

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS CAOLINES SOBRE EL DESEMPEÑO DE MORTEROS ADICIONADOS CON MK

INFLUENCE OF THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF KAOLINS ON THE PERFORMANCE OF ADDED MORTARS WITH MK

JANNETH TORRES AGREDO

Miembro Grupo Materiales Compuestos, Ph.D, Universidad Nacional, jtorresag@unal.edu.co

RUBY MEJÍA DE GUTIÉRREZ

Director Grupo Materiales Compuestos, Ph.D, Universidad del Valle, rudeguti@hotmail.com

Recibido para revisión septiembre 22 de 2006, Aceptado febrero 12 de 2007, versión final marzo 06 de 2007

RESUMEN: El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación, cuyo objetivo primordial fue la producción de Metacaolín (MK) para uso como adición puzolánica en morteros y concretos de cemento Pórtland. El artículo está enfocado en evaluar el desempeño de dos tipos de Metacaolines, cuya materia prima difiere en su composición mineralógica (48 y 97% de caolinita). Se determinó la actividad puzolánica por medio de la norma ASTM C311 y C618 y por el contenido de cal fijada en la reacción de hidratación a través del Análisis Termogravimétrico (ATG). Se evaluaron las propiedades de absorción capilar y la permeabilidad a cloruros en morteros adicionados con el 10 y 20% de MK con respecto a la cantidad de cemento. Los resultados indicaron un mejor comportamiento para las mezclas adicionadas con MK obtenido a partir del Caolín de mayor pureza. Sin embargo, la diferencia entre las propiedades mecánicas y de durabilidad de las mezclas con el 20% de adición de los dos tipos de MK evaluados fue mínima, lo cual indica la posibilidad de utilización de caolines de menor pureza para producir este tipo de puzolana.

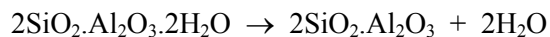
PALABRAS CLAVE: Caolín, composición mineralógica, metacaolín, puzolana, actividad puzolánica, propiedades de durabilidad.

ABSTRACT: This work forms part of a research project, aiming at using metakaolin (MK) in concrete manufacture. This paper is focused on the performance of two types of metakaolin. Origin kaolin and high purity commercial kaolin were used as raw materials which show a different mineralogical composition (48 and 97% of kaolinite). The pozzolanic activity of the metakaolin was evaluated according to ASTM C311 test and determining the amount of calcium hydroxide consumed during the pozzolanic reaction by termogravimetric analysis (TGA). The properties of capillarity absorption and chloride permeability of cement mortars were determined. Each MK was incorporated into the mortar in proportions of 10 and 20% by mass of cement. A better behaviour was verified for the mortars added by MK obtained from high purity Kaolin; nevertheless with 20% of addition the difference between the properties of the mixtures with both different MK is minimal, which indicates a possibility of utilization of poor kaolin to produce this type of pozzolan.

KEY WORDS: Kaolin, mineralogical composition, Metakaolin, pozzolanic activity, durability properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los caolines son rocas que están formadas fundamentalmente por minerales del grupo del Caolín como son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita, acompañados por impurezas de cuarzo, mica, anatasa, rutilo, ilmenita y pequeñas cantidades de turmalina, zircón y otros minerales pesados. Para su utilización, en algunas de sus aplicaciones, deben ser refinados y procesados para aumentar su blancura, pureza u otras características comerciales importantes. Específicamente, la Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) corresponde a un filosilicato formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas. Este material ha sido tradicionalmente utilizado en la fabricación de porcelana, como material de relleno y en la industria cerámica en general. A partir del tratamiento térmico controlado de este mineral se produce el Metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), según la siguiente reacción (1):



El metacaolín (MK) cuando se adiciona a morteros y concretos mejora sustancialmente el desempeño mecánico y de durabilidad, debido a que éste se combina químicamente con el hidróxido de calcio, procedente de la reacción de hidratación del cemento, para formar silicatos de calcio, silico-aluminatos y aluminatos de calcio hidratados (2), siendo considerado una puzolana de alta reactividad. Esta reactividad está relacionada con la naturaleza de la materia prima de la cual proviene (composición mineralógica y grado de cristalinidad de los minerales que formen el Caolín), las condiciones del proceso térmico (temperatura y tiempo de deshidroxilación) y sus características propias, tales como el tamaño de partícula, entre otros (3-6). El presente trabajo de investigación compara las propiedades de puzolanidad de dos Metacaolines elaborados con materia prima de diferente composición mineralógica, y presenta el efecto de su incorporación en las propiedades de absorción capilar y permeabilidad a cloruros de morteros de cemento.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el estudio se seleccionaron dos caolines procedentes de la región de Antioquia en Colombia, uno de los cuales es obtenido directamente de la mina (A) y el otro es de distribución comercial, específicamente para uso en pinturas (B). Este último, aunque corresponde al mismo mineral de partida, ha sido sometido a un tratamiento previo de purificación, lavado y delaminación. A consecuencia de lo anterior, presentan diferente composición química y mineralógica, lo cual puede apreciarse en la tabla 1. La composición mineralógica se determinó aplicando la técnica de DRX con polvo desorientado en un equipo X'Pert-MPD Philips, el cual contiene un tubo cerámico de ánodo de cobre y un tamaño de paso de $0,02^\circ$ (2θ); esta técnica es considerada de carácter semicuantitativo.

Tabla 1. Composición química y mineralógica del caolín.

Table 1. Chemical and mineralogical composition of kaolin.

Componente, %	Caolín A	Caolín B
SiO ₂	65.44	45.46
Al ₂ O ₃	22.79	38.87
Fe ₂ O ₃	0.72	1.30
CaO	0.19	-
MgO	0.51	-
Pérdidas por ignición	9.22	14.05
Caolinita	48	97
Mica	4	3
Cuarzo	48	-

Para la producción del Metacaolín (MK-A, MK-B), cada uno de los caolines fueron sometidos a un tratamiento térmico por un periodo de dos horas a 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un horno eléctrico. Estos parámetros fueron determinados en estudios anteriores (7). A los materiales obtenidos se les determinó la actividad puzolánica aplicando la norma ASTM C311 y C618; los resultados se corroboraron mediante el cálculo de la cantidad de cal fijada por la puzolana utilizando la técnica de Termogravimetría (TG).

El MK se incorporó en proporciones del 0, 10 y 20% con respecto a la cantidad de cemento en

morteros 1:2.75, utilizando arena de Ottawa y una relación agua/cementante (a/C) constante. Las características fisicoquímicas y mecánicas del Cemento utilizado (Cemento blanco nacional) se presentan en la tabla 2. El curado de los especímenes se realizó por un periodo de 60 días inmersos en agua saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La

permeabilidad de los morteros elaborados se evaluó mediante la técnica de succión capilar (8, 9) y la resistencia a la penetración de cloruros se determinó aplicando la norma ASTM C1202 y el ensayo de difusión a cloruros modificado (10).

Tabla 2. Características del cemento utilizado.
Table 2. Characteristics of the cement used.

Composición Química, %		Propiedades Físicas	
SiO ₂	21.14	Resistencia Mecánica, MPa	
Al ₂ O ₃	4.52	1 día	19.12
Fe ₂ O ₃	0.30	3 días	36.84
CaO	66.47	7 días	46.86
MgO	0.62	Finura Blaine, m ² /Kg	527.7
SO ₃	2.64	Tiempo fraguado:	
R.I.	0.23	-inicial, min.	159
Pérdida por Ignición	2.95	-final, min.	265
Composición Potencial:		Tamaño de partículas, %:	
C ₃ S: 63.8, C ₂ S: 12.6,		< 3 μm	29.41
C ₃ A: 11.0, C ₄ AF: 1.0		3 -30 μm	68.69
		> 30μm	1.90

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación De La Actividad Puzolánica

La determinación del Índice de Actividad Puzolánica con cemento se llevó a cabo aplicando la Norma ASTM C311. Se utilizó arena de Ottawa y un cemento Portland ordinario (OPC). En la figura 1 se presentan los resultados obtenidos a 7 y 28 días de curado bajo agua saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para los morteros adicionados con MK-A y MK-B, ambos procedentes del tratamiento térmico de los caolines anteriormente presentados.

Para la evaluación de este parámetro, la norma ASTM C618 precisa como valor mínimo un índice resistente igual o superior al 75% a 28 días para considerar un material como puzolana. Como se puede apreciar en la figura 1, a edades tan cortas como 7 días se logra un índice superior al 75% para MK-B en comparación con MK-A quien alcanza un índice de 60. A los 28 días de curado se supera el valor de este índice para ambas muestras,

obteniéndose resultados muy similares, que corresponden a un 50% adicional a lo especificado en la norma para considerar un material puzolánico. Esto indica que el Metacaolín obtenido con un material de mayor pureza (97% de caolinita) presenta un desempeño mecánico superior a edades tempranas. Cabe resaltar aquí, que el cemento adicionado con MK-A, obtenido a partir del caolín de baja pureza (48% de caolinita), a edad de 28 días alcanza valores de índice de puzolanicidad del 112%.

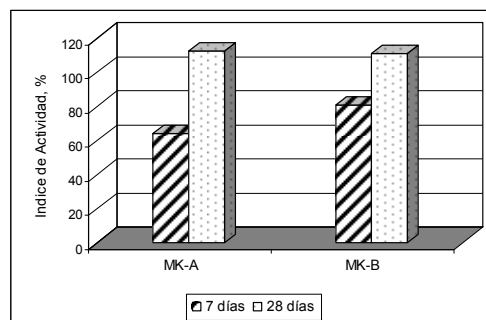


Figura 1. Índice de actividad puzolánica.
Figure 1. Pozzolanic activity index.

Otra técnica utilizada para determinar la actividad puzolánica de las muestras fue la de Termogravimetría (TG). Para este caso se utilizó el equipo Mettler Toledo Modelo TGA 850 con atmósfera de Nitrógeno y un flujo de 75 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un crisol de alúmina. Se prepararon pastas de Cemento Pórtland Ordinario adicionadas con MK-A y MK-B en proporciones del 20% con respecto a la cantidad de cemento. La determinación se realizó a una edad de curado de 60 días evaluándose en los termogramas, cuya derivada DTG es presentada en la figura 2, las pérdidas de peso del pico correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido de calcio, tal como se presentó en un estudio previo (11).

El cálculo consiste en la determinación de la cal fijada en la muestra como consecuencia de la reacción puzolánica del MK. La edad de ensayo fue seleccionada tomando como criterio que a esta edad la reacción puzolánica ha avanzado en alto grado. El ensayo reportó los resultados que se presentan en la tabla 3, donde se pudo corroborar la mayor actividad puzolánica del MK-B, es decir aquel obtenido a partir del caolín de más alta pureza en caolinita (97%). Esto coincide con diversos autores (6, 12-14) quienes han encontrado que la actividad puzolánica está fuertemente influenciada por la composición mineralógica y química del Caolín original y que además cualquier impureza mineral presente actúa como un diluyente.

Tabla 3. Porcentaje de cal (Ca(OH)_2) fijada por las pastas de OPC adicionadas.

Table 3. Lime (Ca(OH)_2) fixed by blended OPC pastes.

MUESTRA	% de Ca(OH)_2 fijada
MK-A	29.7
MK-B	47.7

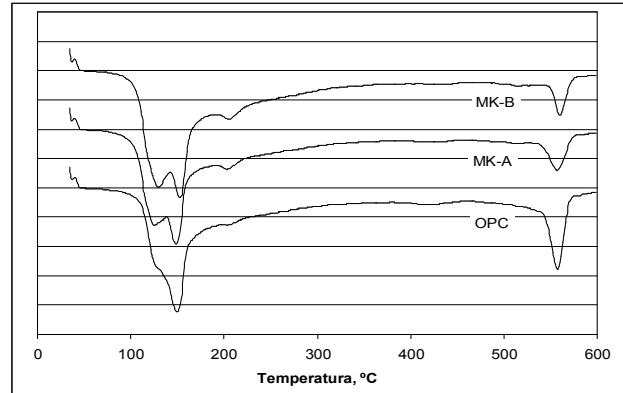


Figura 2. Curvas DTG de Pastas de Cemento con 0%, 20% MK-A y 20% MK-B.

Figure 2. DTG curves of cement pastes with 0%, 20% MK-A and 20% MK-B.

3.2 Desempeño Frente A La Durabilidad

En la figura 3 se presentan los resultados de los parámetros obtenidos en el ensayo de succión capilar, tales como la resistencia a la penetración de agua m ($\times 10^7$ s/m²) y el coeficiente de absorción capilar K ($\times 10^{-2}$) (Kg/m².s^{1/2}), respectivamente. En esta figura 3 se observa que el comportamiento del MK-B fue superior con respecto a la muestra MK-A, concordado con los resultados del ensayo de puzolanidad. Para el caso de la resistencia a la penetración de agua (m), el mortero adicionado con MK-B comparado al correspondiente con MK-A fue un 180% y un 17% superior para los porcentajes de adición del 10 y 20% respectivamente. Debe destacarse, que el comportamiento de ambas muestras MK-A y MK-B en este ensayo fue significativamente superior con respecto al patrón de referencia, tal como se aprecia en las figuras 3a y 3b.

El buen desempeño de las muestras se debe fundamentalmente en este caso al refinamiento de poros y su taponamiento causado por la reacción puzolánica, incrementándose así la durabilidad en este tipo de materiales ya que se reduce el ingreso de agentes agresivos. Este efecto ocurre, debido a que el hidróxido de calcio producido en la reacción de hidratación del cemento reacciona con la puzolana MK y produce geles adicionales, que provocan un efecto de micro relleno y por lo tanto alteran la estructura porosa del material cementicio (15).

Esta modificación en la red porosa fue comprobada por porosimetría de mercurio, donde pudo observarse que las muestras adicionadas con MK presentan una distribución de poros del 80% entre 0.01 y 0.1 μm , mientras

en la muestra no adicionada un 50% de los poros presentan un tamaño de poro superior a 0.1 μm (16).

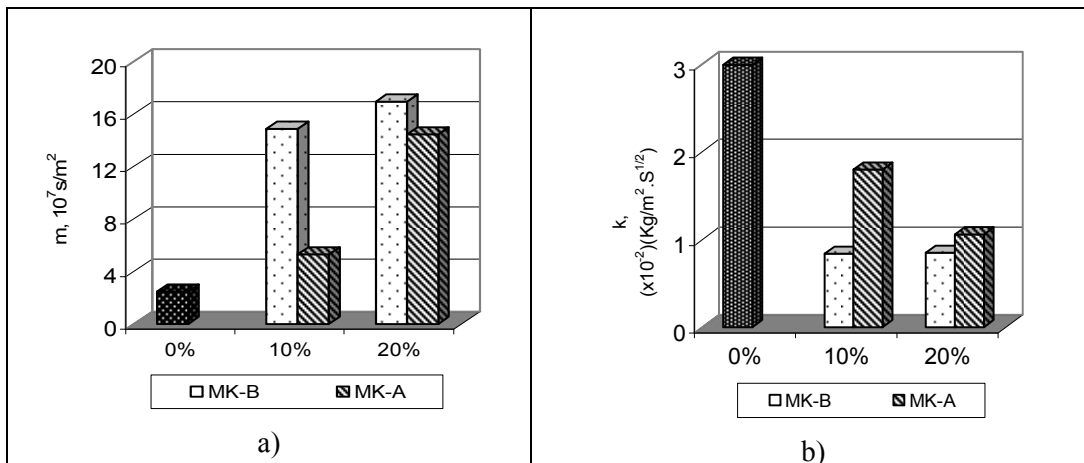
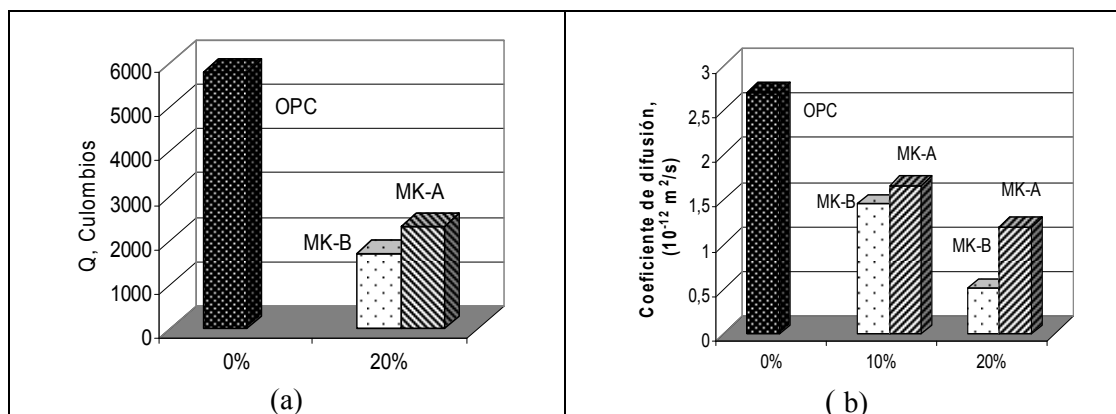


Figura 3. Ensayo de succión capilar. a) Resistencia a la penetración de agua b) Coeficiente de absorción capilar.
Figure 3. Capillary suction test. a) Resistance to the water penetration b) Coefficient of capillary absorption.

En la figura 4 se indican los resultados del comportamiento de las muestras frente a la permeabilidad a los cloruros, obtenidos a partir del ensayo de permeabilidad rápida al ión cloruro de acuerdo a la Norma ASTM C1202 y el ensayo de difusión modificado.

60 voltios durante un tiempo de 6 horas (Norma ASTM C1202), donde se observa un mejor comportamiento para las muestras adicionadas con Metacaolín en comparación con la muestra patrón (reducción de la permeabilidad a cloruros hasta en un 70%). También se encontró que la muestra MK-B fue un 27% superior en su desempeño con respecto a la muestra MK-A.

La figura 4a) presenta la carga total que pasa a través de la muestra después de la aplicación de



a) Norma ASTM C1202, b) Coeficiente de difusión de cloruros.
 a) ASTM C1202 b) Coefficient of chloride diffusion.

Figura 4. Permeabilidad a cloruros.
Figure 4. Chloride permeability.

En la determinación del coeficiente de difusión de cloruros, el cual es una evaluación de la velocidad de penetración de los iones cloruro al material, el mortero adicionado con MK-B presentó un comportamiento superior en comparación con la muestra patrón y con la MK-A. Este buen comportamiento concuerda con las investigaciones de Caldarone y Gruber (17), Kostuch, J.A., et al (18) y De Gutiérrez, R., Delvasto, S. y Talero (19), quienes han utilizado en sus estudios metacaolines de origen americano y europeo. Precisamente los últimos han obtenido $0.27 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para morteros adicionados con un 40% de MK. En el presente trabajo el coeficiente de difusión al adicionar MK al 20% fue 1/5 del obtenido en el mortero de referencia (0% de adición), es decir se alcanzó un 80% de reducción en la velocidad de penetración del ión cloruro.

En general, se pudo apreciar que los morteros adicionados con MK tuvieron un desempeño superior en los parámetros evaluados en comparación con la muestra control. También se encontró que el desempeño de las muestras adicionadas con el Metacaolín de las dos calidades, se aproxima para porcentajes de adición superiores al 10%.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por ambos métodos, es importante anotar que MK-A cumple con las especificaciones para ser considerada como una puzolana, un alto índice puzolánico y un efecto importante en las propiedades de permeabilidad capilar y penetración de cloruros de las mezclas cementicias producidas. Coinciden estos resultados con las observaciones de algunos autores (20, 21) quienes han utilizado Caolines con contenidos de caolinita entre el 38 y el 52% con desempeños bastante aceptables.

4. CONCLUSIONES

A partir del estudio realizado se puede concluir que:

La composición mineralógica de un Caolín es importante para su desempeño como puzolana (Metacaolín), en especial cuando se pretende una alta reactividad debido a que su respuesta a

edades cortas es mejorada con el contenido de Caolinita.

Sin embargo, se encontró que contenidos del 48% de Caolinita para el Caolín original permiten producir un MK con excelentes propiedades puzolánicas, específicamente a edades largas y con efectos importantes y positivos en las propiedades de durabilidad de las mezclas adicionadas.

Con base en lo anterior, se podría pensar en la utilización de Caolines de baja pureza, de tal manera que la materia prima para la producción de la puzolana será más económica en comparación con la que ha sido sometida a un proceso previo de purificación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Energía y Minería de Colciencias por la financiación otorgada al proyecto ACTICLAY Código 1106-06-10941 en el marco del cual fue realizado este estudio. Así mismo a la empresa Cementos Argos, planta Nare, por el aporte de algunos de los materiales utilizados en la parte experimental y al centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM).

REFERENCIAS

- [1] MOYA, J. S. Últimos avances sobre el Tratamiento Térmico del Caolín: Formación o no de Puzolanas Artificiales. Memorias Congreso Puzolanas Naturales, Cenizas Volantes y Similares en la Construcción, Cemento y Hormigón. 1998. 71-75.
- [2] CALDARONE, A., GRUBER, A., y BURG, G. High-Reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Mixture. J. ACI Mat., 37-41, 1994.
- [3] KAKALI, G., et al. Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity. Appl. Clay Sci., 20,; 73-80, 2001.

- [4] AMBROISE, J., MARTIN-CALLE, S. Y., PERA, J. Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin, Proc. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 731-747, 1992.
- [5] SHVARZMAN, A., et al. The Effect of Dehydroxylation/amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite. Cem. and Conc. Res., 405-416, 2003.
- [6] MURAT, M. Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. II. Influence of Mineralogical Properties of the Raw-Kaolinite on the Reactivity of Metakaolinite. Cem. and Conc. Res., 13, 511-518, 1983.
- [7] MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; TORRES, J., GUERRERO, C.E. Análisis del Proceso Térmico de producción de una puzolana. Mat. de Const., 54, 65-72, 2004.
- [8] FAGERLUND, G. On the Capillarity of Concrete. Nordic Conc. Res., 6, 20, 1982.
- [9] EMPA – SIA 162/1. Test No. 5 – Water Conductivity, Suiza, 1989.
- [10] DE GUTIERREZ, R., GUTIERREZ, C. Ensayo modificado de permeación a cloruros en materiales cementicios, Proc. 2nd NACE Latin Region Corrosion Congress, Brasil, Septiembre, 1996.
- [11] TORRES AGREDO, J., MEJÍA DE GUTIERREZ, R. Técnicas utilizadas en la producción y caracterización de puzolanas. Rev. de la Esc. Col. de Ing., 15, 59, 24-28, 2005.
- [12] PERA, J., AMBROISE, J. Pozzolanic Properties of Calcined Paper Sludge, Proc. of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), South Africa, 2003.
- [13] MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. Cem. and Conc. Comp., 15; 185-214, 1993.
- [14] WALTERS, G.V, JONES, T.R. Effect of Metakaolin on Alkali-silica reaction in concrete manufactured with reactive aggregate, 2nd Int. Conf. Durability of Concrete, 941-953, Canada 1991.
- [15] KHATIB, J. M., WILD, S. Pore Size Distribution of Metakaolin Paste. Cem. and Conc. Res., 26, 10, 1545-1553, 1996.
- [16] TORRES, J., MEJIA DE GUTIERREZ, R., PUERTAS, F. Effect of kaolin treatment temperature on mortar chloride permeability. Mat. de Const., 57 (285); 36-43, 2007.
- [17] CALDARONE, M. A., GRUBER, K. A. High Reactivity Metakaolin (HRM) for High Performance Concrete, Proceedings International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 2, 815-827, 1995.
- [18] KOSTUCH, J.A., Walters, V., JONES, T. High Performance Concretes Incorporating Metakaolin: A Review, Concrete 2000, 1800-1811.
- [19] DE GUTIÉRREZ, R., DELVASTO, S., TALERO, R. Una Nueva Puzolana para Materiales Cementicios de Elevadas Prestaciones. Mat. de Const., 50, 260, 5-12, 2000.
- [20] BADOGIANNIS, E., et al. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. Cem. and Conc. Comp., 27, 197-203, 2005.
- [21] BATIS, G., et al. The effect of Metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. Cem. and Conc. Comp., 27, 125-130, 2005.