

Proceso de hidratación de pastas de OPC adicionadas con caolín tratado térmicamente

Hydration process in ordinary portland cement paste with thermally treated kaolin

Janneth Torres^a, Ruby Mejía de Gutiérrez^{b}, Ricardo Castelló^c, Carmen Vizcayno^c*

^aDepartamento de Ingeniería Civil y Agrícola, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, Colombia.

^bEscuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Edificio 349. Cali, Colombia.

^cCentro de Ciencias Medioambientales, CSIC, 28006 Madrid, España.

(Recibido el 7 de julio de 2007. Aceptado el 9 de noviembre de 2007)

Resumen

Se presentan los resultados de un estudio relacionado con el proceso de hidratación de pastas de cemento Portland ordinario (OPC) adicionadas con un caolín tratado térmicamente (KTT) en un rango de temperaturas entre 500 y 900°C. Para la preparación de las pastas, la adición fue incorporada en un porcentaje del 20% con respecto a la cantidad de cemento. La caracterización de las pastas se realizó por difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Las principales fases presentes en el sistema KTT-cemento, a la edad de 60 días de curado, fueron el gel de silicato cálcico hidratado (CSH), la gellenita hidratada (C_2ASH_8) de carácter amorfo y la portlandita (CH). Los resultados mostraron que la temperatura de tratamiento del caolín afecta la composición de fases del sistema hidratado.

----- **Palabras clave:** cemento adicionado, caolín, metacaolín, productos de hidratación, tratamiento térmico.

* Autor de Correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 330 24 36, fax: + 57 + 2 + 339 24 50, correo electrónico: rudeguti@univalle.edu.co (R. de Gutiérrez).

Abstract

The results obtained in an experimental study that analyzed the hydration process of ordinary Portland cement (OPC) paste with 20% addition of thermally treated kaolin (TTK) are presented. The kaolin was thermally treated between 500 and 900°C. Resulting pastes were analyzed by x-ray diffraction (XRD), differential thermogravimetry (DTG) and scanning electronic microscopy (SEM). After 60 curing days the main phases present in the TTK-cement system were the CSH gel, Gehlenite Hydrated Amorphous (C_2ASH_8) and Portlandite (CH). The kaolin treatment temperature affects the hydrated system phase composition.

----- *Keywords:* blended cement, kaolin, metakaolin, hydration products, thermal treatment.

Introducción

El metacaolín (MK) es una puzolana clase N de alta reactividad, acorde a la clasificación dada en la norma ASTM C618, el cual se produce por la deshidroxilación de la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en un rango de temperatura determinado que generalmente oscila entre 600 y 800°C. Este proceso de transformación y su relación con la actividad puzolánica ha sido objeto de diversas investigaciones [1, 2, 3], las cuales han demostrado que el MK adicionado al concreto permite obtener mayor resistencia a la compresión y un notable mejoramiento de la durabilidad [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

La hidratación de cementos adicionados con MK se ha considerado de carácter similar a la del cemento Pórtland no-adicionado [14]. Diferentes investigadores han expresado que los productos de la reacción del metacaolín con hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a temperatura ambiente son principalmente gelenita hidratada (C_2ASH_8), silicato de calcio hidratado (CSH) y pequeñas cantidades de aluminato de calcio hidratado (C_4AH_{13}) [15, 16, 17]. A temperaturas de curado y concentraciones de hidróxido de calcio elevadas, se reporta que el aluminato tetra-cálcico hidratado cambia a una forma cúbica llamada hidrogarnet (C_3AH_6) [18, 19]. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento de un caolín de origen colombiano en el proceso de hidratación de pastas de cementos adicionados, y en particular verificar el tipo de productos de hidratación generados.

Materiales y procedimiento experimental

El caolín utilizado en la presente investigación corresponde a un material disponible comercialmente en Colombia, cuya composición química se presenta en la tabla 1; este material contiene un porcentaje aproximado de Caolinita del 97%.

Para el estudio del proceso de hidratación se elaboraron pastas de cemento Pórtland ordinario (OPC) (ver composición en la tabla 1) con un

porcentaje de adición del 20% como reemplazo del peso de cemento. Las adiciones evaluadas se obtuvieron mediante tratamiento térmico del caolín (K) durante 2 horas a temperaturas entre 500°C y 900°C con intervalos de 100°C. La relación agua/cementante para la muestra patrón (0% de adición) fue de 0,32 y para las pastas adicionadas con el caolín tratado térmicamente (KTT) fue del 0,45, debido a la mayor demanda de agua al incorporar la adición. Las pastas fueron curadas a edades hasta de 180 días a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y con una humedad relativa mayor del 95%. En el presente artículo se reportan los resultados obtenidos para las pastas con 60 días de curado.

Tabla 1 Composición química del Caolín y del Cemento

Componente, %	Caolín(K)	Cemento (OPC)
SiO_2	45,46	19,83
Al_2O_3	38,87	6,35
Fe_2O_3	1,30	4,18
CaO	-	63,33
MgO	-	2,54
SO_3	-	2,20
Pérdida al fuego	14,05	0,00

Después de cumplido el tiempo de curado, las pastas fueron pulverizadas y sometidas a un proceso de congelamiento con acetona y etanol para detener su proceso de hidratación. Las muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) en un equipo X'Pert-MPD Philips. También se aplicó la técnica de termogravimetría utilizando su derivada (DTG) en un equipo Setsys 16 Instrument provisto de un crisol de platino, una atmósfera de argón con un flujo de 6.3L/h y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Adicionalmente, con el fin de evaluar la morfología de los productos de hidratación, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB).

Resultados y discusión

Características del material tratado térmicamente (KTT)

La figura 1 presenta la microestructura del caolín utilizado y su efecto en la temperatura

de tratamiento. Tal como se observa, el caolín original consiste de cristales heterométricos bien definidos de tamaños entre 2 a 2,5 μm o 0,2 a 0,3 μm (figura 1a). A 500 °C aparecen zonas de fractura y huellas de agrietamiento a consecuencia del enfriamiento rápido, aunque en general se continua apreciando el hábito cristalino de la caolinita (figura 1b).

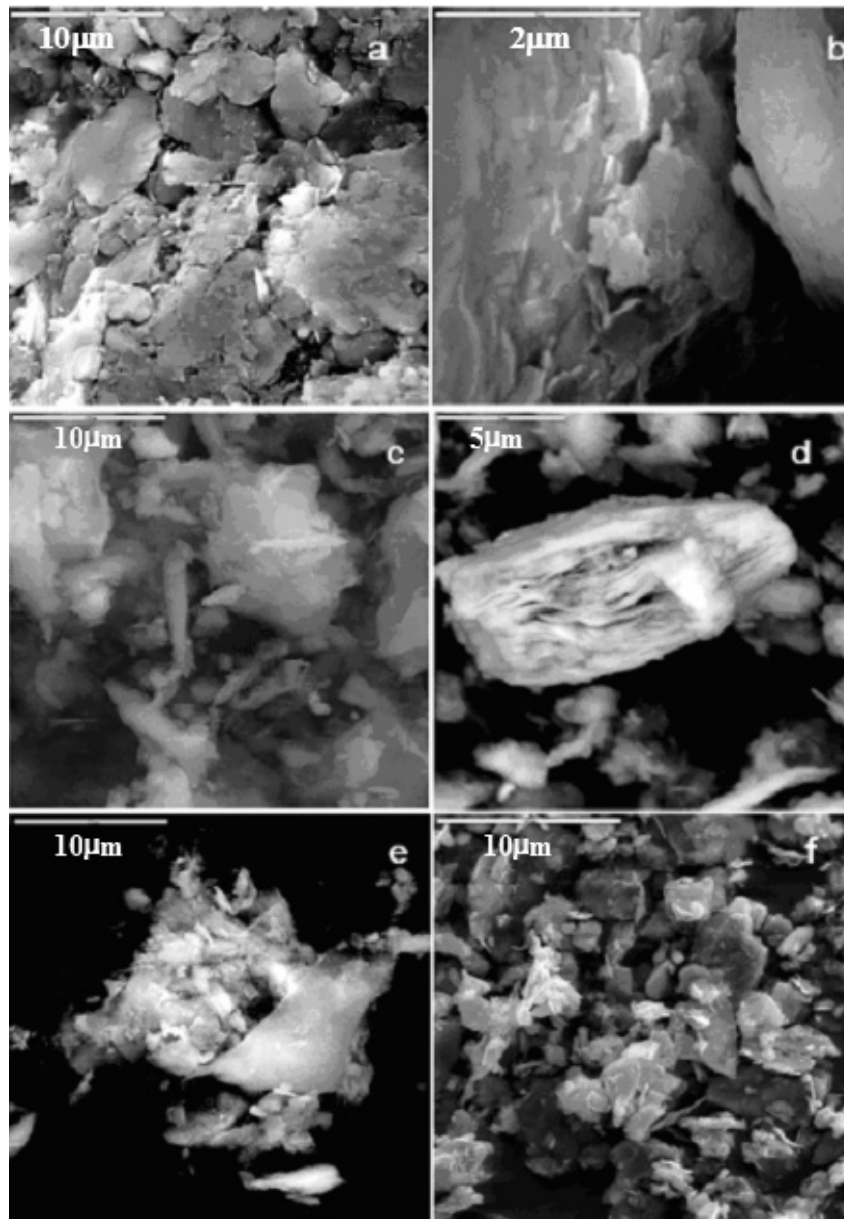


Figura 1 Microscopía electrónica del caolín a temperatura (a) ambiente, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C y (f) 1.000°C

Según se aumenta la temperatura de calentamiento disminuye la cristalinidad; así a 700°C los cristales aparecen poco definidos, con bordes borrosos (figura 1c) como consecuencia de la formación del metacaolín (material amorfo). A 800 °C algunas zonas del material retienen el aspecto laminar observándose formas “empaquetadas” (figura 1d); a 900 °C se aprecia nuevamente cierta cristalinidad que se confirma a 1.000 °C, aunque el orden cristalino típico de la caolinita ha desaparecido para dar lugar a cristales de formas más o menos prismáticas laminares (figura 1e, 1f). Estos cambios concuerdan con los grados de deshidroxilación de la caolinita, determinados con base en las pérdidas de peso de caolinita a las diferentes temperaturas de tratamiento; estos son 0,73 a 500 °C, 0,90 a 600 °C, 0,96 a 700 °C y 0,97 a 800 °C [5]. En la figura 2 se presentan los difractogramas obtenidos en cada caso.

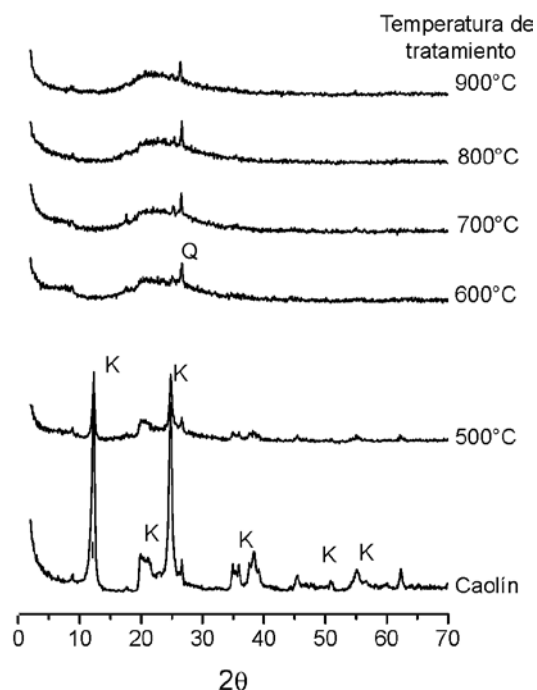


Figura 2 DRX para las muestras de KTT. K: Caolinita, Q: Cuarzo

Estudio por difracción de rayos X en las pastas (DRX)

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos por DRX en las pastas adicionadas con KTT a una edad de curado de 60 días. Como principales fases en el sistema se aprecian, portlandita (CH) y el gel de CSH, que se caracteriza por el levantamiento de la línea base en la región entre 27 y 35 (2θ). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Frías y Cabrera [16].

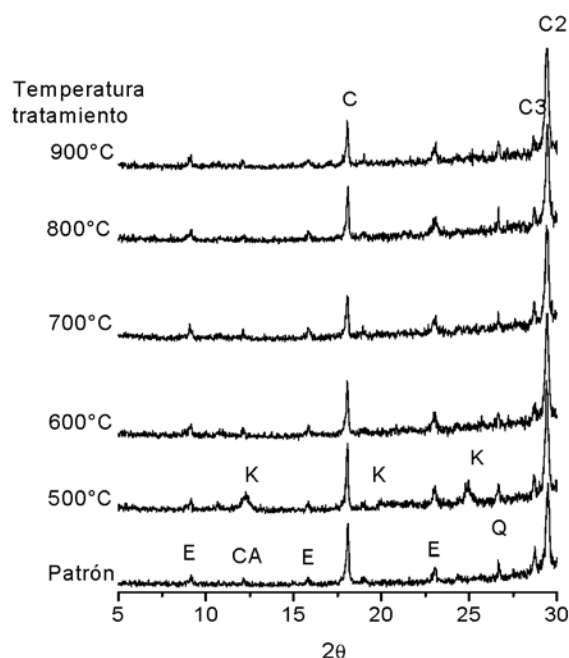


Figura 3 DRX de las pastas de OPC adicionadas con KTT. E: Etringita, CA: CAH_{10} , C: Ca(OH)_2 , K: Caolinita, Q: Cuarzo, C3: Silicato tricálcico, C2: Silicato bicálcico.

En general, en los difractogramas de la figura 3 se observa la presencia de silicatos dicálcicos y tricálcicos procedentes del cemento sin hidratar. Así mismo, en el correspondiente a la pasta adicionada con caolín tratado a 500°C aparecen los picos característicos de la caolinita, ubicados en 12,4; 20,1 y 24,9 (2θ), lo cual confirma la presencia de caolinita no-deshidroxilada en la pasta cementicia. Esto está directamente relacionado

con las transformaciones microestructurales en el caolín original (figura 2) [5]. En concordancia con esto, en la figura 3 se observa que el pico ubicado en 18,08 (2 θ), correspondiente al CH procedente de la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento disminuye a medida que la temperatura de tratamiento del caolín se incrementa entre 700 y 800°C, lo cual está asociado a la mayor actividad puzolánica del material a estas temperaturas; en este rango de temperatura se privilegia la formación de metacaolín (MK) [5]. Por el contrario, a los 900°C se observa un leve aumento de la intensidad del pico C, lo que indica un decrecimiento en su actividad puzolánica, debido al inicio de un proceso de cristalización en la formación de nuevas fases de mayor carácter cristalino [20, 21]. Cabe anotar, que en las mezclas adicionadas no se pudo detectar por medio de esta técnica la presencia del aluminato tetra-cálcico hidratado (C_4AH_{13}), ni de la gellenita hidratada (C_2ASH_8), al no presentarse los picos ubicados en 10,7 y 7,2 (2 θ); esto podría atribuirse a una baja cristalinidad [16].

Análisis Termogravimétrico (DTG)

En la figura 4 se presentan los resultados del estudio realizado por DTG y en la tabla 2 se presenta una recopilación de los rangos de temperatura a la cual se pueden presentar los compuestos típicos de mezclas cementicias, información extraída de la bibliografía consultada [14, 22, 23, 24, 25, 26]. Como se observa en la figura 4, en la muestra patrón (OPC) se encontraron presentes principalmente los siguientes compuestos: El gel de CSH y el hidróxido de calcio. En general, es posible un solapamiento entre los picos correspondientes al gel de CSH y la etringita, debido a las temperaturas de deshidratación similares. En cuanto a los productos formados por la reacción entre el KTT y el hidróxido de calcio (CH) procedente de la reacción de hidratación del cemento, se encontraron como principales compuestos, además del CH remanente, el gel de CSH y la gellenita hidratada (pico b).

La existencia de gellenita aquí evidenciada y su no-aparición en el ensayo de DRX confirma su carácter amorfo o de muy baja cristalinidad. Es

de anotar, un leve incremento en la proporción de gellenita, a la par de una disminución en la intensidad del pico correspondiente a CH al comparar las pastas obtenidas con KTT a temperaturas entre 600 y 800 °C. Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos por Shvarzman et al. [22], quienes utilizando la misma técnica reportaron que existe una relación lineal entre los contenidos de las fases CH y gellenita con el incremento en la concentración de MK en la mezcla. Al igual que en DRX, no se observó la presencia de C_4AH_{13} en las pastas evaluadas.

Tabla 2 Picos DTG característicos para los compuestos de hidratación [14, 22, 23, 24, 25, 26].

Compuesto	Notación	Temperatura (°C)
C-S-H	a	~115-120
C_2ASH_8	b	~180-220
$Ca(OH)_2$	c	~460-530
C_4AH_{13}	-	~230-285

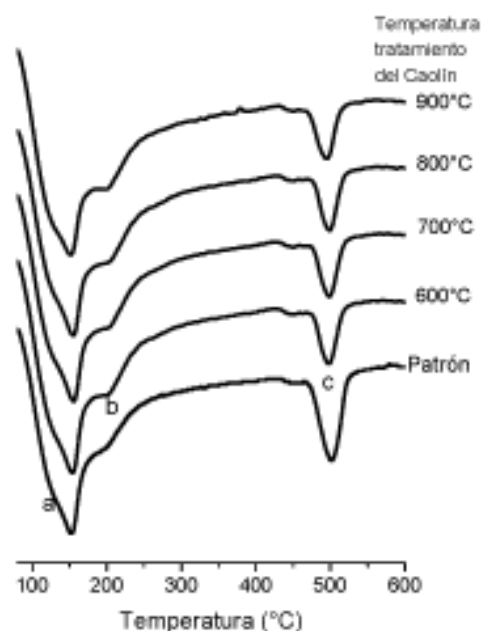


Figura 4 Perfiles DTG para las pastas de OPC adicionadas con KTT (20%) a 60 días de curado

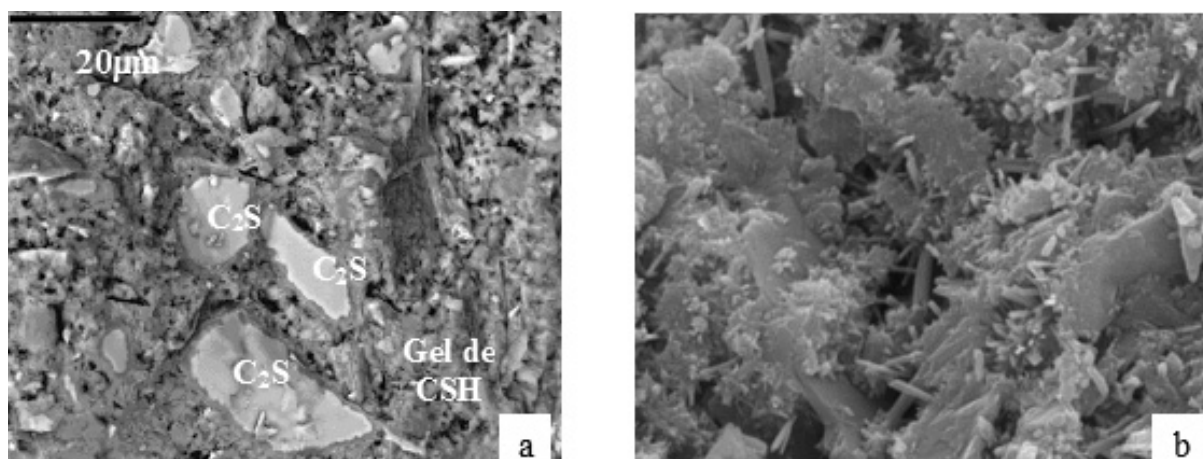


Figura 5 Imágenes por MEB de OPC. (a) Silicatos cálcicos y CSH (b) Etringita y CSH

Estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en pastas de OPC sin adición y adicionadas con el 10% de caolín tratado térmicamente, luego de un período de curado de 60 días. Se utilizó un equipo ZEISS 960 DSM, el cual tiene un detector de electrones retrodispersador tipo Scintillator (Robinson) y un sistema de microanálisis Link-ISIS. A partir de lo reportado en la literatura [27, 28, 29] y por medio de los microanálisis realizados, se identificaron las diferentes fases. En las figuras 5 y 6 se presentan las imágenes correspondientes.

En la figura 5, correspondiente al OPC sin adición, se aprecian los siguientes compuestos: el gel de CSH, el $Ca(OH)_2$, cristales de etringita y granos de cemento sin reaccionar asociados a las fases C_2S y C_3S , algunos de los cuales están rodeados de una capa de material hidratado, concordando así con lo reportado por otros investigadores para pastas maduras de OPC [26]. También se observa en estas microfotografías la presencia de una red de poros bastante fina. La gellenita hidratada fue imposible de detectar por esta técnica.

Es de anotar, la presencia de material no reactivo en las imágenes de las pastas con Caolín tratado a 500 y 900°C, corroborando lo expresado anteriormente.

Conclusiones

Del presente estudio se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- La reacción entre el KTT y el hidróxido de calcio, procedente de la hidratación del cemento genera como productos el gel de CSH, y la gellenita hidratada C_2ASH_8 de carácter amorfo. No se observó en ninguna de las muestras evaluadas a la edad de 60 días de curado la presencia de C_4AH_{13} .
- La temperatura de tratamiento del caolín modifica la proporción de las fases hidratadas presentes e induce a la presencia de compuestos que actúan como rellenos. A 500°C se observaron partículas de caolinita y a 900°C material silicoaluminoso no reactivo, compuestos que se comportan en la pasta como relleno.
- Siendo la gellenita hidratada la única fase aluminica, producto de la reacción puzolánica en las pastas adicionadas, el incremento en ésta trae como consecuencia una disminución en la fase CH. En este sentido, las temperaturas de tratamiento óptimas para obtener un material de mayor puzolanidad (MK) a partir del caolín están entre 700 y 800°C.

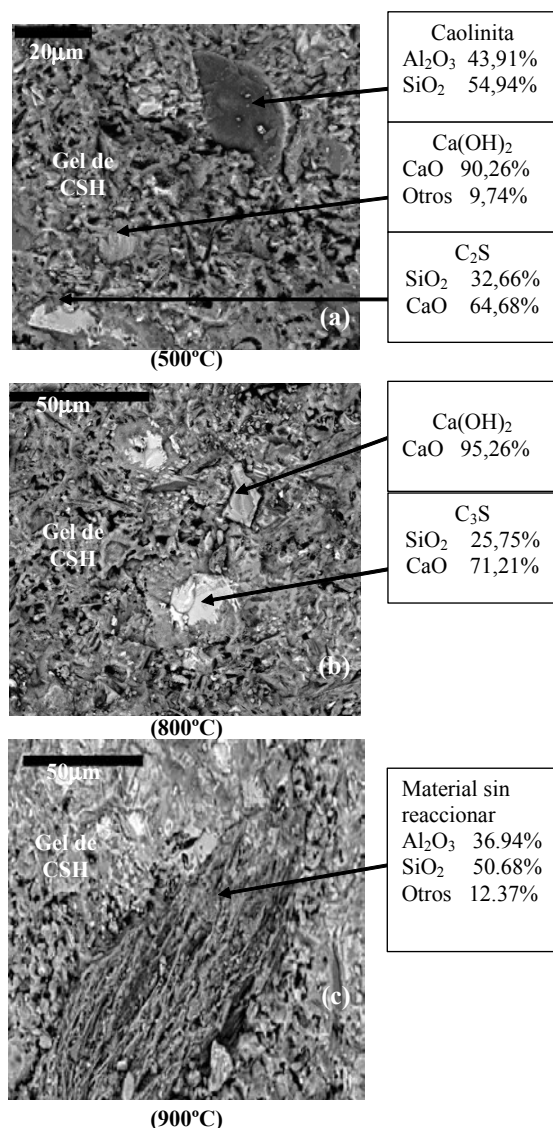


Figura 6 Imágenes por MEB de las pastas adicionadas al 10% de KTT

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad del Valle, Colciencias, Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC) y al Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM).

Referencias

1. A. K. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter. "The effect of dehydroxilation/amorphization degree

on pozzolanic activity of kaolinite". *Cem. Concr. Res.* Vol. 33. 2003. pp. 405-416.

2. H. Rahier, B. Wullaert, B. Van Mele. "Influence of the degree of dehydroxilation of Kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses". *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 62. 2000. pp. 417-427.
3. R. M. de Gutiérrez, J. Torres, C. E. Guerrero. "Análisis del proceso térmico de producción de una puzolana". *Materiales de Construcción.* Vol. 54. 2004. pp. 65-72.
4. J. Torres, R. M. de Gutiérrez, F. Puertas. "Efecto de la temperatura de tratamiento de un caolín en la permeabilidad a cloruros de morteros adicionados". *Materiales de Construcción.* Vol. 57. 2007. pp. 61-69.
5. R. M. de Gutiérrez, J. Torres, C. Vizcayno, R. Castello. "Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of blended mortars and concretes". *Clay Minerals*, en prensa.
6. G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsivilis, E. Badogiannis. "The effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars". *Cement and Concrete Composites.* Vol. 27. 2005. pp. 125-130.
7. L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre. "Durability of mortars modified with metakaolins". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 33. 2003. pp. 1473-1479.
8. M. Frías, J. Cabrera. "Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 30. 2000. pp. 561-569.
9. R. M. de Gutiérrez, S. Delvasto, R. Talero. "Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones". *Materiales de Construcción.* Vol. 50. 2000. pp. 5-12.
10. C. Poon, S. Azhar S., M. Anson, Y. Wong. "Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures". *Cem. Concr. Compos.* Vol. 25. 2003. pp. 83-89.
11. H. A. Razak, H. S. Wong. "Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 35. 2005. pp. 688-695.
12. A. Boddy, R. D. Hooton, K. A. Gruber. "Long-Term Testing of the Chloride-penetration Resistance of Concrete Containing High-Reactivity Metakaolin". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 31. 2001. pp. 759-765.
13. A. H. Asbridge, G. A. Chadbourn, C. L. Page. "Effects of Metakaolin and the Interfacial Zone on the Diffusion on chloride ions through Cement Mortars". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 31. 2001. pp. 1567-1572.

14. P. S. De Silva, F. P. Glasser. "Hydration of cements based on Metakaolin". *Therm. Adv. Cem. Res.* Vol. 3. 1990. pp. 167-177.
15. F. Massazza. "Pozzolanic cements", *Cem. Concr. Composites*. Vol. 15. 1993. pp. 185-214.
16. M. Frias, J. Cabrera. "Influence of MK on the Reaction Kinetics in MK/lime and Mk-blended cement systems at 20°C". *Cem. Concr. Res.* Vol. 31. 2001. pp. 519-527.
17. M. Murat. "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 13. 1983. pp. 259-266.
18. P. S. De Silva, F. P. Glasser. "Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 23. 1993. pp. 627-639.
19. M. Frias, M. I. Sanchez de Rojas. "The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK/blended cement matrices at 60°C". *Cem. and Concr. Res.* Vol. 33. 2003. pp. 643-649.
20. J. A. Bain. "Mineralogical assessment of raw material for burnt clay pozzolanas", *Lime and Alternative Cements*, London, Crowthorne : TRRL. 1974. pp. 60-73.
21. J. A. Forrester, Burnt clay pozzolanas, *Lime and Alternative Cements*, London, Crowthorne : TRRL. 1974. pp. 53-59.
22. A. K. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter. "Hydration of portlandite-metakaolin and portland cement-metakaolin systems". *Proc 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*. South Africa. 2003.
23. M. Oriol, J. Pera. "Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment". *Cem. Concr. Res.* Vol. 25. 1995. pp. 265-270.
24. M. Murat. "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II. Influence of mineralogical properties of the Raw-Kaolinite on the reactivity of metakaolinite". *Cem. Concr. Res.* Vol. 13. 1983. pp. 511-518.
25. J. I. Bhatti. "A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems". *Thermochimica Acta*. Vol. 189. 1991. pp. 313-350.
26. J. P. Goncalves. "Avaliação da hidratação de pastas de cimento Portland com metacaulinita por meio de análise térmica". *Anais Conferencia Brasileira de Materiais e Tecnologias Nao-Convencionais. NOCMAT*. Brasil. 2004. pp. 242-251.
27. S. Diamond. "The microstructure of cement paste and concrete- a visual primer" *Cem. Concr. Compos.* Vol. 26. 2004. pp. 919-933.
28. J. I. Escalante-Garcia. J.H. Sharp. "The Chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements". *Cem. Concr. Compos.* Vol. 26. 2004. pp. 967-976.
29. K. Scrivener. "Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures: Understanding and Quantification". *Cem. Concr. Compos.* Vol. 26. 2004. pp. 935-945.