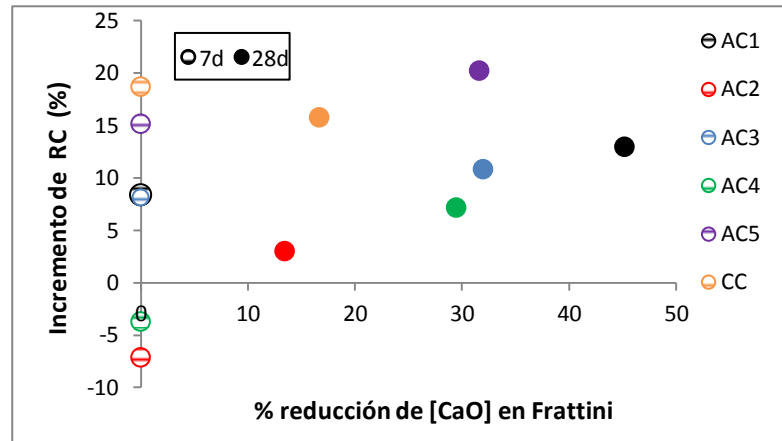
El incremento porcentual de la resistencia a la compresión (IRC) muestra que a la edad de 7 días, el reemplazo con algunas de las arcillas excavadas calcinadas a 550 °C (AC2 y AC4) da lugar a una reducción de la misma; como evidencia del efecto dilución que a edades tempranas no alcanza a ser compensado por el efecto filler, dada la menor superficie Blaine de estas arcillas. Sin embargo, para todas las demás arcillas calcinadas tanto a 550 °C como a 650 °C, se presentan incrementos desde el 7% y hasta el 20% principalmente debidos a la acelerada hidratación del CP, causada por los sitios de nucleación heterogénea provistos por las partículas más finas de metacaolín [46]. Después de 28 días de curado, los incrementos en la resistencia de todos los morteros mezclados con las arcillas calcinadas a ambas temperaturas, alcanzan a ser hasta del 25%; pues a esta edad se suma y prevalece el efecto puzolánico por el cual se fija el CH para formar la fase C-S-H que contribuyen al mejoramiento de la resistencia.

De acuerdo con la prueba de Duncan para la resistencia a la compresión, los morteros mezclados con las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C presentan una resistencia significativamente mayor que la alcanzada con aquellas calcinadas a 550 °C, a pesar de

su mayor superficie específica; lo cual plantea nuevamente la importancia de la formación de la fase amorfa reactiva. El aumento de la fijación de CH no siempre está acompañado de un aumento en la resistencia a la compresión, lo cual indica que esta se encuentra influenciada también por otros factores tales como la superficie Blaine.

El modelo estadístico que mejor relaciona la resistencia a la compresión con las características de las arcillas excavadas ($R^2=0,94$) incluye el contenido de caolinita ponderado por el índice $FWHM_{001}$, la temperatura de calcinación, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas y la edad de curado; y señala que con la variación de la temperatura, la superficie Blaine y la edad de curado, bajo el dominio experimental de interés, la resistencia varía hasta en 6 MPa.

La actividad puzolánica desarrollada por las arcillas residuales excavadas calcinadas a 550 °C y a 650 °C, permite su uso como material cementante suplementario, de acuerdo con los resultados de los diferentes ensayos. Las diferencias entre los resultados de resistencia a compresión y el ensayo de Frattini, se basan en la sensibilidad de este para determinar la contribución de la reacción puzolánica, influenciada por la composición química de la arcilla excavada y el contenido de alúmina del CP empleado [19,116]; mientras que en la resistencia a la compresión se mide además la contribución del efecto filler. Por ejemplo, en la **Figura 4-15**, los resultados del ensayo de Frattini a 7 días muestran que las arcillas AC1, AC3, AC5 calcinadas a 550 °C no presentan actividad puzolánica, a pesar de que con estas mismas arcillas se encontraron incrementos en la resistencia; sugiriendo entonces que estos se debieron solamente al efecto filler y que los incrementos a 28 días si corresponden a la actividad puzolánica.

Figura 4-15: Relación entre ensayo de Frattini e IRC.

El análisis mineralógico por DRX de las pastas mezcladas con las arcillas calcinadas a 650 °C, permite identificar las fases correspondientes a la ettringita, monocarboaluminatocálcico y hemicarboaluminatocálcico. La fase strätlingita no se identifica a pesar de que el contenido de caolinita de una de las arcillas es mayor al 50%, probablemente el contenido de metacaolín es aún bajo. Con el avance de la hidratación, se destaca la formación de monosulfoaluminatocálcico debido a la disminución de la relación aluminio/sulfato.

En cuanto al tratamiento mecánico usado para mejorar la actividad puzolánica, se encuentra que la molienda durante 10 minutos de las arcillas calcinadas a 550 °C, reduce el d_{50} hasta en un 45% en promedio, mientras que la misma molienda en las arcillas calcinadas a 650 °C, reduce el d_{50} hasta en un 67%. Con la molienda durante 30 minutos, el diámetro promedio de partícula también se reduce en promedio hasta un 60%. Por su parte, la molienda durante 10 minutos de las arcillas calcinadas a 550 °C y 650 °C, incrementa la superficie Blaine en promedio un 2% y un 45%, respectivamente. Estos cambios en la morfología se deben a la fractura repetida de las partículas y a la fragilidad de la fase amorfa susceptible a ser molida.

Los resultados del test de Frattini en pastas de cemento tipo B mezcladas con arcillas calcinadas, muestran que con la molienda por 10 minutos de las arcillas con contenidos de caolinita mayores al 50% y que fueron calcinadas a 550 °C, se logra actividad puzolánica a los 7 días. De igual forma, con la molienda durante 10 minutos pero de la arcilla con el mayor contenido de caolinita y calcinada a 650 °C, ya se obtiene actividad

puzolánica a los dos días de la hidratación. La mayor reactividad después de 28 días para las arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos, corresponde a aquellas con contenidos de caolinita superiores al 50%; debido a la mayor presencia de fase amorfa que mediante la reacción puzolánica da lugar a las fases C-S-H y C-A-S-H [46].

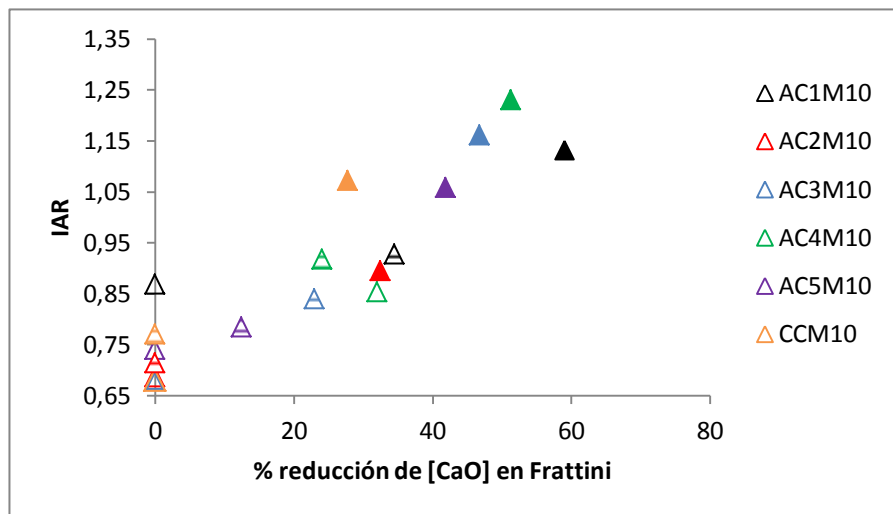
La correlación entre el contenido de caolinita y el grado de reactividad de las arcillas calcinadas y molidas no es buena; sin embargo, se puede establecer que la reactividad más baja corresponde a las arcillas con contenidos de caolinita entre el 20% - 31%, y la mayor reactividad corresponde a aquellas con los mayores contenidos (50% - 60%); indicando que la actividad puzolánica de estas arcillas está determinada además por otros factores.

De igual forma, la resistencia a la compresión se evaluó en morteros de cemento tipo B mezclados con las arcillas excavadas que fueron calcinadas a 650 °C y además molidas durante 10 minutos. Después de 2 días de curado, los IAR para los morteros mezclados son menores que 1, debido al efecto dilución que no alcanza a ser compensado por el efecto filler. A los 7 días los IAR aunque todavía son menores que 1, continúan aumentando debido al efecto filler. Después de 28 días los morteros sustituidos por las arcillas con contenidos de caolinita superiores al 50%, presentan IAR mayores que 1; porque a esta edad el efecto de la reacción puzolánica contribuye con el mejoramiento de la resistencia.

Teniendo en cuenta el porcentaje de reemplazo con las arcillas calcinadas y molidas que tienen un contenido de caolinita superior al 55%, a 2 días ya se obtiene un incremento en resistencia a compresión alrededor del 7%. Con las arcillas calcinadas y molidas que tienen un contenido de caolinita superior al 50%, se obtienen aumentos de la resistencia entre 2% - 13% a 7 días y entre 30% - 40% a 28 días. A la misma edad, las arcillas con un contenido de caolinita menor al 31%, generan incrementos de la resistencia mecánica entre 2% - 20%. Este comportamiento nuevamente indica que la actividad puzolánica de las arcillas excavadas que han sido calcinadas y molidas, debe estar determinada además del contenido de caolinita por otros factores.

De acuerdo con los resultados del ensayo de Frattini y el IAR, es posible utilizar como material cementante suplementario arcillas residuales excavadas cuando se calcinan a 650 °C y son molidas mecánicamente durante 10 minutos. Las diferencias entre los resultados de estos ensayos nuevamente obedecen a la sensibilidad para determinar la contribución de la reacción puzolánica y del efecto filler a la resistencia. En la **Figura 4-16**, se ilustra este planteamiento; los resultados del ensayo de Frattini a 2 días muestran que las arcillas AC1 y AC4 y a 7 días la arcilla AC5, calcinadas a 650 °C y molidas mecánicamente no presentan actividad puzolánica, a pesar de que el IAR correspondiente es mayor que 0,75; sugiriendo que a esta edad el efecto filler compensa el efecto dilución y después de 7 días la reacción puzolánica es quien contribuye al mejoramiento de la resistencia.

Figura 4-16: Relación entre ensayo de Frattini e IAR.



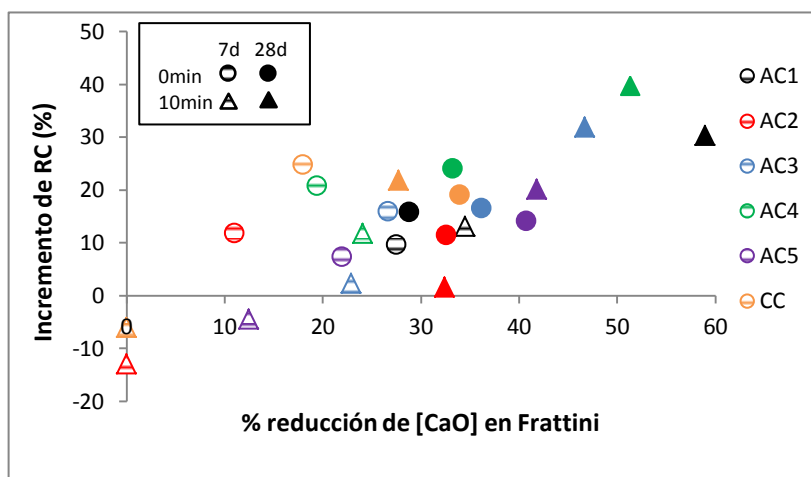
El modelo estadístico que mejor relaciona la resistencia a la compresión con las características de las arcillas excavadas que fueron calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos ($R^2=0,93$), incluye el contenido de caolinita ponderado por el índice $FWHM_{001}$, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas-molidas y la edad de curado. Se confirma de esta manera la influencia positiva y lineal que ejercen estas variables sobre la resistencia, y se muestra que la variación del contenido de caolinita y la edad de curado, bajo el dominio experimental de interés, genera cambios en la resistencia de hasta 19 MPa.

En los DRX de las pastas mezcladas con arcillas calcinadas y molidas, se identifica la fase ettringita y con el avance de la hidratación se identifican las reflexiones correspondientes al hemicarboaluminatocálcico que posteriormente se estabiliza como MC, cuyas reflexiones se hacen más intensas después de 28 días de curado. Este incremento puede relacionarse con los mayores valores de resistencia a la compresión obtenidos en morteros mezclados con arcillas calcinadas y molidas, respecto a los de morteros mezclados con arcillas sin moler.

El mejoramiento de la actividad puzolánica de las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C, mediante la molienda mecánica, se evidencia comparando los resultados del ensayo de Frattini en pastas de cemento tipo B mezcladas con arcillas calcinadas sin moler con pastas mezcladas con las arcillas calcinadas molidas. La prueba de Duncan, muestra que la actividad puzolánica de estas es significativamente mayor que la correspondiente a las arcillas sin moler.

También se compararon los resultados del incremento en la resistencia a la compresión de morteros de cemento tipo A mezclados con arcillas calcinadas sin moler, con los incrementos en morteros de cemento tipo B mezclados con arcillas calcinadas molidas, y en la **Figura 4-17** se relacionan a su vez con los resultados del ensayo de Frattini.

Figura 4-17: Relación entre ensayo de Frattini e IRC para arcillas calcinadas-molidas.



Los incrementos en la resistencia a los 7 días de curado son mayores para las arcillas calcinadas sin moler que los correspondientes a las arcillas calcinadas molidas, aun cuando en general la actividad puzolánica para estas últimas es mayor. Este fenómeno puede atribuírsele a la mayor relación a/c en estos morteros, dada la gran superficie Blaine de las arcillas molidas. Después de 28 días de curado, la actividad puzolánica en general continua siendo mayor para las arcillas molidas que para aquellas sin moler, pero los incrementos en resistencia a la compresión ahora son mayores; debido a que a esta edad y a causa de la molienda, el efecto de la reacción puzolánica se intensifica por el incremento del número de sitios activos [128].

Finalmente, se demuestra que una arcilla excavada y activada térmicamente, con baja reactividad, puede convertirse en una puzolana más reactiva a través de la molienda; esta puede llegar a revertir la aglomeración de partículas provocada por la calcinación, provocando así un incremento de la superficie específica y por tanto de su reactividad.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

En las ciudades, el desarrollo de proyectos de infraestructura y vivienda genera grandes cantidades de arcillas excavadas; convertidas en residuos gracias a la linealidad del sistema económico actual. Dada su composición química y mineralógica, una de las estrategias para que estos residuos hagan parte de una economía circular, se enfoca en su recuperación y reuso como materiales cementantes suplementarios.

Caracterización

La composición química de las arcillas excavadas, de acuerdo con el análisis FRX muestra porcentajes de sílice entre 65% - 76% y de alúmina entre 13% y 21%. Se destacan también menores porcentajes de hematita entre 2% - 6%. La composición mineralógica mediante TGA y DRX, muestra contenidos de caolinita entre 20% - 30% y entre 50% - 60%, mientras que otros minerales no arcillosos principalmente cuarzo, se encuentran entre el 40% y el 80%. La estructura de la caolinita se considera ordenada de acuerdo con el índice $FWHM_{001}$.

El análisis granulométrico establece que el d_{10} para las arcillas excavadas se distribuye en un rango de $2 \mu\text{m} - 4,2 \mu\text{m}$, el d_{50} se encuentra distribuido en un rango de $8 \mu\text{m} - 56 \mu\text{m}$ y finalmente en un rango entre $37 \mu\text{m} - 238 \mu\text{m}$, se encuentra el d_{90} . El área superficial específica BET se distribuye entre $10 - 24 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la superficie específica Blaine se encuentra en el rango de $4600 - 8800 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Activación térmica

La calcinación de las arcillas excavadas (A6 - A10) a 550 °C, tanto a 1 hora como a 3 horas de permanencia; da lugar a la formación de fase amorfa que acompañada de la aglomeración de partículas, incrementa el diámetro promedio.

La calcinación genera un incremento del área superficial BET respecto al material crudo; por la formación de nuevos granos porosos. El aumento del d_{50} continua con la calcinación sobre 650 °C y hasta 750 °C, pero en este caso acompañado de un descenso en el área superficial BET; lo cual confirma el análisis de varianza: las arcillas calcinadas a 550 °C y 650 °C presentan un área BET significativamente mayor que las calcinadas a 750 °C.

La calcinación a 550 °C durante 1 hora y 650 °C durante 3 horas, son los dos mejores tratamientos para activar arcillas residuales excavadas; porque permiten la formación de fase amorfa con elevados porcentajes de deshidroxilación y áreas BET. La validación de los tratamientos en el segundo grupo de arcillas muestreadas (A1-A5), indica que la calcinación a 550 °C debido a la formación de fase amorfa y la aglomeración parcial incrementa el d_{50} en 9,5% en promedio y a pesar de ello también incrementa el área Blaine en un 13%. La calcinación a 650 °C reduce la superficie Blaine solamente en un 12%, mientras que incrementa el d_{50} en un 27% en promedio; entonces este incremento se asocia con la formación de una mayor cantidad de fase amorfa más que con la aglomeración de partículas.

Actividad puzolánica

De acuerdo con el análisis termogravimétrico, el metacaolín de las arcillas calcinadas a 650 °C fija hidróxido de calcio tanto a 7 como a 28 días, en una proporción mayor a la que fija el metacaolín de las arcillas que fueron calcinadas a 550 °C; debido a la mayor cantidad de fase amorfa presente en las primeras.

La fijación de hidróxido de calcio se puede incrementar hasta en un 10% por un incremento en el contenido de caolinita del 20% al 60% y hasta un 8% por un incremento en la temperatura de calcinación desde 550 °C hasta 650 °C. El mayor contenido de caolinita determina cuanto más será la cantidad de las fracciones de sílice y alúmina reactivas, mientras que una mayor temperatura puede mejorar su calidad.

De acuerdo con el test de Frattini, las arcillas calcinadas a 550 °C presentan actividad puzolánica solamente hasta después de 28 días; mientras que con la activación a 650 °C y gracias a la formación de fase amorfa, se estimula su actividad a los 7 días.

La correlación entre el contenido de caolinita y su actividad puzolánica no es clara, a pesar de que algunas de las arcillas calcinadas con contenidos superiores al 50% muestran una actividad superior a aquellas con contenidos inferiores al 30%; lo cual confirma que otras características de las arcillas excavadas influyen en su actividad.

La sustitución del cemento en morteros con arcillas excavadas calcinadas, genera un efecto dilución por el reemplazo del cemento que es equivalente a un aumento en la relación a/c y por el cual se reduce la resistencia a la compresión. La misma sustitución, dio lugar al efecto filler, debido a que las partículas finas de la arcilla calcinada actúan como centros de nucleación para el CH y aceleran la hidratación del cemento. El efecto químico surge como consecuencia de la reacción puzolánica entre el metacaolín y el CH para formar las fases C-S-H y C-A-S-H que contribuyen a mejorar la resistencia a la compresión.

Después de 7 días de curado, en todos los morteros mezclados se manifiesta el efecto dilución ya que la resistencia de estos es menor respecto al control, y a 28 días el efecto de la reacción puzolánica prevalece, mejorando los valores de resistencia.

La resistencia de los morteros con arcillas calcinadas a 550 °C, es en promedio menor en un 11% a la de los mezclados con arcillas activadas a 650 °C, porque en estas, la presencia de una mayor fase amorfa hace que el aluminio se encuentre más disponible para la formación de fases C-A-S-H que densifican la estructura y contribuyen con la resistencia mecánica.

El incremento en la resistencia a la compresión (IRC) a 7 días, para la mayoría de arcillas excavadas calcinadas tanto a 550 °C como a 650 °C; se encuentra entre el 7% - 20%, debido al efecto filler del metacaolín que a esta edad se manifiesta como nuevos sitios de nucleación.

La resistencia a la compresión se incrementa hasta en 6,4 MPa por un incremento en la temperatura de calcinación desde 550 °C hasta 650 °C, mientras que se puede obtener un incremento de hasta 6,2 MPa por un cambio en la superficie Blaine de 4900 cm²/g a 8000 cm²/g.

La determinación de la actividad puzolánica mediante el ensayo de Frattini y la resistencia a la compresión, permite determinar confiablemente tanto la contribución de la reacción puzolánica como la correspondiente al efecto filler. Las diferencias entre estos métodos surgen principalmente de las condiciones en las que se desarrollan (relación a/c, temperatura de curado) y de la sensibilidad de cada uno.

Es posible usar una arcilla excavada como un material cementante suplementario, cuando se calcina a 550 °C durante 1 hora, obteniendo, bajo el dominio experimental de interés, actividad puzolánica a los 28 días y utilizando un porcentaje de reemplazo del 20% es posible obtener incrementos en la resistencia a la compresión desde un 7%.

Si la arcilla excavada es calcinada a 650 °C durante 3 horas, se obtiene actividad puzolánica a partir de 7 días, con un incremento en la resistencia desde un 7%, teniendo en cuenta el 20% de sustitución.

Mejoramiento de la actividad puzolánica

La molienda mecánica durante 10 minutos de las arcillas excavadas calcinadas a 650 °C, es más eficiente que la misma molienda sobre las calcinadas a 550 °C, porque en las primeras y debido a la mayor presencia de metacaolín frágil; la reducción del d₅₀ logra ser hasta de un 67% en promedio. De igual forma, con este tratamiento se produce un incremento de la superficie Blaine de un 45% en promedio.

La molienda durante 10 minutos de las arcillas calcinadas a 550 °C con contenidos de

caolinita entre 50% - 60%, permite obtener actividad puzolánica a los 7 días de hidratación, mientras que el mismo tratamiento sobre las arcillas con el mayor contenido de caolinita y calcinada a 650 °C muestra actividad puzolánica a partir de los 2 primeros días de hidratación; debido a la fase amorfa reactiva presente.

La mayor reactividad después de 28 días para las arcillas calcinadas a 650 °C y molidas durante 10 minutos, corresponde a aquellas con contenidos de caolinita superiores al 50%. Este comportamiento pudo comprobarse a partir del análisis de varianza, tomando como variable de respuesta el porcentaje de reducción de [CaO] determinado a partir del test de Frattini, que señala que existen diferencias significativas entre las temperaturas y edades evaluadas, siendo significativamente mayor la reactividad de las arcillas calcinadas a 650 °C.

Después de 2 y 7 días de curado, los valores de resistencia a compresión para los morteros mezclados con arcillas calcinadas y molidas durante 10 minutos son menores a los del control; debido que el efecto dilución no logra ser compensado por el efecto filler.

Después de 28 días los morteros sustituidos por las arcillas con contenidos de caolinita superiores al 50%, presentan IAR mayores que 1; debido al efecto de la reacción puzolánica que produce más gel de C-S-H.

Dentro de los primeros 2 días, teniendo en cuenta el porcentaje de reemplazo, se obtiene un incremento en la resistencia a compresión alrededor del 7%, usando arcillas calcinadas y molidas con un contenido de caolinita superior al 55%.

Con las arcillas calcinadas y molidas que tienen un contenido de caolinita entre el 50% - 60%, se obtienen aumentos de la resistencia entre 2% - 13% a 7 días y entre 30% - 40% a 28 días. A la misma edad, las arcillas con un contenido de caolinita entre 20% - 30%, generan incrementos de la resistencia mecánica entre 2% - 20%.

Bajo el dominio experimental de interés, un aumento del contenido de caolinita contribuye con la resistencia porque al proporcionar más MK al sistema, su reacción con el hidróxido

de calcio liberado, produce más gel de C-S-H. Por su parte, un tamaño de partícula más fino producto de la molienda, mejora la resistencia mecánica debido a que resulta más fácil para el hidróxido de calcio llegar a reaccionar con partículas pequeñas, acelerando la hidratación.

Después de 28 días de curado, la actividad puzolánica en general es mayor para las arcillas calcinadas molidas que para aquellas sin moler, así como los incrementos en resistencia a la compresión; debido a que a esta edad y a causa de la molienda, el efecto de la reacción puzolánica se intensifica por el incremento del número de sitios activos

Es posible obtener actividad puzolánica a partir de 7 días en una arcilla residual de excavación con contenidos de caolinita entre 50% - 60% y calcinada a 550 °C; a través de una molienda mecánica de 10 minutos.

Es posible obtener actividad puzolánica a partir de 2 días en una arcilla residual de excavación con contenidos de caolinita mayores al 55% y calcinada a 650 °C; a través de una molienda mecánica de 10 minutos. Dependiendo del uso final, puede elegirse el tratamiento más conveniente, teniendo en cuenta su costo energético.

Los principales aportes al conocimiento son:

El ensayo de Frattini permite determinar la actividad puzolánica de arcillas excavadas calcinadas cuando la fijación de CH es superior al 30%.

El contenido de caolinita, la temperatura de calcinación, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas y la edad de hidratación, son las variables que controlan la fijación de hidróxido de calcio en una arcilla excavada calcinada.

El contenido de caolinita, ponderado por el grado de orden $FWHM_{001}$, la temperatura de calcinación, la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas y la edad de curado son las variables que controlan la resistencia a la compresión en arcillas excavadas calcinadas.

El contenido de caolinita ponderado por el índice FWHM_{001} , la formación de fase amorfa, la superficie Blaine de las arcillas calcinadas-molidas y la edad de curado controlan la resistencia a la compresión de las arcillas excavadas cuando son sometidas a una molienda mecánica para mejorar la actividad puzolánica.

5.2 Recomendaciones

Los ensayos para la evaluación de la actividad puzolánica se llevaron a cabo con un mismo porcentaje de reemplazo. Las arcillas excavadas calcinadas y molidas con bajo contenido de caolinita muestran un bajo desempeño, por tanto falta conocer su comportamiento con diferentes porcentajes de reemplazo y tipos de cemento.

El tipo y cantidad de metacaolín obtenido durante los procesos de activación es una de las variables que más influye en el comportamiento de las arcillas excavadas como material cementante suplementario. Es importante determinar y cuantificar el efecto de estas características sobre el desempeño, mediante las técnicas más apropiadas.

Los resultados encontrados respecto a la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas deben completarse investigando el efecto de estas sobre la trabajabilidad, con estudios relacionados con demanda de agua y reología.

La heterogénea composición química y mineralógica de las arcillas excavadas muestra un amplio espectro en cuanto a su uso final. Es necesario complementar la investigación respecto a usos potenciales y desempeño según la reactividad puzolánica.

Para mostrar las ventajas que genera el uso de arcillas excavadas respecto a las reducciones de consumo energético y emisiones de CO_2 , es necesario implementar un estudio de ciclo de vida y desarrollar un estudio de prefactibilidad; de manera que se integren esfuerzos institucionales tanto públicos como privados, que permitan su reincorporación al ciclo económico.

El desarrollo de una oferta comercial más amplia de cementantes suplementarios a partir de arcillas locales, requiere estudios respecto a la implementación a escala piloto e industrial, de los procesos desarrollados hasta ahora a nivel de laboratorio.

Bibliografía

1. U.S. Geological Survey MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2017.
2. Sabir BB, Wild S, Bai J (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cem Concr Compos* 23:441–454.
3. Damtoft JS, Lukasik J, Herfort D, et al. (2008) Sustainable development and climate change initiatives. *Cem Concr Res* 38:115–127.
4. Benhelal E, Zahedi G, Shamsaei E, Bahadori A (2013) Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *J Clean Prod* 51:142–161.
5. Zhang C-Y, Han R, Yu B, Wei Y-M (2018) Accounting process-related CO₂ emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. *J Clean Prod* 184:451–465.
6. Mohammed S (2017) Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078
7. Mikul Ci C H, Rí J, Kleme S J, et al. (2016) Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.145
8. Petek Gursel A, Masanet E, Horvath A, Stadel A (2014) Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review. *Cem Concr Compos* 51:38–48.
9. CSI GNR Report final_updated Nov11_LR.pdf. [http://www.wbcdcement.org/pdf/CSI GNR Report final_updated Nov11_LR.pdf](http://www.wbcdcement.org/pdf/CSI_GNR_Report_final_updated_Nov11_LR.pdf). Accessed 22 Nov 2014
10. Nurchasanah Y (2013) Characteristic of 'Tulakan' Soil as Natural Pozzolan to Substitute Portland Cement as Construction Material. *Procedia Eng* 54:764–773.
11. ASTM (2010) Standard Specification for Blended Supplementary Cementitious Materials, ASTM C1697-10. *Annu B ASTM Stand* i:1–5.
12. Eurostat (2014) Waste statistics Statistics Explained Main statistical findings. <http://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/>. Accessed 23 Aug 2017

13. Mudgal S, Hestin M, Trarieux M, Mimid S (2011) Service Contract on Management of Construction and Demolition Waste – SR1 European Commission (DG ENV). http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/2011_CDW_Report.pdf. Accessed 20 Aug 2017
14. Secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá (s.f) *Lineamientos ambientales para los Centros de Tratamiento y Aprovechamiento de RCD*. Recuperado de http://ambientebogota.gov.co/es/c/document_library/get_file?uuid=a9c20619-a959-4346-a1eb-fe304480cfa6&groupId=664482. Accesado 31 Julio 2017
15. Secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá (2013) *Guía de manejo ambiental para el sector de la construcción*. Recuperado de http://ambientebogota.gov.co/es/c/document_library/get_file?uuid=6b1fc663-e38b-479e-84f7-3dc8ac5ab618&groupId=664482. Accesado 31 Julio 2017.
16. Wu Z, Yu ATW, Shen L, Liu G (2014) Quantifying construction and demolition waste: an analytical review. *Waste Manag* 34:1683–92.
17. Alujas A, Fernández R, Quintana R, et al. (2015) Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Appl Clay Sci* 108:94–101.
18. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF (2014) Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. *Appl Clay Sci* 101:468–476.
19. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF (2013) Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cem Concr Compos* 37:319–327.
20. Samet B, Mnif T, Chaabouni M (2007) Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cem Concr Compos* 29:741–749.
21. Torres Agredo J, Mejía de Gutiérrez R, Castelló R, Vizcayno C (2011) Análisis Comparativo De Caolines De Diferentes Fuentes Para La Produccion De Metacaolín. *Rev Lat Met Mat* 31:35–43.
22. Restrepo J, Restrepo O, Tobon J (2006) Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Pórtland. <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v73n150/a12v73n150.pdf> Accessed 24 Nov 2014 131–141.
23. Kakali G, Perraki T, Tsivilis S, Badogiannis E (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl Clay Sci* 20:73–80.
24. Elimbi A, Tchakoute HK, Njopwouo D (2011) Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Constr Build Mater*

- 25:2805–2812.
25. Mleza Y, Hajjaji M (2011) Microstructural characterisation and physical properties of cured thermally activated clay-lime blends. *Constr Build Mater* 26:226–232.
 26. Janotka I, Puertas F, Palacios M, et al. (2010) Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Constr Build Mater* 24:791–802.
 27. Taylor-Lange SC, Riding KA, Juenger MCG (2012) Increasing the reactivity of metakaolin-cement blends using zinc oxide. *Cem Concr Compos* 34:835–847.
 28. Rashad AM (2013) Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Constr Build Mater* 41:303–318.
 29. Tironi A, Cravero F, Scian AN, Irassar EF (2017) Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. *Appl Clay Sci* 147:11–18.
 30. Almenares RS, Vizcaíno LM, Damas S, et al. (2017) Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Stud Constr Mater* 6:225–232.
 31. Yanguatin H, Tobón J, Ramírez J (2017) Pozzolanic reactivity of kaolin clays, a review. *Rev Ing construcción* 32:13–24.
 32. Massazza F. (2007) Pozzolana and pozzolanic cements. - Lea's chemistry of cement and concrete, Fourth Edi. *Lea's Chem Cem Concr*. doi: 10.1016/B978-0-7506-6256-7.50022-9
 33. Donatello S, Tyrer M, Cheeseman CR (2010) Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem Concr Compos* 32:121–127.
 34. ASTM (2012) Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use. *ASTM C618-12a*. *Annu B ASTM Stand* 3–6.
 35. Torres Agredo J, Mejía de Gutiérrez R (2007) Composition of Kaolins on the Performance of Added Mortars With Mk. *Dyna Univ Nac Colomb* 74:61–67.
 36. Fernandez R, Martirena F, Scrivener KL (2011) The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem Concr Res* 41:113–122.
 37. Snellings R, Scrivener KL (2015) Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. *Mater Struct* 49:1–15.
 38. Taylor-Lange SC, Lamon EL, Riding KA, Juenger MCG (2015) Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Appl Clay Sci* 108:84–93.

39. Avet F, Snellings R, Alujas Diaz A, et al. (2016) Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cem Concr Res* 85:1–11.
40. Uchima JS, Restrepo OJ, Tobón JI (2015) Pozzolanicity of the material obtained in the simultaneous calcination of biomass and kaolinitic clay. *Constr Build Mater* 95:414–420.
41. Güneyisi E, Gesoğlu M, Özturan T, Mermerdaş K (2012) Microstructural properties and pozzolanic activity of calcined kaolins as supplementary cementing materials. *Can J Civ Eng* 39:1274–1284.
42. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF (2012) Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Constr Build Mater* 28:276–281.
43. Ghorbel H, Samet B (2013) Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. *Constr Build Mater* 44:185–191.
44. Kovářík T, Bělský P, Novotný P, et al. (2015) Structural and physical changes of re-calcined metakaolin regarding its reactivity. *Constr Build Mater* 80:98–104.
45. Cabrera L TA (2016) Influence of grinding in pozzolanic activity of clays with kaolinite. *Av en Ciencias e Ing* 7:81–90.
46. Liu Y, Lei S, Lin M, et al. (2017) Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. *Appl Clay Sci* 143:159–167.
47. Papadakis VG, Tsimas S (2005) Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete. *Cem Concr Compos* 27:223–230.
48. Aprianti E, Shafigh P, Bahri S, Farahani JN (2015) Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Constr Build Mater* 74:176–187.
49. J.I T (2011) Evaluación del desempeño del cemento Portland adicionado con nanopartículas de sílice. Universidad Nacional de Colombia
50. Zhang T, Gao P, Gao P, et al. (2013) Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials—An overview. *Resour Conserv Recycl* 74:134–143.
51. Ahmad S, Barbhuiya SA, Elahi A, Iqbal J (2011) Effect of Pakistani bentonite on properties of mortar and concrete. *Clay Miner* 46:85–92.
52. Amin MS, Abo-EI-Enein SA, Rahman AA, Alfalous KA (2012) Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume: Physicochemical, microstructural and thermal characteristics. *J Therm Anal Calorim* 107:1105–1115.

53. Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD (2011) Supplementary cementitious materials. *Cem Concr Res* 41:1244–1256.
54. Guggenheim S, Martin RT, Alietti a., et al. (1995) Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner* 43:255–256.
55. Bergaya F, Lagaly G (2006) *Handbook of Clay Science*. Elsevier
56. Zhou CH, Keeling J (2013) Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. doi: 10.1016/j.clay.2013.02.013
57. Murray HH (2006) *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. *Dev Clay Sci*. doi: 10.1016/S1572-4352(06)02002-2
58. Anguas PG, Yhaaraby E, Veiza O (2002) Estabilización de suelos con cloruro de sodio para su uso en las vías terrestres. Queretaro
59. Renliang X (2000) *Particle characterization: Light scattering methods*. Kluwer Academic Publishers
60. Odler I (2003) The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. *Cem Concr Res* 33:2049–2056.
61. ASTM C-11 (2011) *Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability*.
62. Crespo EQ (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos Pampeanos. Universidad Nacional de Cordoba
63. Goodhew P, Humphreys F., Beanland R (2000) *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis
64. Kramar U (1981) X-Ray Fluorescence Spectrometers. 2467–2487.
65. Srivastava H. (2010) *Engineering Chemistry*.
66. Kvik Å (1999) *Materials Science Applications of X-Ray*. 1248–1257.
67. Salvador S (1995) Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products. *Cem Concr Res* 25:102–112.
68. Fabbri B, Gualtieri S, Leonardi C (2013) Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Appl Clay Sci* 73:2–10.
69. He C, Makovicky E, Øsbæck B (1995) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Appl Clay Sci* 9:337–354.

70. Ramírez Y (2012) Determinación de las fases presentes en pisos y revestimientos cerámicos a base de arcilla cocidos a diferentes temperaturas y su influencia en las propiedades técnicas. Universidad Nacional de Colombia
71. Bich C, Ambroise J, Péra J (2009) Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Appl Clay Sci* 44:194–200.
72. Tironi A, Trezza MA, Irassar EF, Scian AN (2012) Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Mater Sci* 1:343–350.
73. Hewlett P (2003) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*.
74. Frías M, Cabrera J (2001) Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cem Concr Res* 31:519–527.
75. Dunster AM, Parsonage JR, Thomas MJK (1993) The pozzolanic reaction of metakaolinite and its effects on Portland cement hydration. *J Mater Sci* 28:1345–1350.
76. Tironi A, Castellano CC, Bonavetti VL, et al. (2014) Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. *Constr Build Mater* 64:215–221.
77. Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K (2012) Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cem Concr Res* 42:1579–1589.
78. Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP The AFm phase in Portland cement. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.010
79. Sakai E, Nikaido Y, Itoh T, et al. Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.04.021
80. Odler I, Colán-Subauste J (1999) Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. *Cem Concr Res* 29:731–735.
81. Zhou D, Wang R, Tyrer M, et al. (2017) Sustainable infrastructure development through use of calcined excavated waste clay as a supplementary cementitious material. *J Clean Prod* 168:1180–1192.
82. Mendoza O, Tobón JI (2013) An alternative thermal method for identification of pozzolanic activity in Ca(OH)₂/pozzolan pastes. *J Therm Anal Calorim* 114:589–596.
83. Astm C311-04 (2004) Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. *Annu B ASTM Stand* 1–9.
84. Ackley G (1970) *Teoría Macroeconómica*. México
85. Juenger MCG, Siddique R (2015) Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cem Concr Res*. doi:

- 10.1016/j.cemconres.2015.03.018
86. Hollanders S, Adriaens R, Skibsted J, et al. (2016) Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Appl Clay Sci* 132:552–560.
 87. Saand A, Keerio MA, Bangwar DK, Samo MK (2016) Development of Metakaolin as a Pozzolanic Material from Local Natural Material, Soorh. *Arab J Sci Eng* 41:4937–4944.
 88. Shafiq N, Nuruddin MF, Khan SU, Ayub T (2015) Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. *Constr Build Mater* 81:313–323.
 89. Fitos M, Badogiannis EG, Tsvilis SG, Perraki M (2015) Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Appl Clay Sci* 116–117:182–192.
 90. Souri A, Golestani-Fard F, Naghizadeh R, Veisheh S (2015) An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Appl Clay Sci* 103:34–39.
 91. Devore JLREW/ KEY/ RHM/ SLM (2008) *Probabilidad Y Estadística Para Ingenierías Y Ciencias*.
 92. Chithra S, Kumar SRRS, Chinnaraju K, Alfin Ashmita F (2016) A comparative study on the compressive strength prediction models for High Performance Concrete containing nano silica and copper slag using regression analysis and Artificial Neural Networks. *Constr Build Mater* 114:528–535.
 93. de Arce R (2001) Conceptos básicos sobre la heterocedasticidad en el modelo básico de regresión lineal. <http://tabarefernandez.tripod.com/dearce.pdf>. Accessed 25 Mar 2018
 94. Mermerdaş K, Gesoğlu M, Güneyisi E, Özturan T (2012) Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. *Constr Build Mater* 37:766–774.
 95. Samet B, Chakchouk A, Islam GMS, et al. (2013) Discussion: Difference in pozzolanic behaviour of Tunisian clays with lime and cement. *Adv Cem Res* 24:119–119.
 96. Magnusson S, Lundberg K, Svedberg B, Knutsson S (2015) Sustainable management of excavated soil and rock in urban areas – A literature review. *J Clean Prod* 93:18–25.
 97. Secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá (2015) *Guía para la elaboración del plan de gestión de RCD en la obra*. Recuperado de

<http://www.ambientebogota.gov.co/web/publicaciones-sda/cartilla-rcd>. Accesado 31 Julio 2017.

98. Minambiente (2017) Resolución 472 de 2017.
99. FOPAE (2010) Zonificación de la respuesta sísmica de Bogotá para el diseño sismoresistente de edificaciones.
100. Ingeominas (2003) Catálogo de propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja en los centros urbanos de Medellín, Ibagué y Sabana de Bogotá.
101. Wild S, Sabir B (2001) Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar.
102. Toledo Filho R, Gonçalves J, Americano B, Fairbairn E (2007) Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.06.005
103. Sabir B, Wild S (2006) Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.05.014
104. Pereira-De-Oliveira LA, Castro-Gomes JP, Santos PMS (2012) The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr Build Mater* 31:197–203.
105. Silva J, De Brito J, Veiga R (2007) Incorporation of fine ceramics in mortars. *Constr Build Mater* 23:556–564.
106. Lavat AE, Trezza MA, Poggi M (2009) Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. doi: 10.1016/j.wasman.2008.10.019
107. INVIAS (2014) Normas de ensayo para materiales de carreteras. Sección 100. 798.
108. Rahier H, Wullaert B, Mele B Van (2000) Influence of the Degree of Dehydroxylation of Kaolinite on the Properties of Aluminosilicate Glasses. *J Therm Anal* 62:417–427.
109. Amin MS, Abo-El-Enein, Rahman AA, Alfalous KA (2012) Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume Physicochemical, microstructural and thermal characteristics. *J Therm Anal Calorim* 107:1105–1115.
110. Balek V, Murat M (1996) The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochim Acta* 282283:385–397.
111. Aparicio P, Galán E (1999) Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays Clay Miner* 47:12–27.

112. He C, Osbaeck B, Makovicky E (1995) Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cem Concr Res* 25:1691–1702.
113. Cyr M, Lawrence P, Ringot E (2006) Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cem Concr Res* 36:264–277.
114. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF (2014) Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *J Therm Anal Calorim* 117:547–556.
115. Moodi F, Ramezani-pour AA, Safavizadeh AS (2011) Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins. *Sci Iran* 18:906–912.
116. Schamban I, Shter GE, Shvarzman a., et al. (2002) Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity. *Adv Cem Res* 14:35–41.
117. Trusilewicz L, Fernández-Martínez F, Rahhal V, Talero R (2012) TEM and SAED characterization of metakaolin. Pozzolanic activity. *J Am Ceram Soc* 95:2989–2996.
118. Özen S, Göncüoğlu MC, Liguori B, et al. (2016) A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement- and lime-based binders. *Constr Build Mater* 105:46–61.
119. Walker R, Pavía S (2011) Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes. *Mater Struct* 44:1139–1150.
120. Habert G, Choupay N, Escadeillas G, et al. (2008) Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Appl Clay Sci* 43:322–330.
121. Mitrović A, Zdujić M (2014) Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. *Int J Miner Process* 132:59–66.
122. Ilić B, Radonjanin V, Malešev M, et al. (2016) Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. *Appl Clay Sci* 123:173–181.
123. Castillo R, Fernández R, Antoni M, et al. (2010) Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Rev Ing Construcción* 25:329–352.
124. Ilić B, Mitrović A, Radonjanin V, et al. (2018) Compressive strength improvements of cement-based composites achieved with additional milling of metakaolin. *RILEM Bookseries* 16:212–218.

125. Shvarzman A, Kovler K, Grader G., Shter G. (2003) The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cem Concr Res* 33:405–416.
126. Ilić B, Radonjanin V, Malešev M, et al. (2017) Study on the addition effect of metakaolin and mechanically activated kaolin on cement strength and microstructure under different curing conditions. *Constr Build Mater* 133:243–252.
127. Štubňa I, Varga G, Trník A (2006) Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting. *Építőanyag évf.* doi: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2006.2
128. Vizcayno C, de Gutiérrez RM, Castello R, et al. (2010) Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Appl Clay Sci* 49:405–413.