

# **TESIS DOCTORAL**

**2020**

## **CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS RECICLADOS PARA SU USO EN CEMENTOS**

**ISABEL SÁNCHEZ VIGIL DE LA VILLA**

### **PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**Directores**

**ANTONIO ZAPARDIEL PALENZUELA**

**(Catedrático de Universidad. UNED)**

**ROSARIO GARCÍA GIMÉNEZ**

**(Catedrática de Universidad. UAM)**



# AGRADECIMIENTOS

Antes de entrar en el desarrollo de los contenidos de esta tesis doctoral, me gustaría dedicar estas líneas a todas aquellas personas e instituciones que de una manera u otra han participado en el desarrollo de la misma, a quienes aprovecho para expresar mi más sincero reconocimiento.

Mis primeros agradecimientos van dirigidos a mis directores de tesis, los Dres. D. Antonio Zapardiel Palenzuela y D<sup>a</sup>. Rosario García Giménez, a los que agradezco profundamente su ejemplar dedicación y esfuerzo, así como su apoyo y estímulo constantes a lo largo de todo el trabajo y sin cuyas aportaciones no habría sido posible esta tesis doctoral.

Quiero igualmente aprovechar la oportunidad que me brinda esta ocasión para destacar la inestimable colaboración del Dr. Moisés Frías Rojas del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, en la realización de los ensayos experimentales, así como las colaboraciones y aportaciones de la Dra. Laura Tormo y de Dña. Marta Furio del Laboratorio de Técnicas de Análisis no destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales, ambas instituciones pertenecientes al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C). Junto a ellos, debo igualmente expresar mi gratitud al Dr. Mario Ramírez Fernández del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), así como mi más sincero agradecimiento y afecto a D. Santiago Yagüe por su apoyo y ayuda durante estos difíciles años de preparación.

Hago extensivo mi reconocimiento a la Universidad Nacional de Educación a Distancia (U.N.E.D) y al Departamento de Geología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid (U.A.M), por haber permitido la realización de este trabajo.

Por último, quisiera finalizar con un especial y cariñoso agradecimiento a mi familia.

A todos vosotros, Muchas Gracias.



# RESUMEN

Las políticas europeas apuestan por la transición hacia una economía que utilice eficientemente sus recursos y con pocas emisiones de CO<sub>2</sub>, desacoplando el crecimiento económico del uso de recursos y de energía, así como de la emisión de gases de efecto invernadero. La industria cementera, por sus características, es uno de los principales sectores que contribuyen al incremento de las emisiones de gases invernadero, por lo que se ha tratado de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera durante la fabricación del cemento Portland. El uso de puzolanas es una posible solución y el metacaolín (MK) procedente de la caolinita, se considera puzolana, cuyo uso está registrado en las normas internacionales vigentes para la fabricación de cementos comerciales (UNE-EN 197-1, 2005). Sin embargo, en la actualidad, se sigue investigando sobre las condiciones óptimas del proceso de activación, térmica o química, que mejore las prestaciones del MK en cementos mezclados

En la presente Tesis Doctoral se evalúa el efecto combinado de la activación térmica y la utilización del óxido de cinc como activador químico, así como la influencia de calcita en la reactividad del MK procedente de una caolinita natural, mediante la caracterización de los productos de la reacción puzolánica y las transformaciones que se puedan producir con el tiempo para determinar su utilización como puzolana en la elaboración de cementos.

En primer lugar, se lleva a cabo la caracterización química mineralógica morfológica microestructural, comportamiento térmico y distribución de tamaños de grano en la caolinita natural. Según su composición mineralógica se eligen como temperaturas de calcinación para los estudios posteriores, 600 y 750°C para poder determinar la influencia de la desagregación de MK en la puzolanidad de la caolinita natural.

En segundo lugar, se caracterizan, de forma análoga a como se hizo con la caolinita natural, los productos obtenidos como resultado de la calcinación a 600°C y 750°C durante 2 horas de la caolinita natural y de la mezcla de caolinita natural con 1,0% de ZnO. Las calcinaciones aumentan la desagregación y alteración superficial de los agregados, hecho que potencia el activador químico que, al no modificarse estructuralmente con los tratamientos térmicos, se fija sobre los defectos superficiales de los agregados aumentando el área superficial, la porosidad y la superficie reactiva de los agregados. La calcinación mantiene al silicio en coordinación (IV) tetraédrica, favorece la sustitución de silicio por aluminio en la capa tetraédrica, y origina la existencia de aluminio en coordinación (V) en la capa octaédrica.

En tercer lugar, se evalúan los aspectos científicos mediante el estudio de la actividad puzolánica en los distintos sistemas caolinita natural y mezclas activadas/cal a varios tiempos de reacción (1, 7, 28, 90 y 360 días) mediante el método químico acelerado que simula las condiciones de la reacción de hidratación de un cemento Portland. La caolinita natural y mezcla activadas presentan alta actividad puzolánica hasta alcanzar su valor máximo a los 90 días de reacción. El aumento de temperatura y el ZnO aumentan la reactividad de la puzolana al favorecer la desagregación de sus constituyentes microgranulares. A 750°C/2h y tiempo de reacción máximo (360 días) disminuye la reactividad de la puzolana debido a la formación de óxidos dobles libres junto con los productos de la reacción

En cuarto lugar, aplicando las técnicas de identificación, cuantificación y análisis morfológico utilizadas anteriormente se estudia la evolución y estabilidad de las fases hidratadas generadas

durante la reacción puzolánica. Los productos de la reacción en los sistemas caolinita natural activada/cal fueron fases amorfas de geles CSH y CSAH, junto con las fases cristalinas moscovita 3T y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), esta última evoluciona hacia la formación de la fase estable stratlingita, al aumentar el tiempo de reacción. La calcinación a 750°C/2h aumenta los contenidos de las fases reactivas y potencia la formación y evolución de los productos de la reacción. En las mezclas activadas térmicamente, la presencia de ZnO inhibe la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), siendo la stratlingita la fase estable de la reacción puzolánica para todos los tiempos analizados y manteniéndose el resto de los productos de la reacción. En todos los casos, el mecanismo de formación de los productos de la reacción es la nucleación heterogénea, puesto que las estructuras de los materiales formados se desarrollan y crecen sobre un sustrato (agregado) que ejerce de soporte o núcleo de cristalización. Se detectan grupos carbonato en la estructura de la calcita y grupos carbonato en región interlamina que neutralizan la carga positiva de esta región en las estructuras tipo LDH (filosilicato/carbonato). En todos los productos de hidratación el silicio está en coordinación tetraédrica, mientras que el aluminio se presenta en coordinación tetraédrica y octaédrica.

En quinto lugar, se aborda la modelización termodinámica de los sistemas caolinita natural y mezclas activadas/cal para predecir la estabilidad de cada una de las fases formadas, en dichos sistemas con el tiempo de reacción. El análisis de estabilidad para el sistema caolinita natural activada/cal, evidencia que las fases de geles CSH son termodinámicamente estables a un día de reacción, evolucionando el sistema al campo de estabilidad de la stratlingita para el resto de los tiempos analizados. En el sistema mezcla activada/cal la temperatura de calcinación controla las fases estables termodinámicamente; así, a 600°C/2h, moscovita es la fase estable a un día de reacción, evolucionando el sistema al campo de estabilidad de la stratlingita para el resto de los tiempos analizados, mientras que a 750°C/2h, las fases estables son los geles CSH.

En sexto y último lugar, se estudia la evolución y estabilidad de las fases hidratadas generadas durante la reacción puzolánica en los sistemas caolinita natural y mezclas con calcita activadas/cal aplicando las técnicas de identificación, cuantificación y análisis morfológico. Los productos de la reacción después de 28 días fueron, además de los geles CSH, moscovita 3T, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ). A temperatura ambiente, moscovita 3T y LDH (filosilicato/carbonato) son los productos de la reacción mayoritarios en las mezclas. Un incremento de la concentración de calcita, favorece la presencia de aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) mientras que la misma proporción de caolinita y calcita potencia la presencia de LDH (filosilicato/carbonato). En las mezclas con la misma proporción caolinita/calcita, la temperatura de calcinación determina la fase dominante de la reacción: 600°C/2h fija stratlingita y 750°C/2h lo hace hacia LDH (filosilicato/carbonato). En el resto de las mezclas se favorece la formación del  $C_4AH_{13}$  y del LDH (filosilicato/carbonato), en todas las condiciones de calcinación. Los geles CSH se desarrollan sobre los defectos estructurales de los filosilicatos que actúan como sustrato de crecimiento. En las mezclas con calcita, los geles CSH recubren la calcita formando agregados microlaminares arrugados, con alta superficie reactiva sobre la que nuclean los productos laminares de la reacción puzolánica. En las mezclas a 750°C/2h, la mayor proporción de calcita modifica el aspecto de los geles CSH hacia formas esféricas y compactas, evitando las morfologías superficiales.

# SUMMARY

EU policies promote the transition into economies that efficiently use resources and decrease polluting emissions, by decoupling the economic growth from the use of energy and from greenhouse gas emissions. Due to its own characteristics, the cement industry is one of the main sectors involved in the increase of greenhouse gas emissions, therefore an effort is made to decrease CO<sub>2</sub> atmospheric emissions during the production of Portland cement. The use of pozzolana materials is a possible solution to decrease polluting emissions. In this respect, metakaolinite (MK) coming from natural kaolinite is considered as pozzolana material, whose use is registered in the international regulations currently in force for the production of commercial cements. However, investigations to determine optimal activation conditions, either thermal or chemical activation, are currently ongoing to improve the performance of the metakaolinite added to the blended cement.

In the present Doctoral Thesis, the combination effect of thermal activation, chemical activation with the use of zinc oxide, and the influence of the addition of calcite to the reactivity of metakaolinite coming from natural kaolinite, is being evaluated through the characterization of the pozzolanic reaction products and their transformations over time, to determine its use as pozzolana in the manufacture of cement.

Firstly, natural kaolinite was studied to determine its chemical, mineralogical, morphological and microstructural characterization; its thermal behaviour and the distribution of grain size. Following its mineralogical composition, the calcination temperatures of 600°C and 750°C were selected to further study the influence of the MK disaggregation in the pozzolanic behaviour of the natural kaolinite.

Secondly, the products obtained after calcination at the selected temperatures of 600°C and 750°C during 2 hours of natural kaolinite and natural kaolinite mixed with 1% ZnO, were studied in a similar manner as previously did with the natural kaolinite. The results showed that the calcination process increased the disaggregation and superficial alteration of the laminate aggregates. These effects were strengthened by the chemical activator, who unlike the aggregates was not altered by the thermal treatment, and therefore was placed in the surface of the aggregates, increasing their surface area, porosity and reactive surface. The thermal treatment made the silicon remain in tetrahedral coordination; originated aluminium in coordination (V) in the octahedral layer; and it favoured the silicon by aluminium substitution in the tetrahedral layer.

Thirdly, pozzolanic activity was evaluated in the different systems of natural kaolinite and activated mixtures/lime through reaction timepoints of 1, 7, 28, 90 and 360 days with the accelerated chemical method that simulates hydration reaction conditions such of Portland cement. Conclusions obtained indicated that natural kaolinite and activated mixtures have high pozzolanic activity through the different timepoints, reaching its higher value at 90 days. The increasing temperature and the use of ZnO during the reaction improve the pozzolana activity by favouring the disaggregation of the microgranular components of natural kaolinite. However,

after calcination at 750°C for 360 days, the pozzolana reactivity decreases due to the formation of free double oxides along with the reaction products.

The following step of the essay was to apply the previously used techniques for identification, quantification and morphologic analysis to the study of the evolution and stability of the hydrated phases generated during the pozzolanic reaction.

The reaction products in the systems natural activated kaolinite/Lime were on one hand CSH and CSAH gels comprising the amorphous phase, and on the other hand, crystalline phases of 3T muscovite and LDH compounds (phyllosilicate/carbonate). Likewise, after longer reaction times, the LDH compounds evolved to the formation of stratlingite which is the stable phase.

The calcination at 750°C during 2 hours increased the quantity of the reactive phases and favoured the formation and evolution of the reaction products. It is also notable that the samples that have suffered thermal activation and mixture with ZnO did not present LDH compounds (phyllosilicate/carbonate) as reaction products, while the rest of the products were present; among them, the stratlingite was the stable phase in all the reaction timepoints. In all the cases, the reaction products were formed by heterogenous nucleation, as the structures of the materials formed were developed and grown over a substrate (aggregated) which is the nucleus of crystallization.

Carbonate groups are detected in calcite structure and in the interlaminar region of LDH (phyllosilicate/carbonate) structures. In all the hydrated products, the silicon presented tetrahedral coordination and the aluminium presented tetrahedral and octahedral coordination.

The fifth step of the essay applied thermodynamic modelling in the systems natural kaolinite and activated mixtures/lime to predict the stability of each of the formed phases over reaction time. The stability analysis in the system natural activated kaolinite/lime resulted in the stability of the CSH gels after 1 day of reaction, evolving the system to the stability field of the stratlingite for the rest of the analysed timepoints. In the system activated mixture/lime, the calcination temperature controls the thermodynamically stable phases, thus at 600°C of temperature during 2h, the muscovite is the stable phase after 1 day of reaction, evolving the system to the stability field of the stratlingite for the rest of the analysed timepoints. However, at a temperature of 750°C/2h, the stable phases are the CSH gels.

Lastly, the evolution and stability of the hydrated phases generated during the pozzolanic reaction in the systems natural kaolinite and activated mixtures with calcite/lime were defined applying the identification, quantification and morphological analysis techniques previously used. The results shown that after 28 days of reaction, the products generated were CSH gels, 3T muscovite, LDH (phyllosilicate/carbonate) compounds and also (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) tetracalcium aluminate thirteen hydrated.

At room temperature, the 3T muscovite and LDH (phyllosilicate/carbonate) compounds were the predominant reaction products in the mixtures.

The higher concentration of calcite favoured the presence of tetracalcium aluminate thirteen hydrated ( $C_4AH_{13}$ ), while having the same kaolinite and calcite proportion enhance the presence of LDH (phyllosilicate/carbonate). In the samples which have the same proportion of kaolinite/calcite, the calcination temperature determined the predominant phase in the reaction; thus, the stratlingite was the predominant phase at calcination temperature of 600°C during 2h, whereas, the LDH compounds are predominant at 750°C/2h. For the rest of the samples at all the calcination temperatures, the formation of ( $C_4AH_{13}$ ) and LDH was favoured.

The CSH gels were developed over the structural defects of the phyllosilicates which played the role of growing substrate. In the samples mixed with calcite, the CSH gels covered the calcite producing crumpled microlaminated aggregates, that had high reactive surface over which new laminated products of the pozzolanic reaction are grown. In the samples thermally treated at 750°C/2h, the greater proportion of calcite modified the aspect of the CSH gels to spherical and compact forms, avoiding the formation of layers over its surface.



# ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	I
SUMMARY.....	III
Acrónimos y abreviaturas.....	X
Listado de Figuras.....	XII
Listado de Tablas.....	XIX
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
1.1. Definición de adición puzolánica.....	- 2 -
1.3. Estructura de los filosilicatos en los residuos de base caolinita. ....	- 4 -
<b>1.3.2. Composición química y estructura de la moscovita.....</b>	<b>- 9 -</b>
1.4. Estructura de los productos de la reacción puzolánica.....	- 11 -
<b>1.4.1 Composición química y estructura de la stratlingita.....</b>	<b>- 11 -</b>
<b>1.4.2. Composición química y estructura de los compuestos tipo LDH</b>	
<b>(filosilicato/carbonato). ....</b>	<b>- 13 -</b>
<b>1.4.3. Composición química y estructura del gel CSH. ....</b>	<b>- 14 -</b>
Capítulo 2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	- 15 -
2.1. Técnicas espectroscópicas. ....	- 15 -
<b>2.1.1. Espectroscopía atómica.....</b>	<b>- 17 -</b>
<b>2.1.2. Técnicas de rayos X. ....</b>	<b>- 23 -</b>
<b>2.1.3. Espectroscopía molecular. ....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>2.1.4. Espectrometría de masas en el análisis elemental. ....</b>	<b>- 29 -</b>
2.2. Análisis de imágenes. ....	- 33 -
<b>2.2.1. Microscopía confocal.....</b>	<b>- 33 -</b>
<b>2.2.2. Tomografía computarizada de rayos X.....</b>	<b>- 37 -</b>
<b>2.2.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....</b>	<b>- 40 -</b>
<b>2.2.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....</b>	<b>- 43 -</b>
Capítulo 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	- 45 -
Capítulo 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	- 47 -

<b>4.1. Materiales de partida.</b>	- 47 -
<b>4.1.1. Muestra de caolinita natural.</b>	- 47 -
<b>4.1.2. Hidróxido cálcico.</b>	- 48 -
<b>4.1.3. Óxido de cinc.</b>	- 48 -
<b>4.1.4. Óxido de titanio.</b>	- 48 -
<b>4.1.5. Calcita.</b>	- 49 -
<b>4.2. Preparación y tratamiento de las muestras.</b>	- 49 -
<b>4.2.1. Proceso de activación de la caolinita.</b>	- 49 -
<b>4.2.2. Preparación de mezclas.</b>	- 49 -
<b>4.3. Metodología experimental.</b>	- 50 -
<b>4.3.1. Método de análisis de la disolución saturada de cal.</b>	- 50 -
<b>4.4. Técnicas, métodos y procedimientos experimentales.</b>	- 51 -
<b>4.4.1. Caracterización de la fase sólida.</b>	- 51 -
<b>4.4.2. Caracterización de la fase acuosa.</b>	- 54 -
<b>Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	- 57 -
<b>5.1. Caracterización de la caolinita natural.</b>	- 57 -
<b>5.1.1 Caracterización química por fluorescencia de rayos X (FRX).</b>	- 57 -
<b>5.1.2. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX).</b>	- 58 -
<b>5.1.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energías dispersivas (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDAX).</b>	- 60 -
<b>5.1.4. Caracterización por espectroscopía infrarroja y transformada de Fourier (FT-IR).</b>	- 62 -
<b>5.1.5. Caracterización por espectroscopía RAMAN.</b>	- 63 -
<b>5.1.6. Caracterización por resonancia magnética nuclear en sólidos (RMN-MAS).</b>	- 64 -
<b>5.1.7. Caracterización por análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD y TG/DTG.</b>	- 65 -
<b>5.1.8. Caracterización de la superficie específica BET.</b>	- 66 -
<b>5.2. Caracterización de la caolinita natural y mezclas activadas.</b>	- 67 -
<b>5.2.1. Caracterización química por fluorescencia de rayos X (FRX).</b>	- 67 -
<b>5.2.2. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX).</b>	- 69 -
<b>5.2.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energías dispersivas (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDAX).</b>	- 71 -
<b>5.2.4. Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).</b>	- 75 -
<b>5.2.5. Caracterización por espectroscopía RAMAN.</b>	- 77 -
<b>5.2.6. Caracterización por resonancia magnético nuclear en sólidos (RMN/MAS).</b>	- 79 -

<b>5.2.7. Caracterización por análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD Y TG/DTG.</b> .....	- 80 -
5.3. Estudio de la actividad puzolánica en los sistemas caolinita natural y mezcla activadas/cal.....	- 82 -
<b>5.3.1. Actividad puzolánica. Caracterización de la fase líquida.</b> .....	- 83 -
<b>5.3.2. Actividad puzolánica. Caracterización de la fase sólida.</b> .....	- 84 -
<b>5.4. Análisis termodinámico relativo a la estabilidad de los productos en la reacción puzolánica.</b> .....	- 108 -
<b>5.4.1 Estudio de la fase acuosa.</b> .....	- 109 -
<b>5.4.2. Especiación química de las fases acuosas. Uso del código PHREEQC.</b> .....	- 115 -
<b>5.4.3. Composición mineral de los sistemas caolinita natural y mezclas activadas a 600°C/2h/cal y 750°C/2h/cal.</b> .....	- 116 -
<b>5.4.4. Cálculo de los campos de estabilidad mediante el programa de modelización SUPCRT92.</b> .....	- 118 -
<b>5.5. Estudio de la actividad puzolánica a 28 días de reacción en los sistemas caolinita natural y mezclas caolinita/calcita.</b> .....	- 121 -
<b>5.5.1 Caracterización de la fase líquida. Actividad puzolánica.</b> .....	- 121 -
<b>5.5.2. Caracterización de la fase sólida mediante difracción de rayos X y SEM/EDX.</b> -	- 122 -
<b>Capítulo 6. CONCLUSIONES</b> .....	- 131 -
<b>Respecto a la caracterización de la caolinita natural.</b> .....	- 131 -
<b>Respecto a la caracterización de la caolinita natural y mezcla calcinadas.</b> .....	- 132 -
<b>Respecto a la actividad puzolánica.</b> .....	- 132 -
<b>Respecto a la cinética de reacción de los sistemas caolinita natural y mezcla activadas/cal.</b> -	133 -
<b>Respecto al análisis termodinámico de la estabilidad de los productos de reacción puzolánica.</b> .....	- 134 -
<b>Respecto a la cinética de reacción de los sistemas caolinita natural y mezclas con calcita activadas/cal.</b> .....	- 135 -
<b>Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	- 137 -

## Acrónimos y abreviaturas

AAS: espectroscopía de absorción atómica

AES: espectroscopía de emisión atómica

AFS: espectroscopía de fluorescencia atómica

ATD: análisis térmico diferencial

BET: análisis de partículas Brunauer–Emmett–Teller

CCD: detectores de carga acoplados

CEC: capacidad de intercambio catiónico

CG: cromatografía de gases

CLSM: microscopía laser confocal espectral

COD: base de datos cristalográfica (crystallography open database)

CSAH: silicato de calcio y aluminio hidratado

CSH: silicato de calcio hidratado

C<sub>4</sub>Ach<sub>11</sub>: Carboaluminato hidrato de calcio

DCP: plasma de corriente continua

DSC: disolución saturada de cal

DTG: análisis diferencial termogravimétrico

EC: electroforesis capilar

EDX: espectroscopía por energías dispersivas de rayos X

EIS: espectroscopía de impedancia

FRX: fluorescencia de rayos X

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

HPLC: cromatografía líquida de alta resolución

ICP: plasma de acoplamiento inductivo

IETcc: Instituto Eduardo Torroja del Cemento

IR: infrarrojo

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure Applied Chemistry)

K: caolinita

LDH: hidróxidos de doble capa (layered double hydroxide)

LED: diodo emisor de luz (light-emiting diode)

MK: metacaolinita

MIP: plasma inducido por microondas

MNR: resonancia magnética nuclear

NIR: espectroscopía de IR cercano

OES: espectroscopía óptica de emisión

PET: tomógrafo por emisión de positrones

PIXE: fluorescencia de rayos X inducida por protón

PPC: pérdida de peso por calcinación

RX: rayos X

SEM: microscopía electrónica de barrido

SPECT: tomógrafo de emisión de fotón único

TC: tomografía computarizada de rayos X

TEM: microscopía óptica de transmisión

TG: análisis termogravimétrico

UE: Unión Europea

UNE: una norma española

UV: ultravioleta

# Listado de Figuras

Página

Figura 1.1. Estructura hexagonal ideal de una capa tetraédrica de silicatos laminares. Tomado de Philips (1980)	5
Figura 1.2. Estructura esquematizada de un filosilicato 1:1. Detalle de la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica. Tomado de Pauling (1930)	6
Figura 1.3. Estructura esquematizada de un filosilicato 2:1. Detalle de la unión de dos capas tetraédricas con una octaédrica. Tomado de Philips (1980)	7
Figura 1.4. Estructura de caolinita. Tomado de Brindley y Brown (1980)	8
Figura 1.5. Distorsiones estructurales en capas tetraédrica y octaédrica. Tomado de Bailey (1984)	9
Figura 1.6. Representación de la estructura de moscovita. Tomado de Brindley y Brown (1980)	10
Figura 1.7. Representación de la estructura de stratlingita en la dirección [001]. Tomado de Ramírez Fernández (2016)	12
Figura 1.8. Diseño de estructura de la caolinita deshidroxilada con sustituciones de grupos carbonatos en posición axial y ecuatorial respecto al plano (001). Tomado de Ramírez Fernández (2016)	13
Figura 1.9. Estructura de los geles CSH. Elaboración propia	14
Figura 2.1. Bandas del espectro electromagnético. Tomado de Bloss (1989)	16
Figura 2.2. Diferentes técnicas para la introducción de muestras en ICP. Modificado de Rucandio Sáez (2008)	27
Figura 2.3. Regiones de la antorcha. Modificado de Vilaseca y Eppers (2001)	28
Figura 2.4. Diagrama de la trayectoria de la luz. Modificado de Hanlon y col. (2001)	34
Figura 2.5. Cortes ópticos y sus respectivas imágenes confocales en la técnica CLSM	35
Figura 2.6. Interacciones de los electrones con la materia	43
Figura 2.7. Esquema de un microscopio TEM. Modificado de Kwiecinska y col. (2019)	46
Figura 4.1. Plano de situación de la muestra de caolinita estudiada	47

Figura 5.1. Composición química de elementos mayores de la caolinita natural	58
Figura 5.2. Difractograma de la caolinita natural	58
Figura 5.3. Composición cuantitativa de las fases de la caolinita natural	60
Figura 5.4. Aspecto superficial de caolinita (izquierda) y mica (derecha)	60
Figura 5.5. Aspecto superficial de caolinita (izquierda) y mica (derecha) mediante TEM en caolinita natural	61
Figura 5.6. Espectro FTIR de la caolinita natural	63
Figura 5.7. Espectro Raman de la caolinita natural	64
Figura 5.8. Desplazamientos químicos de los núcleos $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$ de la caolinita natural	64
Figura 5.9. Comportamiento térmico de caolinita natural	66
Figura 5.10. Análisis BET para la caolinita natural	68
Figura 5.11. Composiciones químicas de la caolinita natural y mezcla activadas	68
Figura 5.12. DRX de caolinita y mezclas calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas	69
Figura 5.13. Cuantificación de las fases existentes en la caolinita activada térmica y químicamente	70
Figura 5.14. Aspecto superficial de metacaolinita y moscovita a 600°C/2h	71
Figura 5.15. Agregados de metacaolinita y mica a 750°C/2h. Detalle superficial	71
Figura 5.16. Depósitos de ZnO sobre las superficies de los agregados a 600°C (izquierda) y 750°C (derecha)	72
Figura 5.17. Microfotografías de SEM. A) Agregados de caolinita natural calcinada a 600°C/2h. B) Agregados de caolinita natural calcinada a 750°C/2h. C) Agregados de mezcla de caolinita natural activada con 1% ZnO y calcinada a 600°C/2h. D) Detalle de depósitos de Zn en agregados de mezcla de caolinita natural activada con 1% ZnO y calcinada a 750°C/2h	73
Figura 5.18. TEM de caolinita natural y calcinada. A) Aspecto superficial de caolinita a 600°C; B) Aspecto superficial de mica a 600°C; C) Aspecto superficial de metacaolinita a 750°C; D) Aspecto superficial de mica a 750°C	74

Figura 5.19. Evolución de espectros de FTIR de la caolinita natural y mezcla (R) en función de las condiciones de activación a 600°C y 750°C durante 2 horas (MK = metacaolinita, Q = cuarzo, M = moscovita)	76
Figura 5.20. Micro-Raman del ZnO inicial y calcinado a 600°C y 750°C (laser 633 nm)	78
Figura 5.21. Espectro Raman de la caolinita activada térmica y químicamente	78
Figura 5.22. Desplazamientos químicos de los núcleos <sup>27</sup> Al de la caolinita natural y mezcla calcinada a 600°C y 750°C	79
Figura 5.23. Desplazamientos químicos de los núcleos <sup>29</sup> Si de la caolinita natural y mezcla calcinada a 600°C y 750°C	80
Figura 5.24. Análisis térmico diferencial de la caolinita natural y mezcla sometidas a tratamiento térmico a las temperaturas de 600°C y 750°C durante 2 horas	81
Figura 5.25. Superficie específica BET de la caolinita natural y mezcla activadas térmicamente a 600°C y 750°C durante 2 horas	82
Figura 5.26. Evolución de la cal fijada (%) cuando cambia el tiempo de reacción	83
Figura 5.27. Arriba) Capa octaédrica idealizada que forma parte de una lámina 2:1 de mica dioctaédrica. Abajo) distribución en la región interlamina. Modificado de Bailey (1984)	86
Figura 5.28. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita calcinada a 600°C/2h	87
Figura 5.29. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH) <sub>2</sub> a 600°C/2 horas	87
Figura 5.30 Estructura de la stratlingita por agrupación de capas de moscovita (A) o de LDH (filosilicato/carbonato) (B).	89
Figura 5.31. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita calcinada a 750°C/2h	89
Figura 5.32. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH) <sub>2</sub> a 750°C/2 horas	90
Figura 5.33. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita + 1% de ZnO calcinada a 600°C/2h	91
Figura 5.34. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH) <sub>2</sub> + 1% ZnO a 600°C/2 horas	92
Figura 5.35. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita + 1% de ZnO calcinada a 750°C/2h	93

Figura 5.36. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH) <sub>2</sub> + 1% ZnO a 750°C/2 horas	93
Figura 5.37. Izda.) Geles CSH a 1 día. Dcha.) Geles CSH a 28 días de reacción en el sistema caolinita 600°C/2h/ Ca(OH) <sub>2</sub>	95
Figura 5.38. Izda.) Geles CSH, LDH y mica a 7 días. Dcha.) Geles CSH y stratlingita a 90 días de reacción en el sistema caolinita 600°C/2h/ Ca(OH) <sub>2</sub>	95
Figura 5.39. Izda.) Geles CSH a 7 días. Dcha.) Geles CSH a 360 días de reacción en el sistema caolinita 750°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	96
Figura 5.40. Izda.) Geles CSH y mica a 28 días. Dcha.) Geles y LDH a 90 días de reacción en el sistema caolinita 750°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	96
Figura 5.41. Izda.) Geles CSH, mica y cinc a 1 día. Dcha.) Agregado con geles CSH y mica a 1 día de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	97
Figura 5.42. Izda.) Agregados a 28 días. Dcha.) Agregados a 90 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	97
Figura 5.43. Izda.) Stratlingita a 7 días. Dcha.) Stratlingita a 28 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	98
Figura 5.44. Izda.) Geles CSH, mica y calcita a 1 día. Dcha.) Geles CSH y mica a 28 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 750°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	98
Figura 5.45. Izda.) Stratlingita a 7 días. Dcha.) Stratlingita a 360 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 750°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub>	99
Figura 5.46. Formación de fibras de CSH gel (a, b, c y d) y láminas de LDH (f) y stratlingita (St), (e) en caolinita 600°C/2h/Ca(OH) <sub>2</sub> a 28 días de reacción	99
Figura 5.47. Evolución de espectros de FT-IR de caolinita natural activadas a 600°C/2h en función del tiempo de reacción (1, 7, 28, 90 y 360 días)	103
Figura 5.48. Espectro Raman con láser de 532 nm de caolinita natural activada a 600°C/2h a 28 días	105
Figura 5.49. Desplazamientos químicos obtenidos para los núcleos <sup>27</sup> A	106
Figura 5.50. Desplazamientos químicos obtenidos para los núcleos <sup>29</sup> Si	106
Figura 5.51. Termogramas relativos a las muestras en DSC a 1, 7, 28, 90 y 360 días de la caolinita y mezcla activadas a 750°C/2h	108
Figura 5.52. Evolución de las concentraciones de calcio en medio acuoso y pH medidas de diferentes maneras	110
Figura 5.53. Evolución de los iones Ca <sup>2+</sup> con el tiempo de reacción a	

600°C/2h y 750°C/2h_____	111
Figura 5.54. Evolución en la mezcla a 600°C/2h de los iones Ca <sup>2+</sup> y Zn <sup>2+</sup> con el tiempo de reacción_____	112
Figura 5.55. Evolución de los iones con el tiempo de reacción a 600°C/2h_____	114
Figura 5.56. Evolución de los iones con el tiempo de reacción en la mezcla a 600°C/2h_____	114
Figura 5.57. Índices de saturación de la caolinita natural activada a 600°C/2 horas y 750°C/2h_____	117
Figura 5.58. Índices de saturación de las mezclas activada a 600°C/2 horas y 750°C/2h_____	117
Figura 5.59. Esquema de la evaluación de los campos de estabilidad_____	119
Figura 5.60. Diagrama de los campos de estabilidad para el sistema compuestos LDH (filosilicato/carbonato)/stratlingita/gel CSH a 40°C en sistemas a 600°C/2h y 750°C/2h_____	119
Figura 5.61. Esquema de la evaluación de los campos de estabilidad_____	120
Figura 5.62. Campos de estabilidad para el sistema moscovita/stratlingita/gel CSH para mezclas con 1% de ZnO a 600°C/2h y 750°C/2h_____	120
Figura 5.63. Evolución de la cal fijada (%) en caolinita natural y mezclas a 28 días de reacción_____	122
Figura 5.64. DRX de caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita en diferente proporción, a 28 días de tratamiento, en disolución saturada de cal__	123
Figura 5.65. DRX caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita activadas a 600°C/2h a 28 días de reacción puzolánica_____	124
Figura 5.66. DRX caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita activadas a 750°C/2h a 28 días de reacción puzolánica_____	125
Figura 5.67. Diagramas triangulares para las mezclas a 28 días de reacción puzolánica, según los componentes mayoritarios_____	126
Figura 5.68. Formación de CSH gel sobre mica. Mica – Ca, aspecto superficial__	126
Figura 5.69. Izda.) Láminas de C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> . Dcha.) Formación de LDH sobre mica_____	127
Figura 5.70. Izda.) CSH gel sobre calcita. Dcha.) Formación de LDH sobre CSH gel__	127
Figura 5.71. Izda) Agregado de CSH gel sobre calcita y stratlingita. Dcha.) Lámina de C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> _____	128

Figura 5.72. Agregado de CSH gel sobre calcita y formación de LDH\_\_\_\_\_128

Figura 5.73. Izda.) Agregado de  $C_4AH_{13}$ . Dcha.) Detalle agregado de CSH gel\_\_\_\_\_129



## Listado de Tablas

Páginas

Tabla 2.1. Principales técnicas de la espectrometría de masas elemental _____	30
Tabla 2.2. Comparación de características y propiedades entre un detector OES y un analizador MS y entre ICP-OES y ICP-MS _____	31
Tabla 4.1. Características del hidróxido cálcico utilizado en la presente Tesis Doctoral _____	48
Tabla 4.2. Caolinita y mezcla de caolinita + 1% ZnO _____	49
Tabla 4.3. Mezclas de caolinita-calcita _____	50
Tabla 4.4. Relación de fichas de estructuras procedentes de la Crystallography Open Database (COD) utilizadas para la cuantificación por el método Rietveld _____	52
Tabla 5.1. Composición química de elementos mayores de la caolinita natural _____	57
Tabla 5.2. Cuantificación de todas las fases presentes mediante el método Rietveld, de caolinita natural _____	59
Tabla 5.3. Análisis químico por EDX en la caolinita natural _____	61
Tabla 5.4. Composiciones químicas de la caolinita natural y mezcla activadas _____	68
Tabla 5.5. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezcla calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas _____	70
Tabla 5.6. Análisis químico por EDX en caolinita natural y mezcla a 600°C y 750°C/2h _____	74
Tabla 5.7. Análisis químico por EDX en caolinita+1%ZnO calcinada a 600°C/2h _____	75
Tabla 5.8. Análisis químico por EDX en caolinita + 1%ZnO calcinada a 750°C/2h _____	75
Tabla 5.9. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH) <sub>2</sub> a 600°C/2 horas _____	85
Tabla 5.10. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/ Ca(OH) <sub>2</sub> a 750°C/2 horas _____	90
Tabla 5.11. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita +1% ZnO/ Ca(OH) <sub>2</sub> a 600°C/2 horas _____	91
Tabla 5.12. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita +1% ZnO/Ca(OH) <sub>2</sub> a 750°C/2 horas _____	92

Tabla 5.13. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita activada/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100
Tabla 5.14. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita + 1% ZnO 600°C/2h/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100
Tabla 5.15. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita + 1%ZnO a 600°C 2h/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días de reacción	101
Tabla 5.16. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días	123
Tabla 5.17. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas activadas a 600°C/2h/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días de reacción puzolánica	124
Tabla 5.18. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas activada A 750°C/2h/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días de la reacción puzolánica	125
Tabla 5.19. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días	127
Tabla 5.20. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana 600°C/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días	128
Tabla 5.21. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana 750°C/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 28 días	129

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Existe un amplio consenso en la Unión Europea (UE) sobre el hecho de que el crecimiento económico debe venir impulsado por unas políticas estratégicas sobre eficiencia energética y recursos materiales. La eficiencia energética constituye en sí un vector de actuación para incrementar la competitividad económica y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Durante los últimos años, la Comisión Europea ha impulsado medidas innovadoras para mejorar la eficiencia energética europea y contribuir a los objetivos establecidos para 2030 (COM, 2014). Por otro lado, la iniciativa emblemática para una Europa eficiente en el uso de los recursos dentro de la estrategia Europa 2020 apoya la transición a una economía eficiente, sostenible, baja en carbono que se oriente hacia paradigmas de economía circular, donde se maximiza el aprovechamiento de los recursos materiales contenidos en residuos y subproductos.

A diferencia de la economía lineal, la Economía Circular plantea un modelo alternativo de producción fundamentado en el respeto a las limitaciones de nuestro planeta Tierra y en una gestión eficiente y sostenible de sus recursos. Es, por tanto, un modelo económico regenerador, fundamentado en el uso de energías renovables cuyo fin último es el aprovechamiento de materiales y productos, suprimiendo el concepto de “fin de vida útil” para sustituirlo por otros como reutilización, reciclaje o recuperación. Por tanto, su aplicación daría lugar a una reducción en el consumo y la extracción de materias primas naturales, a un considerable ahorro energético y a la minimización del impacto ambiental en cuanto a emisiones, extracción de recursos y, especialmente, a la generación de residuos.

En el contexto de la Economía Circular los residuos toman un papel protagonista y su revalorización se convierte en una prioridad. En los Estados miembros de la Unión Europea se generan aproximadamente 2500 millones de toneladas de residuos, es decir, 5 toneladas/habitante/año. La media europea de revalorización de estos residuos es del 53%, ya sea mediante reciclado (38%), reutilización (10%) o en valorización energética (5%). El volumen restante tiene como destino principal el vertedero y, en menor medida, la incineración sin valorización energética. Esto supone que más de mil millones de toneladas de residuos son descartados anualmente, con la consecuente pérdida de recursos y materiales.

El aprovechamiento de cualquier subproducto o desecho generado durante un proceso industrial tiene, en la actualidad, una gran importancia desde los aspectos científico, técnico, económico, energético y medioambiental. Para reciclar los subproductos mencionados es

## Capítulo 1.

necesario buscar aplicaciones concretas en el uso de sus características concretas. Una de las formas disponibles en el sector de la construcción, para el aprovechamiento de estos residuos sólidos industriales, es su incorporación como adiciones activas al cemento.

El sector de la construcción tiene la capacidad de actuar en un sentido claramente bilateral en cuanto a generación y metabolización de residuos. Por un lado, desarrolla ingentes volúmenes de residuos y, por otro, presenta un manifiesto potencial para digerir, no sólo sus propios residuos, sino también corrientes y subproductos residuales procedentes de otros sectores productivos. Dicha capacidad digestora, precisamente ha de maximizarse al amparo de las nuevas directrices y tendencias europeas.

Los cementos eco-eficientes constituyen una línea prioritaria de investigación con el fin de contribuir a los principales retos de economía sostenible preconizados por la Estrategia Europa 2020 (A-COM, 2010). Las políticas europeas apuestan por la transición hacia una economía que utilice eficientemente sus recursos y con pocas emisiones de dióxido de carbono, desacoplando el crecimiento económico del uso de recursos y de energía, así como de la emisión de gases de efecto invernadero; especialmente CO<sub>2</sub>. En aras a tal fin, la investigación y eco-innovación en materia de nuevas fuentes alternativas de materias primas a partir de residuos se erigen como potenciales actuaciones dirigidas a la consecución de una mayor eficiencia en el uso de los recursos. En dichas aplicaciones, y al margen de consideraciones económicas, resulta obligatorio generar el suficiente conocimiento científico-técnico que posibilite la valorización de residuos y subproductos garantizando las prestaciones (técnicas y medioambientales) de los materiales durante su vida útil.

Bajo este contexto, se pone de manifiesto la necesidad de diversificar las fuentes de suministro de adiciones minerales con actividad puzolánica para su uso en la fabricación de cementos y materiales derivados. Las investigaciones se dirigen hacia la utilización de nuevas adiciones que permitan además valorizar residuos o subproductos industriales. No obstante, su utilización requiere un gran esfuerzo de investigación ya que para poder ser utilizadas deben ser recogidas en las correspondientes normas del producto. Para ello, resulta oportuno acometer estudios orientados a establecer las bases científico-técnicas de utilización de estos nuevos materiales con propiedades cementantes (Stark, 2011; Frías y col., 2014; Juenger y Siddique, 2015; Frías y col., 2015), como paso previo a la normalización.

### **1.1. Definición de adición puzolánica.**

Las adiciones puzolánicas se definen como materiales de composición química silícica, sílicoaluminosa o combinación de ambas (UNE-EN 197-1:2000/A1:2005) que, combinándose con hidróxido cálcico disuelto, forman compuestos insolubles de silicato de calcio y aluminato de calcio con propiedades cementantes y propiedades y características químico-físicas idénticas que las que proporciona el cemento Portland durante su hidratación (Hewlett, 2006).

Una de las clasificaciones de las adiciones puzolánicas se refiere a su origen natural o artificial. Las adiciones puzolánicas naturales son aquellas que provienen de rocas sedimentarias o volcánicas, mientras que el resto de adiciones puzolánicas son las denominadas calcinadas, que

se caracterizan por ser materiales derivados de la activación térmica. Este es el caso del caolín, que tratado térmicamente da lugar a un producto activado conocido como metacaolín.

Las principales fases reactivas de la puzolana son sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorfas, que forman los productos de hidratación silicato de calcio hidratado ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ó CSH, designado por la notación química del cemento), hidrato de aluminato de calcio ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ó CAH), y silicato de calcio y aluminio hidratado ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ó CASH) (Uchima y col., 2015, 2016; Christopher y col., 2017; Cavalcante y col., 2018; Thomas, 2018).

## **1.2. Antecedentes sobre las fuentes alternativas para la obtención de metacaolín a partir de residuos industriales.**

Las investigaciones relacionadas con la obtención de productos calcinados altamente puzolánicos (metacaolines) como adición activa al cemento y al hormigón, a partir de la activación de la caolinita natural, son numerosas. Desde finales de la década de los años 80 del siglo pasado, se experimenta un fuerte auge en esta línea de investigación, destacando de la bibliografía a nivel internacional los grupos de trabajo de Wild, Khabit, en la Universidad de Glamorgan (Reino Unido); Cabrera y colaboradores, en la Universidad de Leeds también en el Reino Unido; Murat, Pera y Ambroise, del Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon (Francia) entre otros. A nivel nacional, la bibliografía existente sobre las ventajas científicas del metacaolín como adición activa al cemento, corresponde al equipo de Profesor Frías Rojas (Frías y col., 2015) perteneciente al IETcc-CSIC.

A partir de la caolinita, mediante activación térmica controlada, se puede obtener metacaolinita, producto con propiedades altamente puzolánicas. Trabajos y desarrollos previos de activación térmica, en rangos comprendidos entre  $650^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ , de residuos que contienen caolinita dieron lugar a productos con alta puzolanicidad latente (Rashad, 2013). Los sistemas con metacaolinita son estables a altas temperaturas, y revelan mucha durabilidad. Sin embargo, aún queda por superar el impacto ambiental asociado a la extracción de recursos naturales (caolinita) necesarios para obtener el metacaolín comercial, que, a pesar de ser un producto normalizado, carece de referencias sobre su utilización en la fabricación de cementos comerciales. En este contexto, la comunidad científica tuvo que esforzarse en la búsqueda de alternativas que facilitasen la obtención de metacaolín a partir de recursos alternativos.

Dentro de la gama amplia de residuos industriales, aquellos que contienen caolinita y otros filosilicatos son idóneos como adiciones activas en la fabricación de cementos. En este grupo de residuos industriales denominados de base caolinita, se encuentran los residuos de la minería de extracción del carbón, los cuales son acumulados en las proximidades de la cantera de explotación y los lodos residuales procedentes de la industria papelera. Por sus características son viables como materia prima secundaria para fabricar futuros cementos comerciales, una vez activados térmicamente bajo condiciones controladas, obteniéndose un metacaolín reciclado con propiedades puzolánicas similares al metacaolín 100% natural.

En España, se ha conseguido avanzar en la generación de conocimiento científico-técnico acerca de la activación de la caolinita presente en estos residuos industriales, estériles de carbón y

## Capítulo 1.

lodos de papel, concluyendo como condiciones de activación óptimas 600°C durante 2 horas de tiempo de activación. Con este tratamiento se consigue la máxima activación del metacaolín, así como la eliminación de la materia orgánica, toda vez que se evita la descomposición de la calcita.

La comunidad científica está realizando un gran esfuerzo para recuperar en lo posible residuos que se puedan utilizar según los criterios de la Economía Circular, proponiendo como puzolanas alternativas un importante número de residuos industriales. Estos incluyen cenizas vegetales procedentes de la combustión en centrales térmicas y de bioenergía, de biomasa o de residuos agroindustriales tales como cáscara de arroz, caña de azúcar (Chusilp y col., 2009; de Soares y col., 2016; Cordeiro y Kurtis, 2017; Yadav y col., 2017), hoja de bambú (Villar-Cociña y col., 2011) o hierba de elefante o *Pennisetum purpureum Schum* (Nakanishi y col., 2014), escorias de otras industrias metalúrgicas (cobre, silicio manganeso, refinamiento de acero), catalizadores de craqueo catalítico, restos de vidrio no reciclables o lodos industriales (papeleros o de depuradora), entre otros.

Aunque muchas de estas fuentes alternativas presentan buenas propiedades puzolánicas, aún existen muchas lagunas científico-técnicas en cuanto a su comportamiento, particularmente en lo que respecta a sus propiedades durables, que dificultan que se ponga en marcha su implantación a corto plazo. En cualquier caso, estos materiales no se producen en la actualidad en volúmenes lo suficientemente grandes para cubrir el vacío que previsiblemente generará la reducción de producción de escorias de alto horno y cenizas volantes.

Entre las más abundantes se encuentra el aceite de palma cuya ceniza es uno de los materiales importantes producidos como un subproducto de la industria del aceite de palma, que se obtiene al quemar los materiales de desecho, como fibra de aceite de palma, granos, racimos de frutas vacíos y cáscaras. De la misma manera se puede usar en las centrales eléctricas para generar energía y utilizar parcialmente en el cemento para la producción de hormigón (Hamada y col., 2018). Todo ello constituye la denominada biomasa agrícola empleada de la misma manera (Martirena y Monzó, 2018).

También se pretende utilizar la cáscara de arroz, envoltura natural que se forma alrededor de los granos de arroz durante su crecimiento. Está ampliamente disponible en los países productores de arroz y se considera un material de desecho sólido agrícola. La industria de molienda de arroz es uno de los sectores más importantes en algunos países, como China, India, Indonesia, Malasia, Bangladesh (Aprianti y col., 2015) y Senegal (Jaubertie y col., 2000), entre otros países.

La ventaja del arroz es que produce un alto volumen de cáscara de arroz, que es un residuo de baja densidad y mucho volumen que al dedicarse a vertedero ocupa mucho espacio con el consiguiente problema medioambiental.

### 1.3. Estructura de los filosilicatos en los residuos de base caolinita.

Los filosilicatos, silicatos laminares, están constituidos por capas bidimensionales de tetraedros de extensión indefinida de composición  $T_2O_5$ , donde T es un catión tetraédrico, normalmente  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Los tetraedros individuales se unen con sus tetraedros más próximos compartiendo tres de los vértices para formar un entramado hexagonal (Figura 1.1). El cuarto vértice del tetraedro, ocupado por oxígeno y denominado oxígeno apical, se sitúa en una dirección normal a la capa y a la vez, forma parte de una capa adyacente (capa octaédrica), en la que los octaedros individuales están enlazados lateralmente compartiendo aristas.

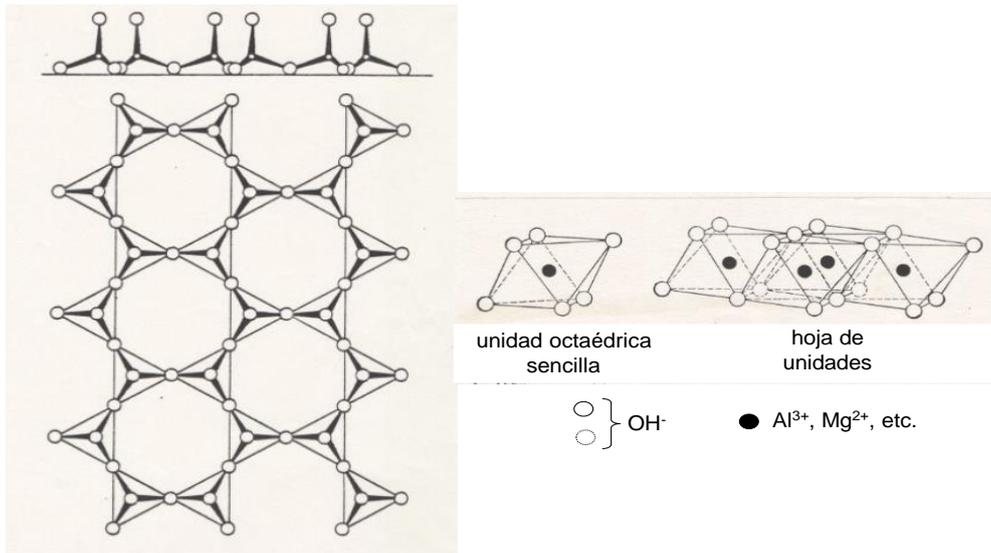


Figura 1.1. Estructura hexagonal ideal de una capa tetraédrica de silicatos laminares. Tomado de Philips (1980).

El plano común a las capas octaédricas y tetraédricas está formado por los oxígenos apicales compartidos por ambas capas, junto a grupos hidroxilo no compartidos, situados en el centro de cada anillo hexagonal de tetraedros al mismo nivel que los oxígenos apicales (Figura 1.2).

Los cationes que normalmente se encuentran en la capa octaédrica son  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . La unidad estructural más pequeña se compone de tres octaedros. Si éstos están ocupados, es decir si sus centros contienen cationes, la capa se clasifica como trioctaédrica. Si son sólo dos los octaedros ocupados y el tercero está vacante, la capa se clasifica como dioctaédrica.

El conjunto formado por la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica se conoce como lámina 1:1. En ella la capa superior consiste en un plano de aniones de la capa octaédrica formado únicamente por grupos hidroxilo (Figura 1.2).

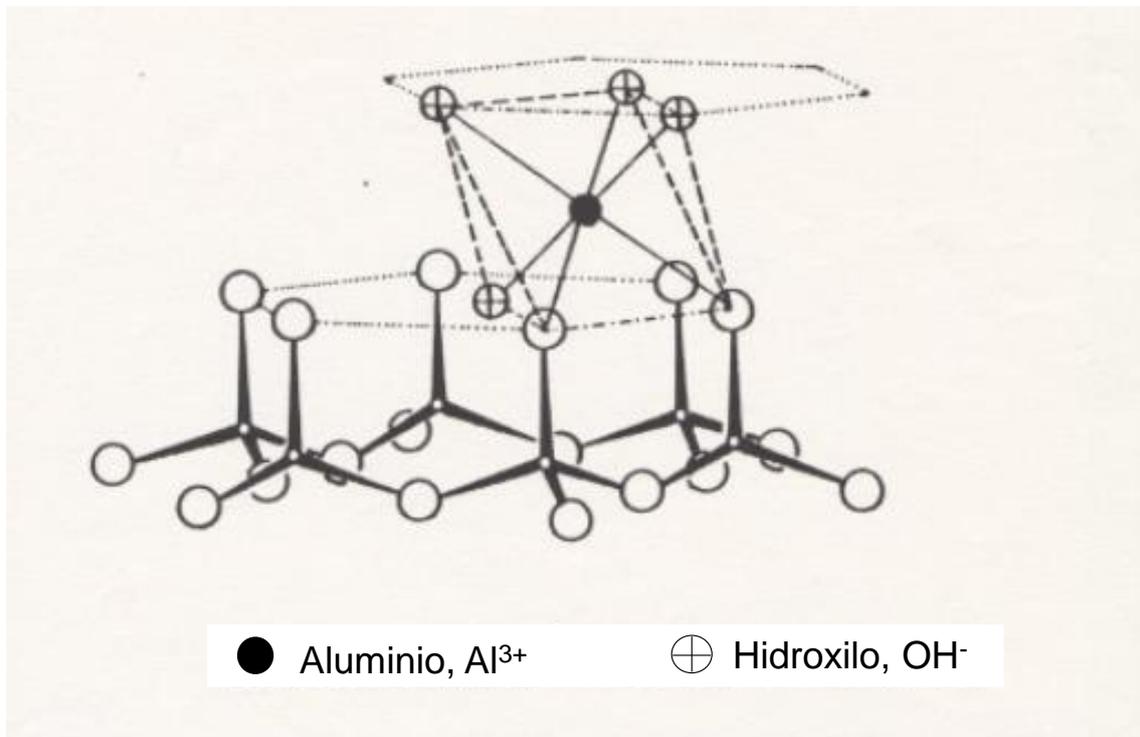


Figura 1.2. Estructura esquematizada de un filossilicato 1:1. Detalle de la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica. Tomado de Pauling (1930).

En el supuesto de que la lámina sea tipo 2:1, dos capas tetraédricas se unen con una capa octaédrica. Para acomodar tal unión la capa tetraédrica superior debe estar invertida de manera que sus oxígenos apicales se dirijan hacia abajo para que puedan enlazarse con la capa octaédrica situada en la parte inferior (Figura 1.3).

Las dimensiones laterales de las capas tetraédrica y octaédrica no coinciden y para poder acomodar la unión se producen las distorsiones en ambas capas respecto al modelo idealizado. Estas distorsiones dependen de la composición y del tipo de filossilicato y afectan a la geometría hexagonal teórica de las capas tetraédricas y octaédricas que está considerablemente distorsionada, de forma mucho más acusada en las especies dioctaédricas que en las trioctaédricas. El resultado es la existencia en la superficie de una carga laminar permanente debido a la distribución de carga no simétrica, producida por las distorsiones estructurales y las sustituciones isomórficas en las capas del filossilicato.

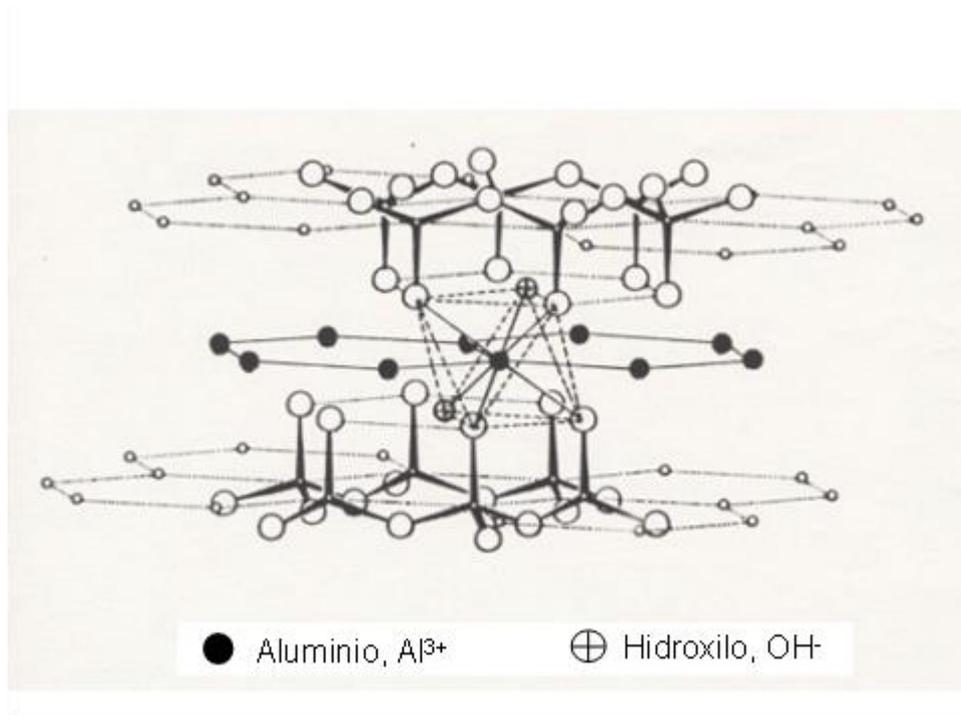


Figura 1.3. Estructura esquematizada de un filossilicato 2:1. Detalle de la unión de dos capas tetraédricas con una octaédrica. Tomado de Philips (1980).

En este conjunto se observa además un desplazamiento de las dos capas tetraédricas como consecuencia de la coordinación del ion octaédrico. Este desplazamiento, que puede darse de diferentes maneras, es la base del politipismo que caracteriza a los filossilicatos.

En los filossilicatos, tipo 1:1 ó tipo 2:1, los planos de aniones octaédricos tienen la misma composición: O<sup>2-</sup>, (OH<sup>-</sup>). Cuando la carga global de la lámina no existe, la unión entre láminas se produce por las bases, mediante enlace residual. Cuando las láminas 1:1 ó 2:1 no son eléctricamente neutras, es decir, tienen carga, el exceso de ésta se neutraliza mediante distintos iones que se colocan en posición interlamina, pudiendo ser cationes, cationes hidratados, o cualquier carga que se ubique entre las láminas vinculándose mediante enlace electrostático. El conjunto total formado por una lámina 1:1 ó 2:1 y los materiales interlaminares se denomina “unidad estructural”.

### 1.3.1. Composición química y estructura de la caolinita.

La caolinita es un filossilicato de tipo 1:1, constituido por una capa tetraédrica y una capa octaédrica, que componen una lámina de 7Å, en una celdilla de simetría triclinica. Es un mineral dioctaédrico donde sólo dos terceras partes de las posiciones octaédricas están ocupadas por iones aluminio (Al<sup>3+</sup>) mientras que las posiciones tetraédricas alojan a los iones silicio (Si<sup>4+</sup>). Como en dichas capas no se produce sustitución isomórfica, las láminas de tipo 1:1, son eléctricamente neutras, y el enlace entre ellas es de tipo residual, estableciéndose éste entre la superficie de iones hidroxilo de la capa octaédrica y los oxígenos del plano correspondiente a la capa tetraédrica de la lámina adyacente (Figura 1.4).

### Caolinita ,tipo 1:1

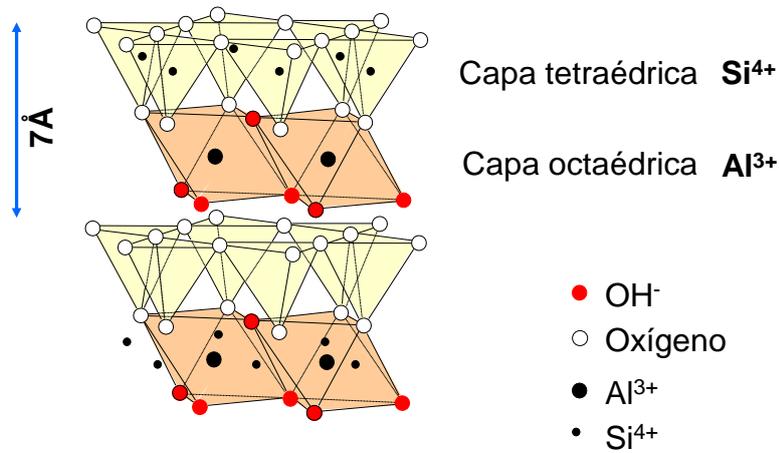


Figura 1.4. Estructura de caolinita, según Brindley y Brown (1980).

Se pueden distinguir dos posiciones distintas para los iones hidroxilo dentro de la estructura de la caolinita:

1) *Posición 1*: ocupada por iones hidroxilo situados en el plano superficial de la capa octaédrica, contiguos al plano basal de oxígenos de la lámina siguiente (Figura 1.4). En estas posiciones se sitúan las tres cuartas partes del total de iones hidroxilo posibles. Se supone que estos iones contribuyen al enlace por puentes de hidrógeno interlaminares (Giese, 1984), denominándose estas posiciones de “superficie interna”.

2) *Posición 2*, en la que se ubican los iones hidroxilo dentro de la lámina del mineral, en el centro del anillo hexagonal que forman los iones oxígeno y que constituye el plano interno de aniones, uniendo las capas tetraédrica y octaédrica entre sí (Figura 1.4). Este plano consta de oxígenos apicales de la capa tetraédrica y la cuarta parte del total de iones hidroxilo, denominados “más internos”.

La superposición de láminas de caolinita está controlada por dos factores estructurales (Newnham, 1961):

*Factor 1*, correspondiente a la repulsión entre los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ , altamente cargados, que tienden a evitar una superposición.

*Factor 2*, relativo a la rotación de los oxígenos basales hacia los iones hidroxilo de la lámina adyacente, para fortalecer los enlaces interlaminares.

Dentro de la lámina tipo 1:1, la capa octaédrica contiene iones aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) distribuidos ordenadamente ocupando dos filas de posiciones paralelas al eje cristalográfico  $a$ , y dejando vacía la tercera fila de posiciones octaédricas (Bailey, 1980; 1984). Las fuerzas de repulsión entre los cationes aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) adyacentes en una fila dioctaédrica, contribuyen a la distorsión del octaedro. El octaedro de aniones originado en torno a cationes aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) es más pequeño que el octaedro formado alrededor de posiciones vacantes (Figura 1.5 a). Por esta razón para conseguir una mejor adecuación entre los tipos de poliedros existentes en las capas tetraédrica y octaédrica, se produce simultáneamente, una rotación de los tetraedros de la capa tetraédrica y como consecuencia, una disminución en las dimensiones de dicha capa. (Figura 1.5 b).

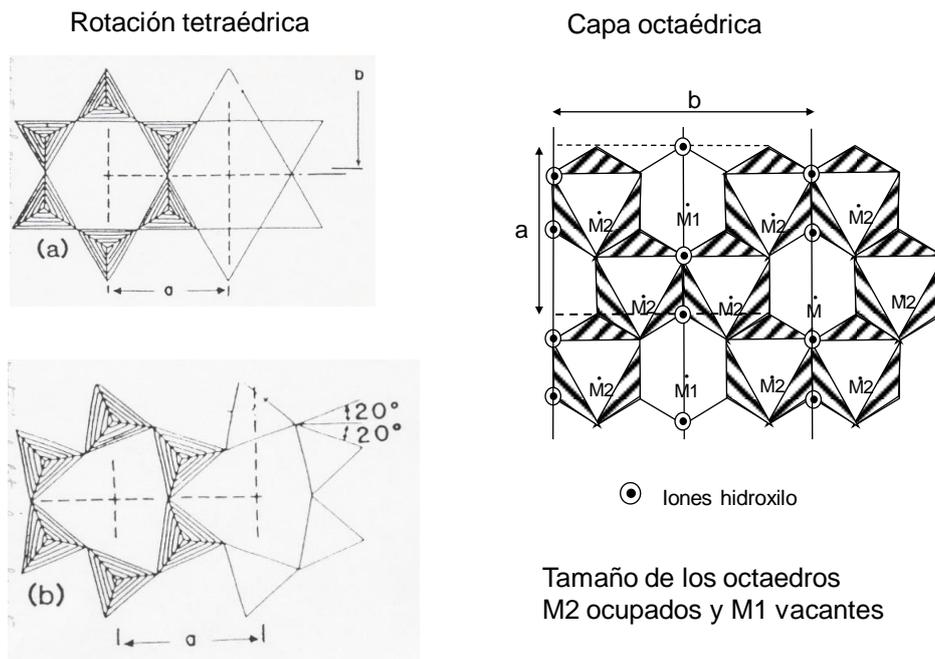


Figura 1.5. Distorsiones estructurales en capas tetraédrica y octaédrica. Tomado de Bailey (1984).

### 1.3.2. Composición química y estructura de la moscovita.

La moscovita es un filosilicato dioctaédrico formado por dos capas tetraédricas de silicio y una capa octaédrica de aluminio que conforman una lámina 2:1 cargada negativamente. Las láminas 2:1 se unen entre sí por grandes cationes monovalentes interlaminares (Figura 1.6).

La carga por lámina 2:1 en la moscovita es -1 por fórmula unidad y puede ser consecuencia de la combinación de diferentes mecanismos:

- Sustitución de ( $\text{Si}^{4+}$ ) en posición tetraédrica por cationes trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ).
- Sustitución de un catión divalente o trivalente en posición octaédrica por un catión monovalente o divalente respectivamente.
- Posiciones vacantes en la capa octaédrica.

## Capítulo 1.

La carga total resultante puede estar originada sólo por sustituciones en las capas tetraédricas, sólo por sustituciones en la capa octaédrica, o bien como resultado de sustitución en ambas capas.

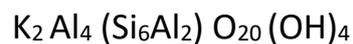
Los cationes que se sitúan en la capa octaédrica son cationes de tamaño medio, entre los que se encuentran principalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ .

El catión interlaminar es, generalmente,  $\text{K}^+$  y en ocasiones,  $\text{Na}^+$ .

Dentro de la fórmula general, que describe la composición química de las micas dada por



Donde: X, representa el catión interlaminar; Y, el catión en posición octaédrica y Z, el catión en posición tetraédrica, la moscovita ideal tendría la fórmula:



### MOSCOVITA 2:1

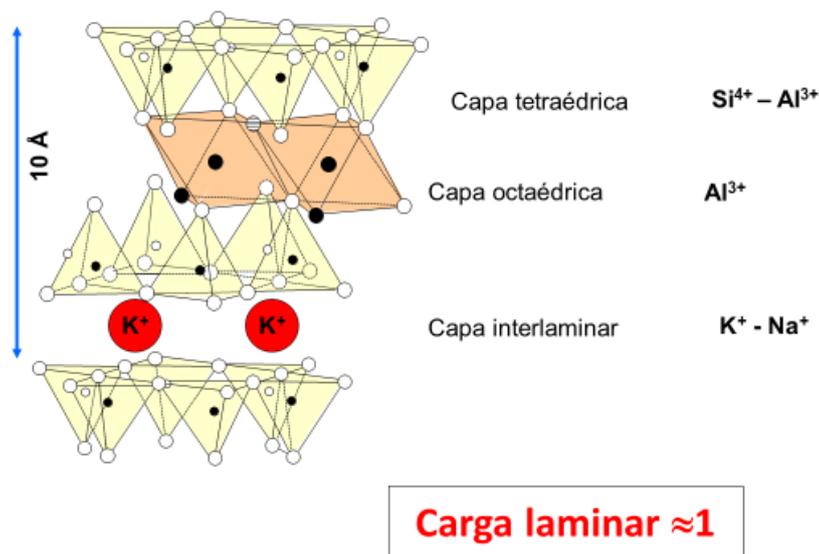


Figura 1.6. Representación de la estructura de moscovita, según Brindley y Brown (1980).

En la Figura 1.6 se observa que las capas 2:1 se superponen de manera que los planos basales de los anillos hexagonales adyacentes están enfrentados y entre ellos, se sitúan los grandes cationes  $\text{K}^+$  interlaminares.

#### 1.4. Estructura de los productos de la reacción puzolánica.

La incorporación de puzolanas calcinadas de naturaleza sílico-aluminosa a matrices cementantes está rodeada, desde hace décadas, de cierta incertidumbre por la posible formación de fases metaestables. Estas fases pueden evolucionar, en ciertas condiciones de curado, hacia fases cúbicas estables, generando un menor volumen y una mayor porosidad en los materiales, con la consiguiente pérdida de prestaciones mecánicas y de durabilidad de las mezclas de cemento.

Es de gran importancia que la utilización de puzolanas sean productos naturales, tales como la caolinita (K), cuyo calentamiento a temperaturas entre 400°C y 700°C origina metacaolinita (MK). De acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo por Ptacek y col. (2014), la transformación de K en MK ocurre en tres etapas sucesivas: laminación, deshidroxilación y formación de MK. La secuencia de las dos primeras etapas depende directamente de la velocidad de activación. El material obtenido presenta una alta actividad puzolánica, y por tanto, idónea para ser utilizada como material cementante suplementario en la fabricación de mezclas comerciales de cemento.

La reacción puzolánica de MK muestra que las principales fases hidratadas en sistemas puros MK/cal a temperatura ambiente son geles CSH,  $C_4AH_{13}$ ,  $C_2ASH_8$  (stratlingita) y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), incluso,  $C_4AcH_{11}$  (carboaluminato hidrato de calcio), en sistemas MK/cemento. La mayor o menor formación de unas u otras fases depende de factores tales como la relación entre el metacaolín y la cal o la relación entre la cantidad de agua y de cemento, el tiempo de hidratación o la humedad durante el tiempo de curado, entre otras. Por otra parte, cabe destacar la importancia de la presencia de estas fases hidratadas en la matriz cementante, manifestada en una disminución de la microporosidad, lo que influye, de manera directa, en sus propiedades físico-mecánicas y de durabilidad.

##### 1.4.1 Composición química y estructura de la stratlingita.

La stratlingita ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ ) es un aluminosilicato cálcico hidratado complejo. Se vincula comúnmente con la hidratación de cementos que contienen escorias u otros cementos enriquecidos en alúmina. La stratlingita en estos cementos puede coexistir con silicato cálcico hidratado (CSH) y una solución sólida de hidrogranate constituida por hidrogranate ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) y katoita ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$ ).

En la estructura de stratlingita, los átomos de aluminio están coordinados tetraédricamente y octaédricamente y los átomos de silicio coexisten, predominantemente, como especies  $Q_2$ ,  $Q_2(1Al)$ , y  $Q_2(2Al)$ . Kuzel (1976) describió la estructura de stratlingita basándose en la fórmula:  $[Ca_2Al^VI(OH)_6][Al^{IV}SiO_3(OH)_2(H_2O)_4]$ , indicando que la relación  $Al^{IV}/Al^{VI}$  era igual a la unidad. No obstante, en estudios relevantes, más recientes, como el de Gessner y Muller (1989), asignaron al silicio como especie  $Q_3(3Al)$ . La estructura de la stratlingita puede verse afectada por la presencia de álcalis, reduciendo significativamente la relación de  $Al^{IV}/Al^{VI}$  (Kwan y col., 1995).

## Capítulo 1.

La vertumnita es un mineral estructuralmente similar a la stratlingita, cuya fórmula es  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Ambas especies tienen composición química y espectro de difracción en rayos X muy parecidos y que permiten considerar

- una capa octaédrica, tipo brucita, constituida por iones calcio y aluminio, de composición ideal  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ , y
- una doble capa tetraédrica con composición ideal  $[(\text{T}, \square)_4(\text{OH}, \text{O})_8 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}]^-$ , donde el cuadrado es una vacante del sistema.

Rinaldi y col. (1990) indican que las posiciones tetraédricas pueden estar ocupadas por iones silicio y aluminio y que la doble capa tetraédrica no tiene todas las posiciones tetraédricas ocupadas. Así, la proporción de posiciones tetraédricas vacías en la stratlingita corresponde al 45%, mientras que en la vertumnita es del 36%. Los iones calcio están en coordinación 7 y se sitúan en posiciones catiónicas asociadas con la capa octaédrica de iones aluminio.

En la estructura se alojan moléculas de agua, principalmente, en la capa octaédrica de aluminio y se proyectan en el centro de los anillos que componen las capas tetraédricas dobles (Figura 1.7). Estas moléculas de agua mantienen la unión entre las capas tetraédricas y octaédricas formando enlaces por puente de hidrógeno. Existe una molécula de agua adicional que se sitúa en el centro de cada anillo de tetraedros. Las dimensiones de la celdilla unidad implican la superposición de tres capas octaédricas y tres interláminas (dobles capas tetraédricas) en la dirección [001], para la stratlingita y dos capas principales, para la vertumnita, mostrando esta última, un valor para el parámetro cristalográfico  $c$  igual a dos tercios del valor observado en la stratlingita.

La estructura y composición química de los dos minerales muestran analogías importantes, sin embargo, se aprecia en la stratlingita, una mayor proporción de vacantes tetraédricas y grado de hidratación que la vertumnita. Por esta razón, se ha considerado que stratlingita y vertumnita son politipos puesto que difieren esencial y únicamente en la secuencia de superposición de los módulos octaédricos y tetraédricos dobles.

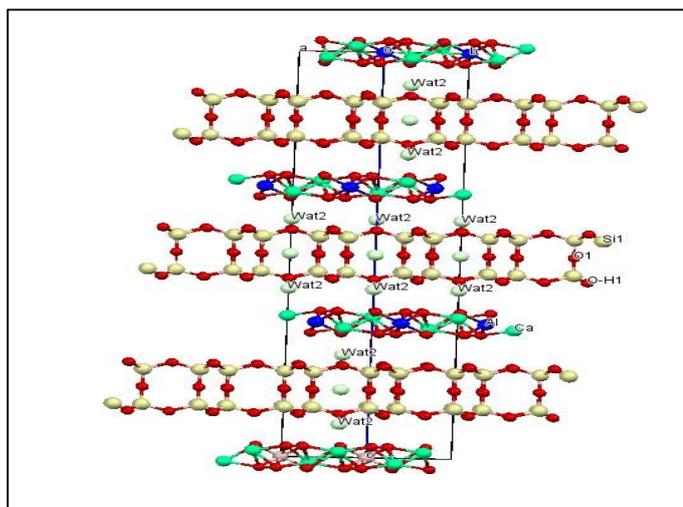


Figura 1.7. Representación de la estructura de stratlingita en la dirección [001]. Tomado de Ramírez Fernández (2016).

#### 1.4.2. Composición química y estructura de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

La estructura de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) formados en estos sistemas consiste en una superposición de capas tetraédricas con silicio y aluminio y capas octaédricas con aluminio, formando una lámina 1:1 cargada positivamente. Las láminas 1:1 se unen entre sí por grupos carbonato en la región interlaminar. Se identifican mediante difracción de rayos X (XRD) por la presencia de una primera banda de difracción con máximos a 7,60Å y 7,56Å para el espaciado (003) y una segunda, con máximo a 3,80Å y 3,75Å, para el espaciado (006).

Al contrastar los resultados anteriores con los obtenidos para un mineral LDH tipo sintético se comprueba la semejanza en las posiciones de las reflexiones características de ambos materiales. Así mismo, ambos compuestos presentan capas octaédricas con aluminio y magnesio. Los dos por espectroscopía infrarroja presentan una banda con un hombro cercano a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos carbonatos del espaciado interlaminar en las estructuras LDH, lo que hace situar el mencionado grupo en las posiciones interlaminares. Se diferencian, no obstante, en que el material que aparece en la reacción puzolánica proporciona análisis químicos, realizados por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX), con abundante silicio en su composición.

Desde hace décadas, estos compuestos se citan como carboaluminatos, caracterizados por una primera reflexión a 7,60Å correspondiente al espaciado (0001) y una segunda reflexión a 3,80Å correspondiente al espaciado (0002) del monocarboaluminato cálcico hidratado ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{12}$ ); sin embargo, se asemejan a intergrados de metacaolinita/ilita cuando se determina su composición. Se podría suponer que un filosilicato/carbonato está constituido por la superposición de una capa tetraédrica de silicio con oxígenos y una capa octaédrica de aluminio con grupos (OH) tipo caolinita (filosilicato 1:1) que, tras sufrir la deshidroxilación por calcinación y posterior reacción con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se sitúan los grupos carbonato junto con los grupos hidroxilo en el espacio interlaminar cambiando el espaciado laminar a 7,60Å (Figura 1.8).

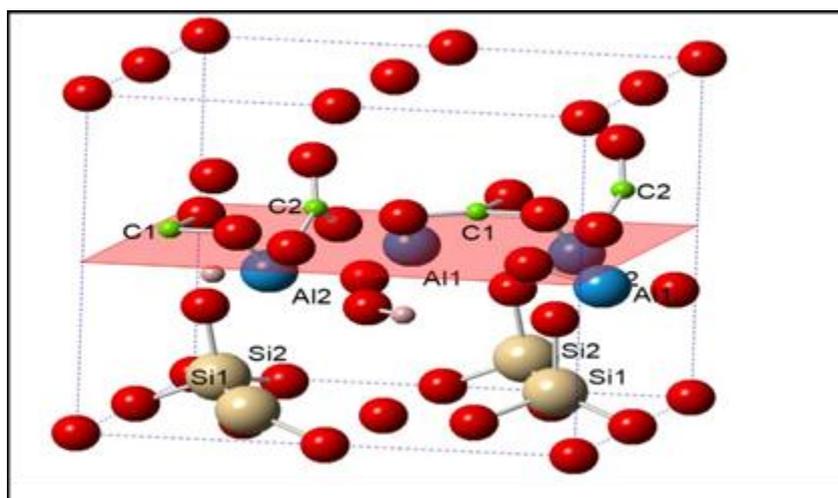


Figura 1.8. Diseño de estructura de la caolinita deshidroxilada con sustituciones de grupos carbonatos en posición axial y ecuatorial respecto al plano (001). Tomado de Ramírez Fernández (2016).

### 1.4.3. Composición química y estructura del gel CSH.

El gel CSH, es un compuesto con una estructura poco organizada que dificulta su caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X para compuestos cristalinos. Sin embargo, se ha demostrado que tienen una estructura cristalina laminar similar a dos minerales: tobermorita, cuando la relación Ca/Si varía desde 0,66 a 1,5 y jennita, en el supuesto de que la relación Ca/Si sea superior a 1,5; por otra parte, este compuesto presenta una estructura nanométrica. La estructura del gel CSH cuando la relación Ca/Si = 0,6 se compone de una doble capa central de 6 ó 7 iones calcio coordinados por oxígenos, conectados por los vértices a cadenas de tetraedros de silicio. La cadena de silicato es la unidad que se repite, con dos pares de tetraedros SiO<sub>4</sub> unidos al poliédrico octaédrico de CaO al compartir bordes con ellos y un tetraedro de SiO<sub>4</sub> como puente con el vértice apical hacia afuera de la hoja octaédrica de CaO. Todos los átomos de oxígeno en los enlaces aislados de la cadena de silicato están protonados como grupos hidroxilo. El espacio entre capas está ocupado por moléculas de agua e iones calcio si la relación Ca/Si es superior a 0,83.

La principal diferencia entre el gel CSH y la tobermorita y la jennita es que en el primero las cadenas son finitas, mientras que, en los otros dos compuestos, las cadenas son infinitas. La estructura del gel CSH evoluciona en función de la proporción Ca/Si. En el caso de que la relación Ca/Si sea de 1,5 se produce la progresiva sustitución de los protones de los tetraedros de sílice situados en las cadenas por iones calcio ubicados en la capa intermedia. Si la relación Ca/Si se desplaza hacia valores próximos a la unidad, hay una disminución en el grado de polimerización de las cadenas junto con la ionización de grupos hidroxilo, manteniendo así la carga negativa en las láminas y los iones calcio se posicionan en la zona interlamina (Figura 1.9).

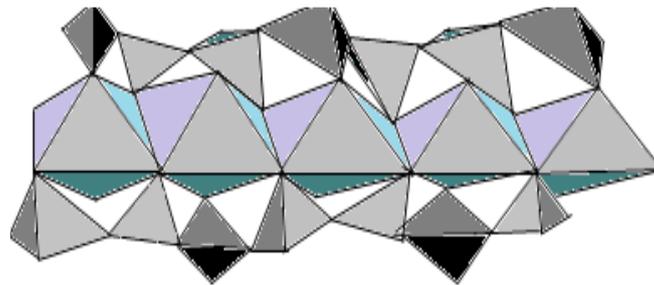


Figura 1.9. Estructura de los geles CSH. Elaboración propia.

## Capítulo 2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

La descripción de una serie de técnicas examinadas desde sus aplicaciones más variadas, posibilita el estudio de muestras naturales de caolinita que se van a caracterizar desde distintos puntos de vista. Es por esta razón que se propone, a continuación, un relato de las técnicas utilizadas y aplicaciones recientes con miras a seguir su utilidad en ramas de la investigación de todo tipo, relacionadas con ciencias puras, sociales, incluso matemáticas, de las cuales se aportarán ejemplos para una fácil comprensión.

Después de una introducción general, la presentación de las técnicas se iniciará con las técnicas ópticas agrupadas en técnicas espectroscópicas atómicas y moleculares, considerando las distintas técnicas atómicas de análisis elemental inorgánico, para muestras disueltas o para análisis directo de sólidos, basadas en la medida de la interacción de los fotones de la radiación electromagnética adecuada y la materia de análisis. Además, en el texto siguiente se pretende poner de manifiesto la evolución de las técnicas de análisis elemental hacia técnicas de análisis multielemental simultáneo por emisión donde, la fuente espectroquímica de plasma no tiene rival (por ejemplo, la espectroscopía óptica de emisión con plasma de inducción, ICP-OES) y la evolución de la detección clásica de los fotones por otra de iones (espectrometría de masas con acoplamiento de un plasma de inducción, ICP-MS).

Actualmente, en los diversos campos de estudio (materiales, ciclos bio-geológicos, persistencia y toxicidad, actividad biológica, etc.) las necesidades no son únicamente de análisis total de los elementos traza o ultratrazo, generalmente llevados a cabo por técnicas atómicas, por su extraordinaria sensibilidad y selectividad, en la casi totalidad de los estudios, además del nivel de detección, adquiere especial importancia la caracterización de la forma o especie química concreta. Para ello, es necesario el uso global de diversas técnicas combinadas (moleculares, de átomos o iones), estudios de especiación, y el uso de técnicas híbridas o acopladas (con métodos de separación y caracterización). Estos planteamientos generales propician la mención en las páginas siguientes de diversas aplicaciones con los diferentes tipos de técnicas.

### 2.1. Técnicas espectroscópicas.

La espectroscopía es la ciencia que estudia e interpreta los espectros (análisis cualitativo), que si se mensura se llega a la espectrometría que mide y cuantifica las señales (análisis cuantitativo). En la aplicación de estas técnicas se va a producir un intercambio energético entre la radiación electromagnética y la materia con tránsitos entre los niveles energéticos que aparecen en los átomos e iones.

La principal fuente de radiación que incide sobre la Tierra es la luz blanca procedente del Sol. Los fotones luminosos del espectro electromagnético, entre 400 nm (violeta) a 700 nm (rojo), constituyen la luz visible que es la que perciben los seres humanos. Fuera de ese intervalo

## Capítulo 2.

Además de la luz visible existen otras radiaciones, de diferente longitud de onda, que conforman el espectro electromagnético (baja frecuencia y onda larga para las ondas de radio y rayos gamma (onda corta).

Tradicionalmente la radiación electromagnética incluye las radiaciones de radio, microondas, IR, visible, UV, RX y rayos gamma, todo ello regido por la ley de Einstein y con una vinculación onda/partícula (Figura 2.1).

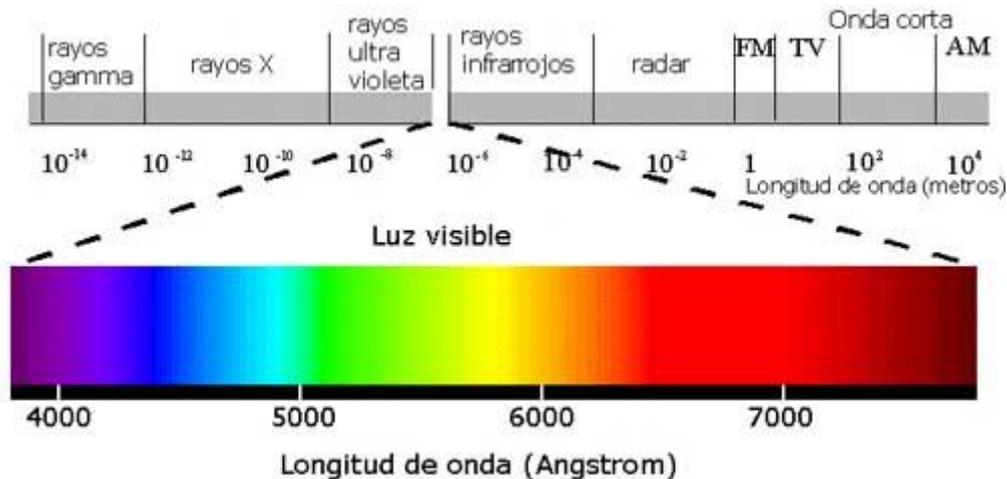


Figura 2.1. Bandas del espectro electromagnético. Tomado de Bloss (1989).

Según lo dicho anteriormente las técnicas ópticas de análisis se pueden clasificar en espectroscópicas y no espectroscópicas. En las primeras existe intercambio de energía entre la radiación electromagnética y la materia, lo que no ocurre en las segundas, además no se generan transiciones entre estados, pero si se operan cambios en las propiedades físicas de la radiación electromagnética.

Las técnicas espectroscópicas de análisis se pueden clasificar desde distintos puntos de vista, en general, por el tipo de interacción con la materia y/o por la información que proporcionan. Así, por ejemplo, aparece una clasificación en función de la cantidad física medida, que se concreta en una intensidad energética absorbida o emitida y que lleva a hablar de espectroscopia electromagnética (respuesta a la radiación electromagnética), de electrones, de masa, acústica, dieléctrica, mecánica, etc.

Otra forma de clasificación obedece al proceso de medida, bien se determinen átomos o moléculas implicadas en las muestras dependiendo de la naturaleza de su interacción. Así se habla de métodos de absorción (cuando se estudia el material en aquella parte del espectro electromagnético en la que absorbe), de emisión y de dispersión cuando mide la cantidad de luz que un material dispersa en algunas longitudes de onda.

La naturaleza de la muestra de análisis da origen a otra clasificación. Se hablará de muestras líquidas que se pueden analizar, entre otros, en llamas y chispas, en plasma acoplado por inducción, horno de grafito, plasma de microondas o plasma de corriente continua. Por su parte,

las muestras sólidas lo serán a través de láseres, descarga luminiscente, arco, chispa u horno de grafito y las gaseosas por llama, plasma acoplado por inducción, plasma de microondas, plasma de corriente continua y descarga luminiscente.

Aún cabe otra clasificación, según el tipo de alteración que produce la técnica aplicada. Así, en la región de microondas, los cambios ocurren en los niveles de rotación de las moléculas; en la zona visible los fenómenos de vibración; la fluorescencia; Raman con el efecto de dispersión de la luz por la materia; la resonancia magnética nuclear con la vibración de los núcleos; la emisión; y la absorción.

### **2.1.1. Espectroscopía atómica.**

La espectroscopía atómica es la técnica más utilizada en el análisis elemental y se fundamenta en las transiciones de electrones entre niveles energéticos discretos de un átomo en fase gaseosa cuando, después de la excitación de los átomos estos vuelven a su estado fundamental. La espectroscopia óptica ha sido la más usada y corresponde a saltos energéticos en la región visible/ultravioleta próximo, cuyas transiciones se pueden medir por absorción o por emisión. Incluye un número de técnicas analíticas utilizadas para determinar la composición elemental de una muestra, examinando su espectro electromagnético y más recientemente su espectro de masas. En la espectroscopía de absorción atómica (AAS) un elemento atomizado absorberá la luz de una longitud de onda característica, y la cantidad de energía lumínica absorbida es proporcional al número de átomos del analito.

La energía de la fuente para la excitación de los átomos es muy importante, en la espectroscopía de emisión atómica (AES), la llama no es una fuente de excitación ideal y se utilizan fuentes más energéticas (por ejemplo, un plasma) que excitan los átomos de los elementos y al volver al estado fundamental emiten luz, de acuerdo con las longitudes de onda de los espectros de emisión. En la espectroscopía atómica u óptica de emisión (OES), la intensidad de la luz emitida, medida mediante una detección óptica a las longitudes de onda de interés, está relacionada con el número de átomos existentes en la muestra.

En el análisis de una muestra es importante el método de atomización, dando lugar a distintas técnicas, pudiendo ser: mediante llama (absorción atómica, FAAS, emisión atómica, FAES, y fluorescencia atómica, AFS), plasma de argón de acoplamiento inductivo, ICP, (espectroscopia óptica de emisión, ICP-OES, y espectroscopia de fluorescencia atómica, ICP-AFS), plasma de argón de corriente continua electrotérmica, ET-IDCP, (espectroscopia de absorción atómica electrotérmica, ETAAS, y espectroscopia de fluorescencia atómica electrotérmica, ETAFS), arco eléctrico, chispa de alto voltaje, radiación por microondas (plasmas inducidos de microondas), descargas luminiscentes (GD) generadas en las superficies metálicas, ablación con láser (LA) y otros.

Seguidamente se presentan algunas técnicas de uso general.

#### **2.1.1.1. Espectroscopía de absorción atómica.**

La espectroscopía de absorción atómica se relaciona, como se ha indicado anteriormente, con la consideración de la absorción de energía radiante por átomos de elementos en estado fundamental y gaseoso. La fuente de radiación provoca transiciones entre los electrones de enlace pasando a niveles energéticos superiores. En esta espectroscopía es imprescindible el

## Capítulo 2.

uso de una fuente de radiación monocromática para cada elemento a analizar y que circula a través del vapor de los átomos, para luego considerar la radiación absorbida. Es una técnica de gran exactitud y sensibilidad para determinar cuantitativamente elementos metálicos o semimetálicos a nivel de trazas o ultratrazas. Además, el procedimiento de preparación de muestra es corto y minimiza la contaminación. Recientes investigaciones han perfeccionado dos modalidades sobre esta espectroscopía, como son, el *sputtering* (desprendimiento o chisporroteo) para la introducción de muestras en la cámara y el método de *glow discharge sources* (descarga luminiscente) como célula de atomización. Las fuentes de descargas luminiscentes se utilizan para sólidos y se basan en el bombardeo de la superficie y excitación, como ocurre con las lámparas de cátodo hueco. El acoplamiento con diferentes técnicas cromatografías (por ejemplo, HPLC/AAS, CG/AAS, EC/AAS) favorece la determinación de diversas formas químicas o especies en materiales complejos.

### **2.1.1.2. Espectroscopía de emisión atómica.**

Este tipo de espectroscopía considera que los electrones se excitan a niveles energéticos superiores al fundamental, y que, al volver a su posición inicial, desprenden energía.

En espectroscopía de emisión una muestra es excitada mediante la energía térmica de una llama, en un plasma de argón o con una descarga eléctrica. Los átomos de la muestra absorben dicha energía térmica causando la excitación de sus electrones externos desde su estado fundamental al estado energético excitado. Tras un corto periodo de tiempo los átomos excitados vuelven a su estado fundamental emitiendo luz, el espectro de la radiación energética emitida es su espectro de emisión, según la región donde aparece y su intensidad se puede caracterizar el elemento del que se trata y su concentración.

Es de especial importancia el plasma como fuente de excitación, entendiéndose por tal un volumen luminoso de gas, eléctricamente neutro, que posee una fracción de sus átomos o moléculas ionizadas. La temperatura en el mismo varía desde 4000 a 10000K (en función de la zona observada). Los átomos excitados del gas presentes en el plasma, tienden a volver a su nivel fundamental y las energías así liberadas son absorbidas por los átomos que componen la muestra, dando lugar a la transición de los electrones de las capas más externas a un nivel energético superior. Al volver el átomo excitado a su estado inicial, se emiten conjuntamente una serie de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características del elemento, mediante un monocromador se separan unas de otras y se transforman electrónicamente en datos para así lograr análisis cuali y cuantitativos.

En el plasma de argón los iones de este gas y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los iones de la muestra también están presentes en menor cantidad. Una vez que se han formado los iones en un plasma de argón, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustenta el plasma indefinidamente. Existen tres tipos de plasmas de alta temperatura: plasma de acoplamiento inductivo (ICP), plasma de corriente continua (DCP) y plasma inducido por microondas (MIP).

Desde la aparición de los primeros equipos comerciales de ICP/AES en 1974, su difusión y empleo ha sido grande, destacando la aparición de numerosos artículos en los que se emplea esta técnica.

Los componentes más elementales de los equipos de ICP son, los sistemas que se utilizan para introducir la muestra en el plasma, el conjunto de la antorcha y los sistemas de separación y detección de la radiación emitida. En las formas de introducción de la muestra la más general es una muestra líquida.

Las muestras líquidas son aspiradas hasta el nebulizador, a través de un tubo capilar, con un caudal constante merced al empleo de una bomba peristáltica. El argón de nebulización fluye a gran velocidad, chocando con la disolución que sale por el orificio interno del nebulizador lo que da lugar a su descomposición en finas gotas de tamaño variable. En esta etapa, la posible cristalización de la muestra, cuando su contenido salino es elevado es reducida en gran medida mediante la utilización de un humidificador del argón de neutralización. Las gotas más pequeñas del aerosol se separan de las grandes por gravitación e impactación sobre las paredes de la cámara de nebulización. Una fracción de las primeras es barrida mediante el argón que fluye a través del tubo interior de la cámara de nebulización, siendo transportada posteriormente entre el tubo interior y el exterior hasta llegar a la antorcha. El resto de las gotas (la mayoría) van a parar al depósito de drenaje. Un resumen de las técnicas de introducción de muestras en ICP se proporciona en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Diferentes técnicas para la introducción de muestras en ICP. Modificado de Rucandio Sáez (2008).

Aunque existen muchas formas de introducir la muestra en la antorcha, la más frecuente es la formación de aerosoles de muestra en estado líquido. Sin embargo, este es un campo que se ha desarrollado mucho con buenos resultados, ya que se ha ampliado la aplicación de esta técnica a muestras sólidas y gaseosas.

La antorcha es uno de los componentes esenciales en los plasmas de ICP, ya que es el soporte físico donde se genera el plasma. Uno de los modelos típicos consta de tres tubos concéntricos desmontables, dos de los cuales son de cuarzo y rodean al tubo inyector central (de alúmina). Este último está conectado al nebulizador mediante un dispositivo intermedio para el gas envolvente, que produce una corriente de argón envolvente de la muestra, impidiendo que ésta toque las paredes de los tubos, con lo que se reduce el efecto de memoria. En la antorcha, propiamente dicha, existen dos entradas de argón: una externa para el gas auxiliar, empleado sobre todo cuando se opera con muestras orgánicas y otra para el gas plasmógeno, que refrigera y alimenta el plasma.

En la parte inferior del canal axial, llamada zona de precalentamiento (Figura 2.3), tiene lugar la desolvatación de la muestra, seguida de su vaporización y atomización. Por encima de esta región en la antorcha se encuentra la zona de radiación inicial, cuyo tamaño depende de las

## Capítulo 2.

condiciones instrumentales. Su temperatura es mayor, proporcionando la energía necesaria para conseguir la excitación de los átomos formados a niveles de energía superiores. Al volver a su estado fundamental o a niveles de energía inferiores, los átomos excitados emiten una radiación atómica que puede registrarse.

Los átomos ionizados crean un penacho luminoso de aspecto físico igual al de una llama, con una configuración toroidal, cuya zona axial está relativamente fría en comparación con las zonas circundantes. De esta forma, se crea una especie de túnel, a través de las zonas axiales, por el cual, se puede introducir la muestra líquida como aerosol, solventándose así uno de los problemas más serios que, desde siempre, ha tenido planteado la espectroscopía de emisión cuando se trata de aplicarla al análisis de disoluciones.

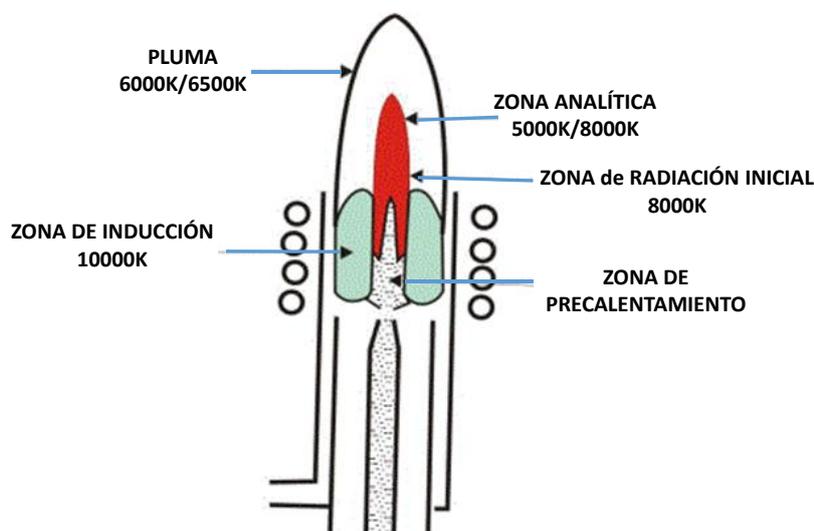


Figura 2.3. Regiones de la antorcha. Modificado de Vilaseca y Eppers (2001).

A mayor distancia de la antorcha, se encuentra la zona analítica o espacio en el que se originan también las líneas de emisión atómica correspondientes a la mayoría de los elementos. Al mismo tiempo, una fracción de los átomos de la muestra se ioniza, produciendo de manera semejante, las líneas de emisión iónica que se observan en esta zona. Por encima de esta región y hacia el ápice de la llama, el plasma comienza a enfriarse y pueden observarse bandas de emisión de cianógeno y de óxidos metálicos.

Los plasmas generados en un ICP pueden situarse en horizontal o en vertical, denominándose axiales o radiales, respectivamente. La radial se usa para análisis normal y con materiales complejos y la axial en el caso de necesitar límites de detección más bajos en muestras simples. La configuración radial tiene la ventaja de que no necesita ajustes para diferentes elementos, se producen pocos efectos de matriz e interferencias, especialmente en disoluciones orgánicas, se obtienen mejores límites de detección en matrices complejas, se puede introducir cualquier matriz, necesita menor mantenimiento en la antorcha y consume menos argón. En la disposición axial se obtienen mejores límites de detección en matrices simples.

En cuanto a las configuraciones de los espectrómetros ICP-OES, se pueden considerar dos: secuencial y simultáneo o multicanal. En los primeros, la radiación electromagnética emitida por los elementos presentes en la muestra se enfoca, mediante una lente convergente, sobre la rendija de entrada del monocromador, desde la que se hace llegar a una red de difracción que la descompone en las diferentes radiaciones monocromáticas de las longitudes de onda. Los aparatos multicanal o simultáneos pueden ser a su vez policromadores y sistemas de elementos en serie. Los primeros usan tubos fotomultiplicadores, mientras que los segundos emplean como detectores, dispositivos de acoplamiento de carga. Las ventajas de los equipos simultáneos son: su rapidez frente a los secuenciales, su capacidad de especiación de múltiples elementos procedentes de separaciones cromatográficas con sistemas acoplados y por último, que las medidas del patrón interno y de los elementos a determinar se efectúan al mismo tiempo. Tienen también la desventaja de ser menos flexibles ya que las longitudes de onda de medida se establecen al configurar inicialmente el equipo, además, suelen tener menor poder de resolución y ser más caros.

Para lograr una respuesta óptima y reproducible deben optimizarse los diversos parámetros instrumentales, como son: la potencia aplicada en la zona de excitación (a mayor potencia mayor intensidad de las líneas de energía de excitación), el caudal del gas plasmógeno (un incremento del mismo supone un incremento del área de la zona analítica del plasma), el caudal del argón auxiliar, variable especialmente importante en las disoluciones orgánicas para minimizar la formación de depósitos de carbono en el extremo del tubo de inyección, el caudal del argón de nebulización, la altura de observación o distancia entre el centro de la zona de observación y la parte superior de las espiras de la bobina, al igual que la zona de observación y el flujo de alimentación de la disolución, que depende de las características del nebulizador y su reducción provoca un aumento del tiempo de residencia del elemento en el plasma.

En ICP-OES, las curvas de calibrado (intensidad/concentración) poseen un amplio intervalo dinámico lineal lo que permite la determinación con una misma toma de muestra sin necesidad de diluciones múltiples. Además, puede realizar análisis multielemental (entre 60 ó 70 elementos en las regiones de longitud de onda habituales) con muestras de muy diversa naturaleza, ya que tiene una alta sensibilidad (límites de detección del orden de las ppt, para la mayoría de los elementos) y pocas interferencias, con efectos de la matriz muy reducidos.

Es importante indicar que el empleo de plasma como fuente de excitación ha permitido determinar simultáneamente numerosos elementos a nivel de concentraciones traza o ultratrazo. Se puede decir que la emisión atómica con plasma generado por radiofrecuencia acoplado a la espectrometría de masas (ICP/MS) es una de las técnicas más aplicadas en los análisis multielementales de grandes series de muestras en numerosas matrices. La aparición en el mercado de nuevos plasmas, así como la descarga luminiscente y la ablación por láser, como fuentes para conseguir la vaporización y con ello el "muestreo" directo desde el sólido, y la optimización de los sistemas, hace que sea una técnica privilegiada para el análisis elemental. En el apartado 2.1.4.1 se realizará una comparación entre las técnicas ICP-OES e ICP-MS.

Las aplicaciones de la espectroscopía óptica de emisión son muy numerosas y en múltiples campos. Así, en el campo de la ingeniería geotécnica, Chang col. (2010) realizaron estudios sobre el tiempo de tratamiento, la concentración de las disoluciones inyectadas y la variación del pH en la arcilla, cuando una disolución de cloruro de calcio se utiliza como material de inyección, en el tratamiento químico electroosmótico para la mejora de la resistencia de las arcillas blandas. Se utilizó ICP-AES para analizar el  $\text{Ca}^{2+}$ . Los resultados confirman que la mejora en la resistencia

## Capítulo 2.

mecánica del caolín se debió principalmente a la precipitación y a las reacciones puzolánicas de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  durante el tratamiento químico electroosmótico.

Estudios posteriores observaron que con la inyección de disoluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en suspensiones de arcilla durante la electroósmosis, a menudo mejora la resistencia cohesiva de las arcillas. El ácido silícico probablemente forma pequeñas partículas coloidales en el ambiente de pH bajo que se unen para formar una red de gel entre las partículas de arcilla. Un mayor volumen de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  aumenta la resistencia (Lin y col, 2018).

En el campo de los procesos de cocción de los materiales, Aras y Kristaly (2019) estudiaron las propiedades físicas y mecánicas de los cuerpos cerámicos a base de arcilla, derivados de un tipo de caolinita, y la influencia de las fases minerales formadas durante el proceso de cocción. Los análisis químicos se realizaron mediante ICP-OES para los elementos principales después de la fusión con  $\text{LiBO}_2$  y la disolución en  $\text{HNO}_3$ .

Zhang y col. (2017) determinaron concentraciones de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn y Ti, después de una digestión con microondas en los estudios realizados sobre la composición elemental de partículas y nanopartículas inorgánicas en un tipo de suelo. Identifican la composición y las propiedades cristalográficas de los minerales arcillosos en partículas de diferentes tamaños y exploran la transformación de minerales arcillosos en nanopartículas. La goetita se encontró principalmente en las fracciones 100-450 nm y 25-100 nm. Los minerales arcillosos dominantes en la fracción 25-100 nm fueron caolinita e illita, con una pequeña cantidad de gibbsita. La cristalinidad de caolinita disminuye a medida que disminuye el tamaño de partícula.

En los estudios para ver la viabilidad de explotación de zeolitas, Snellings y col. (2008) realizaron una caracterización mineralogía y geoquímica de rocas tobáceas alteradas. El elevado contenido de zeolita y capacidad de intercambio (CEC), los bajos niveles de oligoelementos tóxicos y la homogeneidad del depósito demostraron el posible valor económico del recurso.

La mica es un componente común de las arcillas y tiene una influencia significativa en las propiedades de las arcillas calcinadas en el cemento y el hormigón, en general son conocidas por algunas influencias negativas en la durabilidad y resistencia. Neißer-Deiters y col. (2019) estudiaron los cambios de las propiedades físico-higroscópicas debido al proceso de calcinación de los minerales de mica para evaluar aún más las arcillas que contienen mica como material de construcción viable. Silicio y aluminio, entre otros elementos, fueron determinados por ICP-OES.

Zhang y col. (2020) estudian el uso de hallosita calcinada en la preparación de geopolímeros mediante activación alcalina. En estos estudios se utiliza la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

En el campo de los aglutinantes en cementos hay numerosos estudios. Chaunsali y col. (2018) estudian el posible uso beneficioso de cenizas de biomasa mixta a base de bagazo predominantemente de cáscara de arroz y bagazo, obtenido de dos fábricas de papel. Se formuló un aglutinante cementoso a partir de cenizas de biomasa, arcilla y cal hidratada (70:20:10 en masa, respectivamente), usando una disolución de  $\text{NaOH}$  2M en una relación de masa líquida a sólida de 0,40. La caracterización del aglutinante de cenizas de biomasa indicó la presencia de hidrato de silicato de calcio sustituido con aluminio, derivado principalmente de la reacción puzolánica. En estos estudios se emplea ICP-OES para la determinación de Ca, Al, Si, Na y K. Los mismos autores Chaunsali y col. (2019) realizan estudios del rendimiento de un aglutinante sintetizado a partir de una ceniza de biomasa, arcilla y cal hidratada en medio alcalino.

Por otra parte, Carsana y col. (2018) estudian el comportamiento a la corrosión del acero al carbono incrustado en nuevos cementos de sulfoaluminato de calcio en relación con los tradicionales cementos Portland y Portland-caliza. Para el análisis de la composición relevante (Al, Ca, K, Na, y S) en extractos acuosos alcalinos y carbonatados se utiliza ICP-OES.

En la misma línea, Hay y col. (2020) realizan estudios sobre la influencia de acidificación en la interfaz de hormigón armado en pruebas aceleradas de corrosión basadas en un ambiente agresivo de iones cloruro. En estos estudios se emplea ICP-OES para determinar Ca, Fe, K, Na, y S en la influencia con el pH.

### **2.1.1.3. Espectroscopía de fluorescencia atómica.**

En la fluorescencia atómica se puede utilizar la llama, pero únicamente como medio de atomización, ya que la excitación de los átomos previamente vaporizados se lleva a cabo mediante una radiación electromagnética, fuente intensa que contiene las longitudes de onda que se absorben por el elemento. En esta técnica se mide la absorción de resonancia que se produce después del proceso de absorción.

La espectroscopía de fluorescencia atómica proporciona información cualitativa y cuantitativa de una forma rápida, sensible, exacta y precisa. Así se pueden detectar en partes por trillón diversos metales (mercurio, cadmio, arsénico, cadmio, zinc, estaño, bismuto, plomo y otros) en distintos tipos de muestra. Las características específicas de la técnica hacen que a veces se acople a técnicas de cromatografía líquida.

### **2.1.2. Técnicas de rayos X.**

Las técnicas elementales totales no requieren atomización para el análisis elemental (por ejemplo, absorción de rayos X y fluorescencia de rayos X). En análisis es frecuente el empleo de la radiación X para la determinación de elementos, siendo la técnica más utilizada, la fluorescencia de rayos X (FRX), debido a que es una técnica que permite la detección multielemental en sólidos, con una mínima preparación de las muestras y tiene un carácter no destructivo. Está limitada a niveles de concentración superiores a aproximadamente el 0,1%. El sincrotrón como fuente de rayos X ha facilitado las aplicaciones, con el inconveniente de su difícil acceso.

La emisión característica de rayos X, para cuantificar la composición de elementos de un material, puede provocarse no sólo por rayos X, también mediante partículas elementales. Entre las partículas estudiadas están los protones acelerados, dando lugar a la fluorescencia de rayos X inducida por protón (PIXE). Estas técnicas también son empleadas en el estudio de aerosoles, dada la rapidez de la medida. No se puede olvidar la difracción de rayos X (DRX) en el estudio de sólidos cristalinos que, junto a la incorporación de detectores de carga acoplados (CCD), permite reconocer moléculas de pequeño tamaño. En general, en la difracción de rayos X o cristalografía de rayos X, se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre una muestra cristalina para dilucidar de forma precisa y fiable su estructura cristalina.

#### **2.1.2.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX).**

## Capítulo 2.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva fundamental en la caracterización de materiales. No es una técnica espectroscópica pero se suele incluir con ellas por las características instrumentales bastante comunes. Utilizando la difracción se puede obtener información del estado físico de las muestras, tamaño de cristal, parámetros de red, grado de perfección cristalina, y espaciado interplanar, entre otros.

La DRX se fundamenta en la interferencia constructiva que ocurre cuando los rayos X son difractados por un material sólido cristalino. En condiciones de ordenamiento y periodicidad, existe un dominio coherente de difracción (rango en el cual existe el ordenamiento periódico), en el que el sólido cristalino se comporta como una rejilla y los átomos situados en los planos de reflexión ( $hkl$ ), separados por una distancia interplanar constante  $d_{hkl}$ , actúan como centros dispersores.

Cuando el cristal es irradiado con un haz monocromático de rayos X, de longitud de onda ( $\lambda$ ) próxima al espaciado interplanar de una familia de planos ( $hkl$ ), se produce un patrón de interferencia constructiva exclusivo de determinadas direcciones de reflexión ( $\theta_{hkl}$ ), resultado que se registra como un difractograma de intensidad ( $I$ ) frente al ángulo de reflexión ( $\theta_{hkl}$ ). Esta condición de interferencia constructiva que da lugar a la difracción es la denominada Ley de Bragg (ecuación 2.1):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl} \quad (\text{ecuación 2.1})$$

Según este principio, los centros dispersores se encuentran separados por una distancia cuya diferencia de camino óptico recorrido entre dos haces dispersados por estos centros, es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación utilizada en la difracción. Cada familia de planos atómicos paralelos entre sí se denota por índices de Miller ( $hkl$ ).

Los espaciados o distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ) se pueden calcular en función de los parámetros de red,  $a, b, c$  y de los ángulos  $\alpha, \beta, \gamma$  de cada celdilla unidad de una estructura.

El descubrimiento del fenómeno de la difracción en muestras de polvo cristalino se convirtió en una técnica experimental de uso extendido para la identificación de componentes cristalinos, parámetros de red, e identificación de las fases de la muestra a través de su patrón de difracción, entre otras.

Debido a que las muestras, en volumen, de las arcillas son policristalinas, este método es el más adecuado para estudiar la estructura de estos compuestos. Es necesario tomar una porción de las muestras en volumen y molerlas hasta convertirlas en polvo fino (con tamaños de cristal inferiores a  $50 \mu\text{m}$ ). Cada partícula del material iluminada por los rayos X, puede asemejarse a un pequeño cristal orientado al azar con respecto al ángulo del haz incidente de los rayos X. Con la finalidad de que al irradiar el material y todos los posibles planos cristalinos puedan ser observados en el diagrama de difracción el polvo debe estar desorientado. La difracción de cada familia de planos  $hkl$ , sólo ocurre en un ángulo  $\vartheta$  de difracción que es característico. De acuerdo con esta condición, el detector debe girar un ángulo  $2\vartheta$  para mantener la condición de Bragg y así registrar todos los posibles picos de difracción producidos por los distintos planos cristalinos.

La intensidad del haz difractado depende de los siguientes factores:

- a) **Factor de Estructura,  $F_k$** : Determina si en una dirección  $hkl$  se obtiene o no la correspondiente intensidad difractada. Este factor considera el ordenamiento de los átomos dentro de la celdilla y la distribución de la densidad de carga alrededor de cada átomo presente en la celda unidad. Es variable para cada índice  $hkl$ .
- b) **Factor de Polarización,  $P(\vartheta_k)$** : Factor geométrico que considera la no polarización de los rayos X incidentes en la muestra.
- c) **Factor de Lorentz,  $L(\vartheta_k)$** : Factor geométrico que indica la reducción de la intensidad difractada a medida que el ángulo de incidencia aumenta. También engloba el hecho de que el número de cristales orientados favorablemente depende además del ángulo en el que se cumple la condición de Bragg y por tanto se genera intensidad difractada.
- d) **Multiplicidad,  $M$** : Estima el número posible de planos que poseen el mismo espaciado y difractan en la misma dirección.
- e) **Factor de Temperatura,  $B$** : Se considera debido a que al irradiar la muestra se produce una agitación térmica de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio generando un aumento de los parámetros que definen la celda unidad, disminución de la intensidad difractada y un incremento de la intensidad de fondo.
- f) **Factor de Absorción,  $A$** : Consecuencia de la absorción de la radiación por la muestra analizada. Este factor también depende de la geometría del instrumento. Para un difractómetro con geometría Bragg-Brentano, no existe dependencia de ese factor con el ángulo de incidencia ya que el volumen irradiado es constante e El tamaño de los cristales, el grado de cristalinidad de la muestra, la orientación de los cristales, la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida, se consideran otros factores que condicionan la intensidad difractada.

La fuente de rayos X produce un espectro continuo con líneas intensas  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  las cuales se hacen pasar a través de un monocromador. Éste se encarga de reducir y filtrar la radiación continua y el pico  $K_\beta$ , para producir una radiación  $K_\alpha$  continua y monocromática. La radiación se hace incidir sobre una muestra con un ángulo  $\vartheta$  y el detector de rayos X se sitúa en la dirección  $2\vartheta$  con respecto al haz incidente.

#### 2.1.2.2. Cuantificación por el método de Rietveld.

El método de Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural y microestructural y para el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Este método ha jugado un papel crucial en casi todas las áreas más punteras de la investigación en nuevos materiales. Ha sido ampliamente utilizado en el estudio de superconductores de alta temperatura, y es clave en el desarrollo de la química del estado sólido de los fullerenos y en el de las cerámicas con coeficientes de dilatación negativos. Además, se ha utilizado en miles de estudios estructurales de óxidos metálicos con utilidad como catalizadores, zeolitas, arcillas, medicamentos, materiales biológicos y polímeros.

Mucho antes de que Hugo Rietveld publicara sus trabajos (Rietveld, 1969), ya se utilizaba la difracción de polvo (Jenkins, 2001) con objeto de caracterizar sólidos. Para la determinación de estructuras cristalinas simples se utilizaban las intensidades de los picos de difracción  $I_{hkl}$ , y se

## Capítulo 2.

trabajaba de forma análoga a cuando tenemos un monocristal. La idea genial de Hugo Rietveld fue pensar de otra forma. Propuso operar con las intensidades de cada punto del difractograma,  $y_i(2\theta)$ , que es lo que se mide experimentalmente. Para ello, hay que distribuir las intensidades de las reflexiones calculadas  $I_{hkl}$  en el rango del difractograma apropiado. Esta aproximación permitió tratar el solapamiento de picos de una forma mucho más eficiente y al poderse programar con facilidad, revolucionó el campo de la difracción de polvo.

El método Rietveld en la actualidad se utiliza para: 1) refinamiento de estructuras cristalinas, 2) análisis cuantitativo de fases cristalinas y de la cantidad total de fase amorfa, 3) resolución de estructuras cristalinas sin conocimiento estructural previo, y 4) estimación del tamaño y forma de los cristales.

El refinamiento de una estructura cristalina por el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. Este método no usa las intensidades integradas de picos de difracción, sino que emplea todo el difractograma de polvo, y resuelve, al menos en parte, el problema del solapamiento de picos. Además, este método permite extraer la máxima información existente en el difractograma.

Son necesarios dos tipos de datos para obtener las intensidades calculadas. Por un lado, se necesitan los parámetros que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones (parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, parámetros de desplazamiento atómico, factores de ocupación) para cada una de las fases presentes en la muestra. Este compendio de parámetros, sin incluir los valores de la celda unidad, se suelen englobar bajo un conjunto denominado "parámetros atómicos". Por otro lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma donde afecten. Este conjunto de variables denominadas "parámetros globales" son: factor de escala del difractograma, parámetros que permiten describir el fondo, desplazamiento del cero, parámetros que describen la forma de las picos, factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos, coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente, coeficientes que corrigen el fenómeno de extinción, parámetros que corrigen la absorción en función de la geometría del difractómetro y valores de la celda unidad.

### **2.1.3. Espectroscopía molecular.**

#### **2.1.3.1. Absorción molecular UV-visible.**

Esta técnica óptica está un poco parada, aunque se desarrollan métodos cuantitativos de análisis basados en el uso de reactivos de mayor selectividad y sistemas absorbentes en fases sólida y gaseosa. Quizá un gran avance lo ha supuesto la incorporación de los detectores 'array' que permiten obtener una cantidad de información espectral o espacial en periodos de tiempo muy cortos, y que en la actualidad se encuentran incorporados en los sistemas de los espectrofotómetros comerciales más modernos.

#### **2.1.3.2. Espectroscopía infrarroja.**

La Infrarroja (IR) es una técnica de gran tradición analítica. Se emplea en la determinación de estructuras moleculares, identificación de compuestos y grupos funcionales, así como en la cuantificación de compuestos orgánicos en elevada concentración. Sus límites de detección son mayores que los que permite la espectroscopía UV-vis y su sensibilidad es menor. La incorporación de la transformada de Fourier (FTIR) ha puesto de manifiesto grandes ventajas, en cuanto a la aplicación sobre muestras en diferentes estados, por ejemplo, se ha mejorado la rapidez y la sensibilidad, así como la eficacia en el transporte de energía radiante a través del sistema óptico y la eliminación de la radiación parásita.

Se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante un haz de luz infrarroja. Se pueden distinguir dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión. Las primeras constituyen cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, mientras que las segundas están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En la zona del espectro electromagnético con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre  $4000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Siendo su objetivo la caracterización de los grupos funcionales es una técnica idónea para estudiar la evolución de la hidratación del cemento y así determinar el grado de hidratación. Si se realiza un seguimiento *in situ* en el equipo podría determinarse cuantitativamente el grado de hidratación teniendo en cuenta la altura o el área de los picos. Las bandas más importantes serían las correspondientes a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se forma como producto de la hidratación del cemento, la banda de la sílice polimerizada y la correspondiente a los sulfatos que puede usarse para la verificación del aumento del contenido de ettringita a temprana edad.

De la misma manera se puede citar la caracterización de los grupos ( $\text{OH}^-$ ) en mordenitas (Moreno y Poncelet, 1997), entre otras aplicaciones.

Estudios tan actuales como los que se llevan a cabo para controlar la calidad del aire utilizan esta tecnología. Por ejemplo, en el caso de las partículas del aire en la India, se han realizado estudios, entre otras técnicas, con FTIR, que se complementaron con XRD y SEM indicando que existían en tamaño partícula minerales como cuarzo, asbesto, caolinita, calcita, hematita, montmorillonita, nacrita y varios otros minerales traza en las partículas de polvo del aire (Senthil Kumar y Rajkumar, 2014), de ciertas consecuencias nocivas para la salud de los seres vivos.

## Capítulo 2.

Dentro de la IR merece especial comentario la correspondiente al IR cercano (NIR), que aplica, para las medidas, unas longitudes de onda que, en su momento, fueron consideradas inadecuadas para el análisis cuantitativo, siendo utilizado en el estudio de sólidos finamente divididos y es de aplicación, por ejemplo, a la capacidad de adsorción de iones Mn (II) por zeolita A para diferentes concentraciones de Mn iniciales ( $100/400 \text{ mg Mn dm}^3$ ) en modo discontinuo, entre  $25^\circ\text{C}/55^\circ\text{C}$ . La capacidad de adsorción obtenida que varía de 30 a  $50 \text{ mg Mn g}^{-1}$  demostró una alta afinidad de la zeolita A hacia el Mn (II) presente en disoluciones. Los estudios cinéticos indicaron la difusión intrapartícula como el parámetro limitante de la velocidad hasta  $45^\circ\text{C}$ . Las isothermas de adsorción se estudiaron a  $25^\circ\text{C}$ , indicando que no hay acumulación superficial de Mn sino una distribución del mismo casi uniforme dentro de la zeolita A (Jovanovic y col., 2016).

Como aplicaciones se pueden indicar junto a otras técnicas, de las que nos ocupamos en esta Tesis Doctoral, el estudio que se hace por FTIR para la depuración de agua, con objeto de minimizar los contaminantes mediante la conversión de metales pesados, como el cobalto de su disolución acuosa a un catalizador de oxidación efectivo y reutilizable como el cobaltaluminato, que en forma de nódulos mesoporosos de espinela azul de cobaltaluminato sintetizados vía sol-gel a baja temperatura, ofrecen una excelente dispersión de cobalto en alúmina y lo transforman en un candidato adecuado para la oxidación catalítica (Kunde y col., 2019).

### **2.1.3.3. Espectroscopía Raman.**

Esta espectroscopía se basa en el fenómeno de incidencia de una radiación monocromática sobre un conjunto de moléculas que genera una dispersión de la mayor parte de la radiación (el 99% de la misma). En líneas generales, la radiación dispersada es de la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión Rayleigh), aunque una pequeña parte, 1%, varía de frecuencia. La diferencia entre las nuevas frecuencias correspondientes al 1% (bandas Raman) y la frecuencia de la radiación original es característica de la molécula irradiada e igual a algunas frecuencias de radiación y rotación de la molécula. En realidad, la información que proporciona la espectroscopía Raman es la misma que la obtenida por IR y ambas se complementan.

### **2.1.3.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (MNR) y resonancia de espín electrónico (RSE).**

Ambas técnicas se basan en el estudio del comportamiento de ciertos núcleos atómicos por la acción de un campo magnético externo. El campo magnético produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, y una radiación electromagnética de frecuencia apropiada puede provocar transiciones entre los diversos estados de espín. En el caso de MNR se emplea radiofrecuencia y para RSE microondas.

MNR se ha visto favorecida por los avances tecnológicos y la fabricación de imanes y solenoides permanentes superconductores, lo que ha incrementado la sensibilidad y la capacidad de resolución. Sus aplicaciones en medicina y biofísica la emplean para caracterizar compuestos puros incluso en el diagnóstico de enfermedades. ESR se usa para la determinación de contaminantes orgánicos en polímeros, caracterización de superconductores e incluso en el campo de la bioquímica.

### 2.1.3.5. Luminiscencia molecular.

Esta técnica se basa en la radiación emitida por las moléculas siendo la luminiscencia el término aplicado a la reemisión de radiación que ha sido absorbida previamente. Según la excitación de las moléculas por irradiación se tiene, fotoluminiscencia, o por reacción química, quimioluminiscencia.

En general, las técnicas de luminiscencia (fluorescencia y fosforescencia) se utilizan para análisis de ultratrazas. Ciertas moléculas (5-10%) cuando absorben radiación de alta energía (como UV) solo pierde parte de la energía a través de las colisiones, el resto se reemiten como radiación a mayores longitudes de onda, como consecuencia del regreso del electrón al estado fundamental. En fluorescencia una vez que la molécula llega al primer singulete excitado, la conversión interna al estado fundamental es un proceso relativamente lento. Así, la degradación del primer estado excitado por emisión de un fotón puede competir con otros procesos de decaimiento. El proceso de emisión de fluorescencia sucede con mucha rapidez después de la excitación ( $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  segundos). Dado que la fluorescencia se efectúa desde el estado excitado más bajo, las longitudes de onda de la radiación emitida son independientes de la longitud de onda de excitación. Sin embargo, las intensidades si dependen de ella, es decir, la intensidad de la radiación emitida será proporcional a la cantidad de fotones absorbidos.

La fotoluminiscencia incluye la fluorescencia molecular y la fosforescencia molecular, que presentan ventajas analíticas en cuanto a su sensibilidad y selectividad; además, han proporcionado un elevado número de métodos analíticos para compuestos orgánicos e iones metálicos previa formación de especies fluorescentes a través de una adecuada reacción de derivatización. La incorporación de láser como fuente de excitación ha mejorado la técnica con límites de detección más bajos.

### 2.1.4. Espectrometría de masas en el análisis elemental.

La espectrometría de masas (MS) se refiere a un conjunto de técnicas para la medida de la masa de los iones y su abundancia en fase gaseosa. La MS permite la identificación de compuestos por obtención de su espectro característico (masas, relación masa/carga y abundancias relativas) en función del sometimiento de la muestra a la acción de un campo magnético. Se puede decir que es una técnica de gran evolución y potencial en el campo de la instrumentación y la informática, destacando el desarrollo de métodos de ionización (termoionización, bombardeo con átomos rápidos, electrospray, termospray, desorción por láser o plasma, etc.). Las principales técnicas de la espectrometría de masas elemental se recogen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales técnicas de la espectrometría de masas elemental.

Técnica	Fuente	Muestra	Características
Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)	Filamento (TI)	Líquida	- Análisis multielemental sensible y fiable. - Preparación de muestras laboriosa.

## Capítulo 2.

			- Referencia en medidas de relaciones isotópicas.
Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP-MS)	Plasma con acoplamiento inductivo (ICP)	Líquida Sólida con láser (Laser Ablation).	- Gran sensibilidad. - Medidas de relaciones isotópicas menos precisa.
Microwave Induced Plasma Mass Spectrometry (MIP)	Plasma inducido por microondas (MIP)	Líquida	- Alternativa al ICP (temperatura superficial más baja y alta capacidad de excitación).
Electrospray Mass Spectrometry (ES-MS)	Electrospray (ES)	Líquida	- Fuente molecular y para análisis elemental.
Fast Atom Mass Spectrometry (FAB-MS)	Bombardeo de átomos acelerados (FAB)	Líquida	- Fuente molecular y para análisis elemental.
Glow Discharge Mass Spectrometry (GD-MS)	Descarga luminiscente (GD)	Sólida	- Límites de detección muy bajos. - Conductores y no conductores. - Análisis total y capas delgadas para perfiles de concentración.
Spark Source Mass Spectrometry (SS-MS)	Chíspe (SS)	Sólida	-Técnica multielemental en amplia variedad de sólidos. - Semicuantitativa en líquidos.
Laser Ionization Mass Spectrometry (LIMS)	Láser (LI)	Sólida	- Excelente poder de detección elemental. - Resolución microanálisis, 1µm.
Secondary ionization Mass Spectrometry (SIMS)	Haz de iones	Sólida	- Límites de detección muy bajos. - Análisis de perfiles de concentración y de superficies. -Microanálisis, resolución lateral de 0,1 a 1 µm.
Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS)	Haz de iones (SN)	Sólida	-La combinación de SIMS y SNMS (mayor sensibilidad y linealidad) proporciona un método muy potente para el análisis cuantitativo.
Accelerator Mass Spectrometry (AMS)	Haz de iones (A)	Sólida	- Extraordinario poder en la separación de isótopos.

### 2.1.4.1. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. Comparación entre ICP-MS.

El análisis químico por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS) se basa en el empleo de una fuente de plasma, donde los iones como tales, son detectados y no la radiación que ellos emiten.

En ICP/MS la energía de la fuente es suficiente no solo para la excitación de los elementos sino también para la ionización de los mismos. El haz de iones gaseoso generado contiene entre otros los iones de los elementos de interés, los cuales son separados de forma específica según su relación carga/masa en el correspondiente analizador de masas. Los iones separados inciden sobre el transductor o detector, originando una corriente eléctrica proporcional al número de iones que llega por segundo y una vez procesada permite la determinación de la concentración. La medida directa de los iones, proporciona una mayor sensibilidad en las determinaciones (varios ordenes de magnitud a favor de ICP-MS en relación con ICP-OES) e información sobre la composición isotópica de los elementos. La Tabla 2.2 presenta una comparación de las características y propiedades entre un detector OES y un analizador MS y entre la ICP-OES y la ICP-MS. En esta MS atómica de elementos, la fuente es muy energética, en general, sólo se

obtienen iones atómicos, en MS de compuestos (orgánicos) las fuentes son menos energéticas (por ejemplo, de ionización química, de impacto electrónico, electrospray, etc.) para obtener información de los iones moleculares y/o fragmentos iónicos de las moléculas de las muestras.

Tabla 2.2. Comparación de características y propiedades entre un detector OES y un analizador MS y entre ICP-OES y ICP-MS<sup>A</sup>.

<b>Sistema de Emisión Atómica Multielemental (OES) – Características “ideales” de un detector OES</b>	<b>Analizador de Masas (MS) – Características de los analizadores de masas (MS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensibilidad elevada, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> <li>- Alto poder de resolución (<math>\lambda/\Delta\lambda</math>)</li> <li>- Amplio intervalo de longitudes de onda (multielemento)</li> <li>- Bajo ruido de fondo en el detector.</li> <li>- Respuesta lineal y amplio rango dinámico.</li> <li>- Detección multicanal simultánea.</li> <li>- Corrección simultánea de fondo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensibilidad muy elevada, <math>\text{ng L}^{-1}</math>.</li> <li>- Alto poder de resolución (<math>m/\Delta m</math>).</li> <li>- Intervalo elemental de masas desde <math>1\mu</math> hasta <math>250\mu</math>.</li> <li>- Bajo ruido de fondo.</li> <li>- Respuesta lineal de 6/8 órdenes.</li> <li>- Posibilidad de análisis secuencial muy rápido o incluso simultáneo.</li> <li>- No es preciso (fondos muy bajos)</li> </ul>
<b>Inductively couple plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES)</b>	<b>Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP-MS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carácter multielemental (simultáneo).</li> <li>- Rapidez de los análisis multielemento.</li> <li>- Menor capacidad para un análisis semicuantitativo muy rápido.</li> <li>- Operación continua (rutina).</li> <li>- Detector “en línea” para FIA y para Cromatografía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carácter multielemental (simultáneo).</li> <li>- Rapidez de los análisis multielemento.</li> <li>- Mayor capacidad para un análisis semicuantitativo muy rápido.</li> <li>- Operación continua (rutina).</li> <li>- Detector “en línea” para FIA y para Cromatografía.</li> <li>- Límites de detección por debajo de los <math>\text{ng L}^{-1}</math> (ppt).</li> <li>- Capacidad de medidas de isótopos y relaciones isotópicas.</li> <li>- Métodos de especiación de trazas.</li> </ul>

<sup>A</sup> Adaptado de Sanz-Medel, A. (2003).

Como fuentes iónicas alternativas al ICP se están utilizando, plasmas inducidos por microondas (*Microwave Induced Plasma*), descargas luminiscentes (*Glow Discharges*), ablación por láser (*Laser Ablation*), chispa (*Spark Source*), haz de iones (*Ion Beam*) e ionización electrospray (electrospray) y como analizadores de masas, filtro de masas de cuádruplo (*Quadrupole Mass Filter*), sector magnético y doble sector magnético (*Magnetic Sector*), tiempo de vuelo (*Time of Flight*), trampa de cuádruplo de iones (*Quadrupole Ion-trap*) y resonancia iónica de ciclotrón por transformada de Fourier (FT-ICR-MS).

También, se han efectuado desarrollos instrumentales y aplicaciones con sistemas denominados “ICP-MS Multicolector” y detectores multicanal tipo “Diode array” para la detección simultánea de un amplio espectro de iones.

Las aplicaciones de ICP-MS son numerosas y en matrices y muestras de muy diferente índole, así por ejemplo, analizado piezas arqueológicas del Tesoro del Carambolo (Sevilla, España), asociado con el mítico nombre de Tartessos, gracias al análisis de oro (por LA-ICP-MS) y datos isotópicos (Pb por MC-ICP-MS), se sugiere que los orígenes del oro pueden no ser a miles de kilómetros de distancia, en el Atlántico o el Mediterráneo, sino más bien en la misma región, por las similitudes geoquímicas con el oro de la civilización anterior del tercer milenio antes de Cristo, con su principal centro político y económico en Valencina de la Concepción, ubicada a solo 2000 m del Carambolo (Nocete y col., 2018).

Para demostrar la capacidad de la espectrometría de masas en tándem con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS/MS) y lograr la concentración total y la especiación usando la inyección

## Capítulo 2.

directa de productos derivados del petróleo después de la dilución con disolvente, se presentaron tres casos de aplicación: azufre a niveles muy bajos, Ni y V, permitiendo un análisis de los tres elementos de forma simultánea y con resultados satisfactorios (Chainet y col., 2019).

El ciclo de los elementos en el entorno terrestre depende en gran medida de los procesos que ocurren en el suelo, para su estudio se ha utilizado SEC-ICP-MS, con una microdiálisis para tomar muestras de yodo de la disolución del suelo. En comparación con los métodos convencionales de extracción de disoluciones de suelo, como los muestreadores Rhizon™ y la centrifugación, la microdiálisis puede muestrear pasivamente compuestos disueltos sin alterar la especiación *in situ* de oligoelementos en condiciones reales de humedad del suelo. Se demostró la capacidad en la toma de muestras de yodo disuelto en la disolución del suelo y la posibilidad de detección y especiación de compuestos iodados (Humphrey y col., 2019).

La microquímica tiene su mayor aplicación con la técnica que nos ocupa (ICP-MS), de este modo se han analizado simultáneamente cincuenta y tres elementos (mayoritarios y trazas) como P, Mg, Al, As y Pb, etc., sobre la hierba medicinal, Sanqi (*Panax notoginseng*) muestreada en diferentes lugares alrededor de la montaña Laojun (Wenshan Zhuang y Miao, en China), lo que sirvió para caracterizar las mejores zonas y el índice de contaminación por metales que podría utilizarse para asesorar a los consumidores sobre la garantía de seguridad en su consumo (Lv y col., 2019).

Por otra parte, se analizan plantas en hojas pulverizadas de *Eremanthus erythropappus* para detectar bajos niveles de contaminación y comparar el tiempo de preparación de muestras empleando dos tipos de analizadores (cuádruplo y sector magnético) con respecto a la precisión y exactitud llegando a que el sector magnético dio mejores resultados en relación con la precisión (desviación estándar relativa, RSD, y recuperación) (Pedrosa Diniz y col., 2019).

En el campo de la geoquímica Zaitsev y col. (2018) realizan estudios en la plataforma de Siberia, determinando con ICP-MS numerosos elementos traza Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, Bi, Mo, Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Hf, Nb, Ta, Y, Th, U, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd y Au.

En los estudios de series sedimentarias para proporcionar una visión profunda de la historia (incluida su etapa más temprana) de los macizos continentales, Ovchinnikov y col. (2019) discuten los resultados de los estudios geoquímicos, isotópicos-geoquímicos de Sm-Nd y geocronológicos. Mediante ICP-MS analizan numerosos elementos traza, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, U, Nb, Ta, Cu, Zn, Co, Ni, Sc, V, Cr, Pb y U-Th-Pb mediante LA-ICP-MS, de los sedimentos autóctonos del Cámbrico que llenan el canal Mel'gin en la parte norte del macizo continental de Bureya, en Asia.

En relación con los materiales para cementos, Danner y col. (2018) investigaron el uso potencial de dos arcillas (caolín y montmorillonita calcárea). Se obtuvo una mejora considerable de la resistencia a la compresión de 28 días. La reactividad puzolánica de las arcillas se explica por la caracterización de los cambios estructurales tras la calcinación, utilizando diversas técnicas (XRD, ICP-MS, FT-IR, NMR, espectroscopía Mössbauer y SEM). El análisis ICP-MS se realiza para investigar la liberación de iones de la arcilla original y calcinada. De interés fue la liberación de silicio, aluminio y **alcalinos**, ya que estos son los principales elementos que contribuyen a la reacción puzolánica.

Frías y col. (2020) estudian la viabilidad del uso de la paja ichu, pasto del antiplano andino, activada térmicamente como material cementoso suplementario para el diseño de cementos

ecológicos. Los resultados muestran que la ceniza de ichu exhibió una alta actividad puzolánica en un sistema puzolana/cal como consecuencia de su alto contenido de sílice reactiva. En este trabajo se utilizó ICP para el seguimiento de potasio entre otros iones.

La técnica de ICP/MS ayuda en la interpretación de muchas investigaciones como se ha mostrado brevemente en los ejemplos anteriores. En esta línea, son importantes las determinaciones de los elementos que se intercambian entre fluidos procedentes de las sustituciones en las redes cristalinas en diferentes medios. Así, se deben mencionar los numerosos trabajos realizados en el análisis de la disolución saturada de cal que, en esta Tesis Doctoral, es de gran importancia (Vigil de la Villa y col., 2007; 2009; 2013; 2017; Yagüe y col., 2018).

## **2.2. Análisis de imágenes.**

### **2.2.1. Microscopía confocal.**

En el análisis de imágenes y dentro de las técnicas no destructivas es muy adecuada la aplicación de la confocalidad, estudio que participa de las propiedades de la microscopía y fluorescencia láser y de la microscopía y métodos ópticos de aplicación con LED. La microscopía confocal presenta ventajas sobre la microscopía óptica convencional, como es la poca profundidad de campo, la eliminación del deslumbramiento fuera de foco, así como la capacidad de recoger series de imágenes tridimensionales (conocidas como serie z, por el eje en el que se apilan) en muestras de gran espesor. En biomedicina, la microscopía confocal permite conseguir imágenes de células y tejidos marcados con elementos fluorescentes.

Si el microscopio es convencional al tratar las muestras de estudio con materiales fluorescentes, la fluorescencia secundaria emitida por el problema que aparece alejada de la región que se desea estudiar suele generar interferencias, sobre todo en ejemplares de espesor superior a 2 micrones.

En un microscopio confocal, el enfoque de la imagen proporciona una mejora en la resolución axial y lateral, eliminando, además, el efecto de desenfoque en muestras de espesor grande. La iluminación se consigue escaneando varios haces de luz desde un láser que atraviesa la muestra, cada imagen es una sección óptica. La microscopía CLSM de fluorescencia, utiliza la respuesta fluorescente de los materiales frente a la reflexión y a la transmisión, siendo el método de iluminación un led.

Los métodos alternativos hoy en día a la microscopía confocal para producir secciones ópticas son la deconvolución y la imagen de múltiples fotones. El primero de ellos utiliza algoritmos basados en cálculos por ordenador y así, eliminar la información que se obtienen fuera del foco en las imágenes fluorescentes. El segundo emplea idéntico sistema de escaneo que la microscopía espectral confocal láser pero no requiere la apertura de un orificio en el detector.

El concepto de microscopía confocal es atribuible a Mervin Minsky, quien desarrolló los primeros sistemas ópticos confocales en la década de los años 1950 (Pawley, 1999). Sin embargo, no fue hasta treinta años después que se desarrollaron los primeros sistemas confocales verdaderamente comerciales. Las principales razones de la demora en la adopción más amplia

## Capítulo 2.

de la técnica fueron la falta de disponibilidad de láseres compactos asequibles, dispositivos modernos de almacenamiento de imágenes y procesadores suficientemente rápidos.

Amos y White (2003) mencionan que el microscopio láser confocal se desarrolló a mediados de la década de 1980 para su uso en imágenes tridimensionales basadas en la fluorescencia de los componentes celulares de los organismos vivos. En tales microscopios, el foco del sistema está limitado a un punto discreto de difracción que elimina los efectos de desenfoque sobre las muestras proporcionando una imagen nítida de planos inalcanzables por microscopía óptica estándar.

El microscopio moderno CLSM se ha convertido en una técnica indispensable en los campos de investigación biológicos y médicos. La capacidad de trabajar con láseres estables que proporcionan luz monocromática de alta intensidad ofrece ventajas significativas, particularmente en relación con la microscopía fluorescente. En comparación, la aplicación de CLSM a la investigación metalúrgica y tribológica ha sido extremadamente limitada, excepto en determinados casos como la caracterización de superficies corroídas (Brown y Newton, 1994), la medida de rugosidad de superficies (Gjonnes, 1996) y la observación *in situ* de la formación intermetálica en aceros líquidos (Yuki y col., 1998) o límites de interfase en movimiento durante las transformaciones en aceros (Yin y col., 1998 y 1999).

Sin embargo, varias de las características inherentes de CLSM hacen que la técnica sea ideal para la caracterización de muestras. Por ejemplo, la luz de alta intensidad y longitud de onda corta permite alcanzar una resolución cercana al límite teórico para los sistemas ópticos. Además, la profundidad de campo efectiva es independiente de la apertura numérica de la lente objetivo y es muchas veces mayor que la de un sistema convencional que realiza observaciones incluso en las superficies más rugosas.

Además, no se requiere vacío, como en un SEM y las muestras se pueden ver directamente, con un mínimo de preparación incluso en medios húmedos. Finalmente, los recientes avances rápidos en potencia computacional han permitido la incorporación de un software de procesamiento de imágenes para representación 3D, mapas topográficos, anaglifos estéreo y la cuantificación de la topografía de la superficie hasta unas pocas decenas de nanómetros.

El rayo láser del sistema excita la fluorescencia en el material analizado, fluorescencia que para los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) interconectados que comprenden fósiles kerógenos es máxima en la región del espectro rojo a infrarrojo cercano (Schopf y col., 2005). La señal que emana de esta fluorescencia inducida por láser es luego recogida por el detector del sistema para producir una imagen nítida en un plano óptico que más tarde puede generar una imagen tridimensional de la muestra.

En todos los casos se dispone de una gran fotoestabilidad por la iluminación y la observación (Pellicer y col., 2013) que se aplica en metalurgia como es el caso del sulfuro de cadmio que se deposita en poros de sílice o la formación de dendritas en aleaciones de níquel (Yan y col., 2017).

El principio fundamental de CLSM es formar imágenes usando luz de un plano focal discreto. En la práctica, una fuente de luz puntual colimada se dirige al plano del objeto desde donde se refleja a través de la lente del objetivo como se muestra en el diagrama de trayectoria de la luz en la Figura 2.4 (Hanlon y col., 2001).

En el CLSM la fuente de luz puntual se escanea a través de la superficie de la muestra para formar la imagen completa. La luz reflejada desde cada posición en la superficie se dirige a un fotomultiplicador a través de un orificio detector. El orificio del detector se conjuga con la abertura del objetivo de tal manera que solo la luz de un plano focal discreto puede alcanzar el detector y se descarta toda la luz del plano focal. La profundidad de la sección óptica producida de esta manera es del tamaño del diámetro de un alfiler.

En la Figura 2.5 se identifican diferentes cortes ópticos y la formación de una serie z de imágenes confocales en el CLSM a través de planos focales regularmente espaciados (serie z). Las imágenes de esta serie representan un volumen de material para el que se conoce una distribución tridimensional de intensidades. La columna de píxeles en cada coordenada (x, y) se puede procesar para crear imágenes proyectadas a partir de las intensidades máximas o medias, crear visualizaciones 3D del objeto, crear topografías (mapas codificados en altura o renderizar anaglifos estéreo 3D).

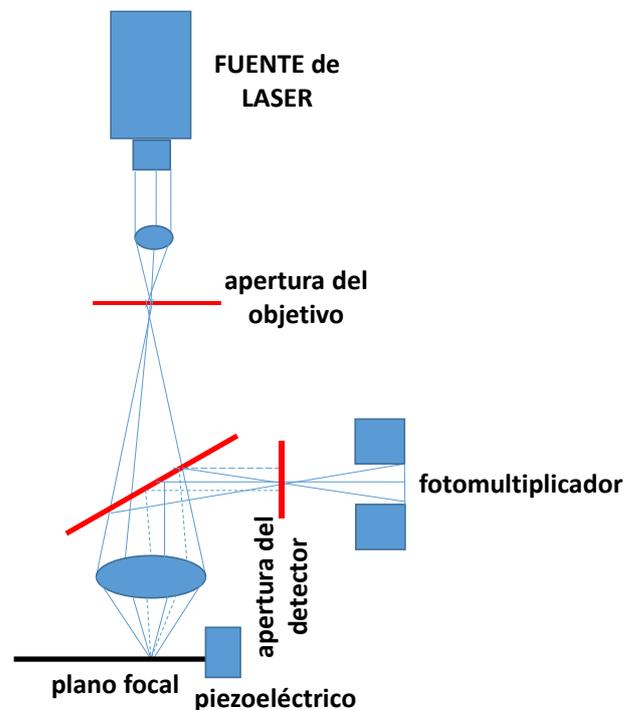


Figura 2.4. Diagrama de la trayectoria de la luz. Modificado de Hanlon y col. (2001).

Un diagrama esquemático que ilustra el principio de funcionamiento del CLSM puede verse seguidamente (Figura 2.5):

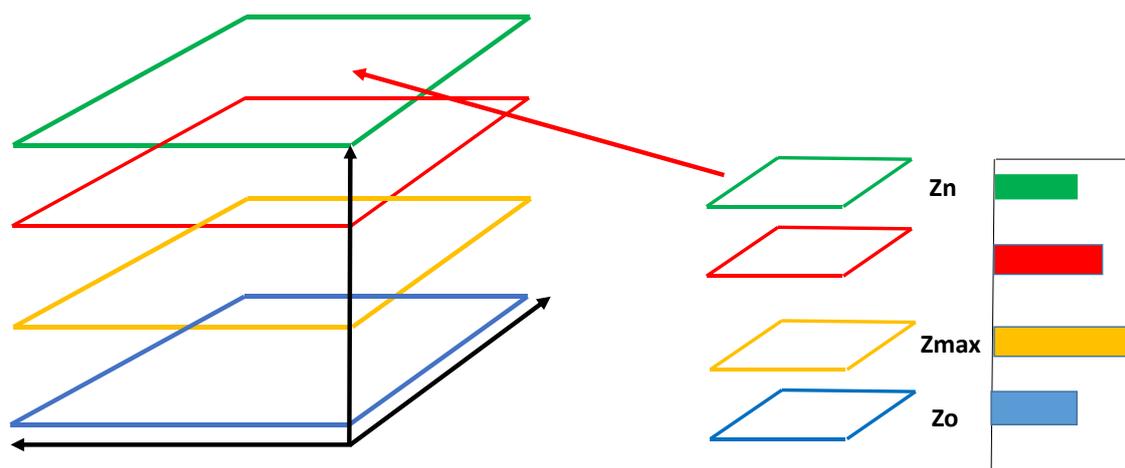


Figura 2.5. Cortes ópticos y sus respectivas imágenes confocales en la técnica CLSM.

Muchas han sido las aplicaciones de esta técnica que permiten observaciones más precisas que las recogidas hasta el momento; así se puede pensar en el estudio de dientes de Caribú en estudios arqueológicos, permitiendo el estudio de defectos en el esmalte identificados macroscópicamente a este nivel y completados con estas observaciones posteriormente indicando marcadores de crecimiento (Gamble y Brooke Milne, 2018).

Otra de las aplicaciones ha sido el estudio de nanotubos de carbón CNT, indicando que es un método eficiente para la visualización y evaluación de la dispersión de CNT con un amplio rango de diámetro en masa de nanocompuestos (Ilčíková y col., 2016).

En aplicaciones geológicas, por ejemplo, la microscopía de escaneo láser confocal y las imágenes Raman, técnicas analíticas recientemente introducidas en la paleobiología pueden proporcionar información importante sobre la morfología, la química y la historia de preservación de los antiguos fósiles de paredes orgánicas. En muchos aspectos, las dos técnicas son similares. Ambas penetran en la roca, en lugar de depender de la superficie como otras técnicas analíticas de alta resolución, además son no intrusivas y no destructivas (y, por lo tanto, pueden usarse para analizar especímenes archivados en colecciones de museos). También las dos técnicas son confocales, con sistemas ópticos que crean imágenes de planos delgados enfocados, proporcionando imágenes notablemente más nítidas que las de la microscopía óptica estándar, entre otras ventajas (Schopf y Kudryavtsev, 2009).

A pesar de tales similitudes, las dos técnicas son complementarias, no redundantes. Aunque las imágenes tridimensionales de alta resolución de los fósiles de paredes orgánicas que ofrece el CLSM se derivan típicamente de la fluorescencia inducida por láser del kerógeno (principalmente, sus hidrocarburos aromáticos policíclicos interconectados) de los que se componen dichos fósiles, no pueden usarse para establecer la composición del material analizado. En contraste, la espectroscopía Raman y sus derivados avanzados, imágenes Raman en 2D y 3D, proporcionan análisis directos a escala submicrométrica de la composición molecular-estructural tanto del kerógeno que compone los fósiles como de la matriz mineral en la que está incrustado dicho material.

En conjunto, las imágenes CLSM y Raman ofrecen medios para correlacionar, en tres dimensiones a alta resolución espacial, la morfología y la composición molecular y estructural de los fósiles microscópicos antiguos. El uso combinado de imágenes CLSM y Raman aborda los

dos problemas pendientes que han dificultado los estudios de fósiles antiguos, a saber, la documentación precisa de su morfología tridimensional y de su composición química. Juntos, las imágenes de CLSM y Raman pueden proporcionar nuevas ideas importantes sobre el registro fósil de la vida antigua.

En el mismo campo geológico y en diferentes materiales como bonales en turbas, carbones y sedimentos siliciclásticos, mediante el microscopio confocal se ha estudiado la materia orgánica, evitándose efectos desenfocados y permitiendo revelar, con precisión, la morfología tridimensional y la microestructura detallada de la materia orgánica autofluorescente. El CLSM como técnica microscópica óptica se aplicó para generar imágenes 2D y 3D de alta resolución, así como para lograr reconstrucciones tridimensionales de objetos autofluorescentes excitados con ayuda de luz inducida por láser trabajando a longitudes de onda visibles variables (Kus, 2015).

En el mundo botánico y mediante el microscopio confocal se fotografiaron secciones de tejido en *Noccaea caerulea* permitiendo advertir su alta capacidad de acumulación de Zn, siendo además muy tolerante al plomo y que las plantas más jóvenes eran más tolerantes a  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  que las plantas más viejas. La técnica muestra que  $Zn^{2+}$  estaba ubicado, principalmente, en las células epidérmicas foliares, presumiblemente en el espacio apoplástico que rodea estas células (Dinh y col., 2018).

La química orgánica es una rama que se ha aprovechado de las ventajas de la confocalidad, así un estudio sobre la inhibición del oxígeno en la fotopolimerización de acrilato se comprobó gracias a la confocalidad minimizando los efectos de la refracción (Courtecuisse y col., 2016).

Una aplicación de gran importancia en los procesos de limpieza de membranas es el estudio en los cambios en la distribución de la biomasa relativa a los carbohidratos y la estructura de los agregados de biomasa que permanecen después de los procedimientos de limpieza pueden seguirse con el microscopio confocal ya que permite observar la estructura de la biopelícula que queda en el sustrato. La cuantificación de la eficiencia de limpieza reveló una alta variabilidad debido a la heterogeneidad de la estructura de la biopelícula a microescala que se pone de manifiesto a través de los análisis confocales (West y col., 2014).

### **2.2.2. Tomografía computarizada de rayos X.**

La tomografía computarizada de rayos X (TC) es una técnica de análisis de alta resolución no destructiva y no invasiva, por la que se obtiene una imagen microscópica en 3D de la muestra a analizar, representando tanto sus características internas como externas. El funcionamiento básico de la técnica consiste en la aplicación directa de rayos X a la muestra, atenuando su señal por dispersión y absorción y proyectando así su imagen en el detector. Los valores de intensidad de las imágenes proyectadas permiten la reconstrucción de la estructura interna y externa en tres dimensiones del objeto analizado.

Según el método empleado para la adquisición de las proyecciones se puede distinguir entre: 1) TC de transmisión o tradicional (obtención de la atenuación de los rayos X al traspasar un objeto); 2) TC de contraste de fase (adquisición de la medida de los cambios de fase de un haz de rayos X al pasar a través de un objeto); 3) TC de dispersión (reconstrucción de la distribución de la densidad de electrones en un objeto a partir de la medida de la dispersión dentro de un

## Capítulo 2.

rango angular); 4) TC de difracción (considera propiedades de difracción de los rayos X); 5) TC de doble energía (medida de los diferentes valores de atenuación dados por la proyección de rayos X con distinta energía) y 6) TC compresivo ( aplica la técnica de muestreo compresivo a la TC convencional) (Espitia Mendoza y col., 2016).

En el nacimiento de la tomografía computarizada debemos destacar dos grandes hitos científicos. En primer lugar, el descubrimiento, en 1895, de los rayos X debidos a Wilhelm Conrad Roentgen, quien logró obtener, gracias a su aplicación sobre un objeto, la primera visión de la composición interna del mismo. En segundo lugar, la aparición de la operación matemática transformada de Randon desarrollada, en 1917, por Johan Radon, demostrando que es posible reconstruir una imagen desde sus múltiples proyecciones en diferentes ángulos. Estos descubrimientos dieron paso a que, en 1967, Allan McLeod Cormack publicara sus trabajos sobre la tomografía computarizada, que serían, a su vez, la base de los trabajos de Sir Godfrey Newbold Hounsfield para diseñar el primer tomógrafo cerebral, cuyo desarrollo fue de vital importancia en el campo de la tecnología sanitaria al solucionar las limitaciones de la radiología convencional, mostrar la información en varias dimensiones y permitir distinguir las densidades de los tejidos (Ramírez Giraldo y col., 2008). En 1972, comenzaron a desarrollarse los primeros ensayos clínicos utilizando esta técnica, si bien limitados inicialmente a la obtención de imágenes del cerebro y posteriormente, ya en 1974, se realizó el primer escáner TC de cuerpo entero.

Los tomógrafos empleados en esta técnica han ido evolucionando desde su aparición hasta la actualidad con el objetivo de lograr una mayor velocidad en la adquisición de imágenes (Ramírez Giraldo y col., 2008). Para ello, se han desarrollado hasta 7 generaciones de escáneres, en función de la disposición de los componentes y del movimiento mecánico necesario para la recopilación de datos (Espitia Mendoza y col., 2016). Así, en primer lugar, se construyeron los escáneres axiales de una única fila de detectores (Calzado y Geleijns, 2010) que dieron paso, en 1989, a los escáneres helicoidales o espirales, donde el emisor y los detectores realizan una espiral sobre el objeto a escanear, logrando de esta manera un aumento en la velocidad de análisis. En 1998 apareció el escáner helicoidal multicorte en el que se incrementan las filas de detectores permitiendo la reconstrucción volumétrica de la imagen. Estos avances tecnológicos han sido posibles gracias a la implementación de nuevos algoritmos de reconstrucción de las imágenes, nuevos desarrollos técnicos y en paralelo la investigación sobre equipos computacionales para procesar un mayor volumen de información en un tiempo menor (Bosch, 2004).

Actualmente, la utilización de escáneres TC se combina con varias técnicas de obtención de imagen, como, por ejemplo, hibridación de un escáner TC con un tomógrafo por emisión de positrones (PET), o con un tomógrafo de emisión de fotón único (SPECT) (Calzado y Geleijns, 2010).

Desde su introducción, el escáner TC ha sido una técnica de reconocido valor clínico, que ofrece una serie de ventajas sobre otras técnicas tales como RMN, al aportar mayor nitidez de imagen y velocidad de análisis; siendo adoptada por la mayoría de los centros sanitarios para uso rutinario en el diagnóstico, planificación del tratamiento, seguimiento de la enfermedad e incluso para el cribado de subpoblaciones asintomáticas con factores de riesgo específicos (Calzado y Geleijns, 2010).

Los ámbitos de aplicación de esta técnica de imagen abarcan numerosas ramas de la medicina tales como cardiología, traumatología, neumología, medicina interna y oncología. Es en esta especialidad, donde actualmente se siguen investigando nuevos usos y aplicaciones más allá de los reconocidos de detección y seguimiento de la enfermedad. Así por ejemplo el estudio prospectivo y de seguimiento de los cambios nodulares y metastásicos de los tumores, propuesto por Oh y col. (2017), aplicado no solo a la identificación de metástasis óseas, sino también al estudio de sus cambios en la apariencia y progreso de las mismas.

Aunque la TC fue introducida como un procedimiento médico, en la actualidad se utiliza para el análisis de materiales en distintos campos, tales como la construcción, la geología, la agricultura, la arqueología, etc. (Espitia Mendoza y col., 2016). De tal manera que se puede destacar que la TC es la herramienta de mayor precisión a la hora de estudiar de manera no destructiva la microestructura de los materiales y obtener información detallada en una caracterización 3D geométrica de agregados de partículas, poros y grietas (Skarżyński y Tejchman, 2019).

Cabe destacar su uso en el análisis de materiales de construcción, como el cemento, en el que su compleja estructura interna, compuesta por poros y microgrietas distribuidos al azar, determina sus propiedades físicas, mecánicas y durabilidad (Tian y Han, 2018). La aplicación de esta técnica permite obtener una gran cantidad de información acerca del material mismo; desde la determinación del diámetro de los poros y por lo tanto, el estudio de la permeabilidad, hasta su comportamiento mecánico bajo distintos procesos de deformación, tensión, congelación, descongelación y proceso de fractura, permitiendo optimizar su comportamiento y seguridad como material de construcción (Li y col., 2018; Zhou y col., 2019; Skarżyński y Tejchman, 2019).

Además del análisis del cemento, el escáner TC permite el estudio de otros materiales de construcción como el asfalto, donde la posibilidad de obtener imágenes a distintas profundidades, facilita la identificación de la distribución de los agregados minerales y la medida de la dimensión de los poros y por lo tanto, la obtención de la profundidad del asfalto de una manera precisa, siendo un método que no se ve influido por las características ambientales y que aporta resultados más claros y precisos que otros métodos empleados (Gao y col., 2019).

Asimismo, desde 1990 hasta la fecha, se ha aplicado la TC al campo de los materiales geotécnicos, revelando sus propiedades físicas y mecánicas, cambios microestructurales, evolución de grietas y proceso de fractura de suelos y rocas, obteniendo, de esta forma, información relevante para la exploración de recursos, eliminación de residuos nucleares, predicción de terremotos, optimización de cultivos y aumento de su productividad y para el estudio de las consecuencias de la explotación agrícola (Espitia Mendoza y col., 2016; Périard y col., 2016; Pengfei y Xingping, 2019). Sin embargo, los resultados de esta técnica no son homogéneos, sino que varían en función de la naturaleza del material a analizar, dando buenos resultados para arenisca y carbonato cálcico, no así en muestras heterogéneas de dolomita, marga ni en rocas salinas, según Farokhian y col. (2019).

En el campo de la arqueología la tomografía se ha desarrollado rápidamente durante las últimas décadas debido a su carácter no destructivo, aplicándose al estudio de distintas muestras encontradas en yacimientos: cerámicas (Kozatsas, 2018), huesos (Boschian y col., 2019), fósiles (Espitia Mendoza y col., 2016), entre otros.

## Capítulo 2.

Otros usos de esta técnica varían desde la antropología virtual (Ismail y col., 2019), al análisis de meteoritos (Espitia y col., 2016), de rocas petrolíferas (Espitia Mendoza y col., 2016), de equipajes y contenedores como medida de seguridad en los aeropuertos (Espitia Mendoza y col., 2016), control de calidad en fábricas de los productos terminados (Espitia Mendoza y col., 2016) y algunos más.

Por lo tanto, en el campo del análisis de los materiales, la tomografía es una técnica con muchas posibilidades de aplicación en parte a la información que proporciona y al hecho de ser una técnica no destructiva. Más recientemente, se ha estudiado incluso la posibilidad de combinar la técnica de análisis TC junto con la tecnología de impresión en 3D, que puede aportar la obtención de un objeto real basado en las imágenes del modelo digital (Tian y Han, 2018).

No obstante, existen efectos indeseables que aparecen en las imágenes obtenidas, como son: la aparición de ruido en forma de niebla en la reconstrucción, el efecto Beam Hardening responsable de que los bordes del objeto parezcan más brillantes que el interior del mismo y la presencia de artefactos de anillo.

### **2.2.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).**

Un microscopio óptico de barrido o SEM (del inglés, Scanning Electron Microscopy) es un aparato cuya función principal es la magnificación de un área observada en una muestra, análogamente a un microscopio óptico estándar. Sin embargo, mientras que el mejor microscopio convencional tiene una resolución limitada a unos 2000Å, un SEM puede distinguir partículas en la superficie del material de hasta nanómetros, lo que equivale a entre 10 y 500.000 aumentos. Un haz de electrones se enfoca e incide sobre la muestra en forma de barrido, provocando interacciones elásticas e inelásticas que conforman señales de distintos tipos en función de la profundidad de penetración del haz, que puede llegar hasta las 5 micras a lo largo de lo que se conoce como volumen de interacción, con forma de gota (Figura 2.6).

Esta energía desprendida en cada punto se recoge con un detector para transformarlo en imagen. Mientras que existen multitud de detectores capaces de recopilar información de los distintos rangos de energía, los más comunes son los de electrones secundarios (SE, Secondary Electrons), de electrones retrodispersados (BSE, Backscattered Electrons), de rayos X característicos, de catodoluminiscencia (CL) y de electrones transmitidos (TE, Transmitted Electrons); estos últimos suelen encontrarse en un equipo especializado llamado Microscopio Electrónico de Transmisión o TEM (del inglés, Transmission Electron Microscopy), aunque existen equipos con ambas funcionalidades que reciben el nombre de STEM. A continuación, se presenta una breve descripción de los distintos tipos mencionados:

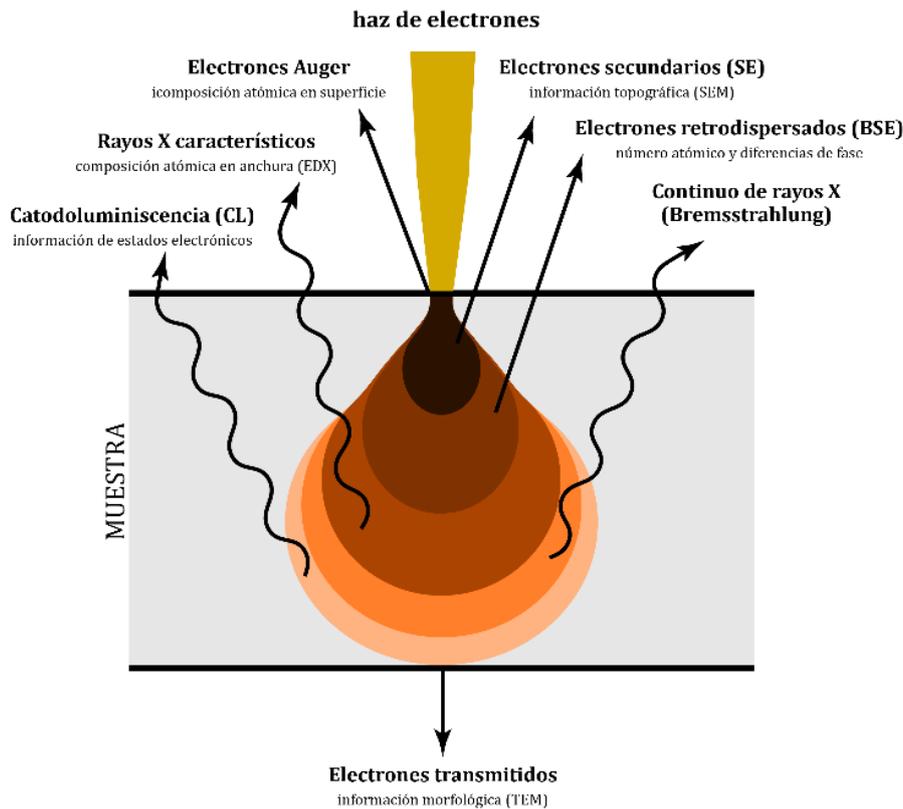


Figura 2.6. Interacciones de los electrones con la materia.

Como ejemplos de aplicación de esta técnica se proponen a continuación algunos extraídos de la bibliografía.

Las aplicaciones de esta técnica de imagen permiten la percepción de todo tipo de materiales casi a nivel atómico y que trabajando junto a EDX sea posible el análisis químico puntual de la región estudiada. Es por esto que el empleo de estas dos técnicas combinadas sea de uso habitual en investigaciones como la medicina. Así, Maruyama y col. (2016), diseñaron un estudio para investigar las concentraciones de calcio, fósforo y carbono durante el desarrollo de la calcificación de los dientes. Las concentraciones de dentina mediante el estudio de los mencionados elementos permiten concluir que, durante el desarrollo de los dientes, la matriz inicial puede tener un mineral distintivo en relación con la placa dental.

En la misma línea y actuando conjuntamente con otras de las técnicas descritas y utilizadas en esta Tesis Doctoral se puede mencionar el trabajo de Scoutaris y col. (2014), que empleando SEM junto con la espectroscopia Raman y estudios confocales permiten el estudio de la distribución de un fármaco en la superficie de extrusión de tabletas comprimidas por fusión en caliente, extrusión de fusión en caliente premezclada y directamente, en este caso para paracetamol (PMOL) y Compritol 1 (C-888) se extruyeron usando extrusión de fusión en caliente. De este modo se precisó que la mejor uniformidad y distribución de PMOL se produce en las formulaciones extruidas premezcladas.

Estudios histopatológicos anteriores al trabajo de Draenert y col. (2009) sobre implantes faciales de polietileno de alta densidad (HDPE) presentaron signos de destrucción del material que se

## Capítulo 2.

estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de rayos X con dispersión de energía (EDX). La superficie del implante de tres muestras derivadas de un paciente demostró una oxigenación significativamente mayor en el análisis EDX y cambios morfológicos en SEM en comparación con un material nuevo, lo que presupone una posible biocorrosión oxidativa en este tipo de implantes quirúrgicos

El estudio de una mujer que en su día se vio afectada valvulopatía aorto-mitral y el estudio *post mortem* mediante SEM, permitió reconocer un "olvido" en una cirugía previa, de una gasa durante la intervención (Migliorini y col., 2019).

En relación con los estudios arqueológicos, Tanasi y col. (2017) sugieren hipótesis sobre las dietas de las primeras sociedades a través de la evidencia cultural de los artefactos relacionados con adquisición de alimentos, preparación y consumo y restos óseos humanos y la identificación de restos intactos de plantas y animales recolectados durante las excavaciones y así lo realizaron en dos sitios prehistóricos sicilianos de Monte Kronio y Sant'Ippolito.

En la misma disciplina arqueológica Portillo y col. (2018), estudian un importante centro de producción y distribución de hierro en el periodo del primer al cuarto siglos AD, identificando diferentes materiales metalúrgicos en Forua (norte de España) como escoria forjada, minerales y materiales refractarios utilizados en las paredes y en el piso de hornos. Las asociaciones minerales identificadas por SEM/EDX no solo reflejan las tasas y temperaturas de enfriamiento del horno, sino que también indican cómo el cuarzo fue el principal fundente utilizado. Los resultados del microanálisis reflejan los elementos que constituyeron las escorias y otros materiales de la fragua y los materiales metálicos trabajados. Los resultados mostraron que las escorias se originaron desde herrería de hierro, confirmada por la presencia de partículas de hierro, siendo el mineral de partida goethita.

En las ciencias geológicas, Bouabid y col. (1995) evalúan el estado de meteorización de plagioclasas y feldespato aislados de suelos arenosos ubicados en tres comunidades de vegetación: pino, arce y cedro blanco, mediante SEM/EDX analizando las oquedades de la superficie en los granos de feldespato, llegando a que los ambientes meteorizados bajo las comunidades de pinos y arces fueron relativamente similares, siendo solo un poco más intensas bajo pino. La meteorización más intensa ocurrió bajo la comunidad de cedro blanco y todo ello en relación con el pH del suelo y la relación de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ .

Un estudio por SEM/EDX y FTIR de micropartículas insolubles en un glaciar del Himalaya, realizado por Malek y col. (2019), han permitido identificar la procedencia de erupciones volcánicas que se han depositado en el lugar, transportadas por los vientos.

En la misma línea en relación con la contaminación y a través de medidas de diferentes técnicas, entre las que se encuentra el SEM, han permitido conocer las fuentes de transporte de la contaminación del aire en las Montañas Adirondack, en Nueva York (USA), indicando altas concentraciones de azufre en partículas pequeñas que pueden viajar grandes distancias, y que este azufre puede estar en forma de óxidos que pueden contribuir a la lluvia ácida (Vineyard y col., 2015).

En el mundo de la construcción y para analizar superficies, la técnica de SEM/EDX es fundamental, de este modo un estudio de cemento puzolánico preparado a partir de cemento

y cenizas volantes (25% de cenizas volantes y 75% de cemento en peso), mediante SEM, permite llegar a que todo el cemento mezcla tiene la misma resistencia estadística de un día a un año después de la preparación, no obstante las partículas integrantes de la mezcla experimentan cambios significativos de morfología y composiciones químicas debido a la reacción puzolánica, aunque se puedan utilizar con la misma finalidad (Wang y col., 2008).

También, Yadav y col. (2015) estudian nuevos derivados de pirimidina, a saber, 7-metoxipirido [2,3-d] pirimidin-4-amina (MPPA) y 4-amino-7-metoxipirido [2,3-d] pirimidin-2 (1H)-ona (AMPO) y su acción inhibitoria contra la corrosión del acero dulce en una solución de ácido clorhídrico al 15% mediante estudios sobre pérdida de peso, polarización potenciodinámica y electroquímica, técnicas de espectroscopía de impedancia (EIS). Los resultados satisfactorios se corroboraron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDX) y fuerza atómica (AFM) sobre la superficie de las muestras de acero dulce.

#### **2.2.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la radiación utilizada. En el caso del microscopio óptico se usa luz en el rango visible lo que limita enormemente su poder de resolución. Para la microscopía de transmisión

El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado, entre 1931 y 1933, por Ernst Ruska y sus colaboradores. La óptica básica de ese primer microscopio electrónico se mantiene hasta nuestros días y los cambios que se han introducido en los microscopios modernos consisten en adicionar más lentes para lograr un mayor aumento.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son (Figura 2.7):

- 1) Cañón de electrones: emisor de los mismos para que choquen el material de estudio. La fuente de emisión puede ser un filamento de tungsteno o una fuente de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). En el primer caso, el filamento tiene forma de horquilla o púa. En el supuesto de  $\text{LaB}_6$  se trata de un monocristal.  
Conectando el cañón a una fuente de alto voltaje se inicia la emisión de electrones.
- 2) Lentes magnéticas que focalizan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Suelen disponer de tres sistemas de lentes: condensado, objetivo y proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. El objetivo focaliza el haz sobre la muestra y finalmente, las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización, como, por ejemplo, una película que recoge los resultados.
- 3) Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire y es preciso hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio para evitarlo y lograr un flujo constante.
- 4) Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada y

Capítulo 2.

- 5) Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, generalmente un ordenador.

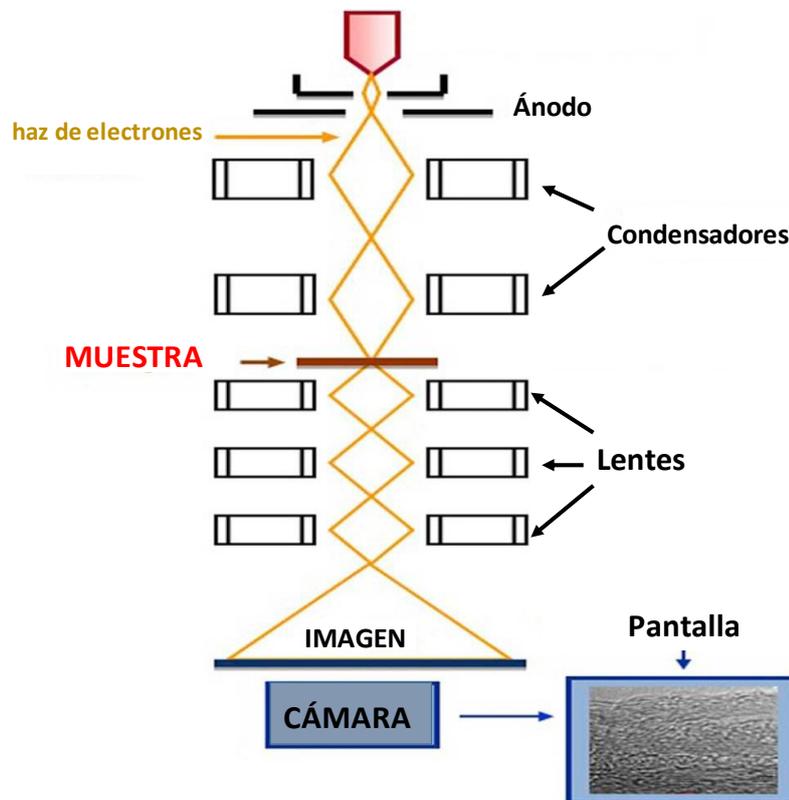


Figura 2.7. Esquema de un microscopio TEM. Modificado de Kwiecinska y col. (2019).

La utilización de la microscopía electrónica por transmisión es a veces una técnica complementaria del SEM. Con ambos se han analizado carbones (Kwiecinska y col., 2019), nanopartículas (Álvarez-Fernández García y col., 2019), los iones irradiados en el carburo de boro (Victor y col., 2019), el estudio de aceros austeníticos (Tunes y col., 2019), aceros martensíticos (Man y col., 2019), zeolitas (Cangiotti y col., 2018) y en general, procesos de nucleación como los estudiados por De Yoreo (2016).

## Capítulo 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de una línea de investigación dedicada a la economía energética, es decir, la reutilización, según la vigente Ley de residuos, de materiales inertes destinados a vertedero para reintroducirlos en el ciclo de vida útil.

Este principio de reutilización es de gran importancia en la industria cementera, generadora de un volumen considerable de CO<sub>2</sub> y que, a través de la incorporación de residuos en el clinker de cemento evita la emisión de gases de efecto invernadero.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es evaluar el efecto combinado de activación térmica (calefacción a 600°C y 750°C durante dos horas) y química (adición de ZnO) en la reactividad del metacaolín procedente de una caolinita natural y sobre los productos de la reacción puzolánica y las transformaciones por el paso del tiempo, para establecer las bases científicas y la evaluación de su posible incorporación en la elaboración de cementos que supondrían una reducción energética y medioambiental.

Para conseguir el objetivo anterior es necesario plantear y alcanzar un conjunto de objetivos parciales, como son:

La caracterización química, mineralógica, textural y física de la caolinita natural y de la mezcla de caolinita natural con 1% de óxido de cinc, que actúa como activador químico, estudiando su influencia en el sistema como acelerador o retardador de la reacción.

La caracterización física, química, mineralógica y textural de la caolinita natural y sus mezclas activadas a 600°C y 750°C durante 2 horas, que son las condiciones indicadas como óptimas en la bibliografía.

La caracterización química, mineralógica, textural y física de las fases sólidas y la determinación de la actividad puzolánica en las fases líquidas para el estudio de la cinética de reacción puzolánica en los sistemas caolinita natural calcinada/cal y mezclas calcinadas/cal, para analizar la influencia de estos materiales en la naturaleza y evolución de los productos de la reacción.

La modelización termodinámica del sistema para predecir la estabilidad de los productos de la reacción con el tiempo de hidratación, mediante el cálculo de la especiación y campos de estabilidad mineral.

### Capítulo 3.

La caracterización física, química, mineralógica y textural de las fases sólidas y la determinación de la actividad puzolánica en las fases líquidas para examinar la influencia de la calcita en la puzolanidad de caolinita a través del estudio de la reacción puzolánica en los sistemas mezclas (caolinita-calcita) calcinadas/cal.

## Capítulo 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales de partida.

#### 4.1.1. Muestra de caolinita natural.

El material del que se ha dispuesto para los ensayos de aplicación en la presente Tesis Doctoral es una caolinita procedente de Burela (Lugo) (Figura 4.1).

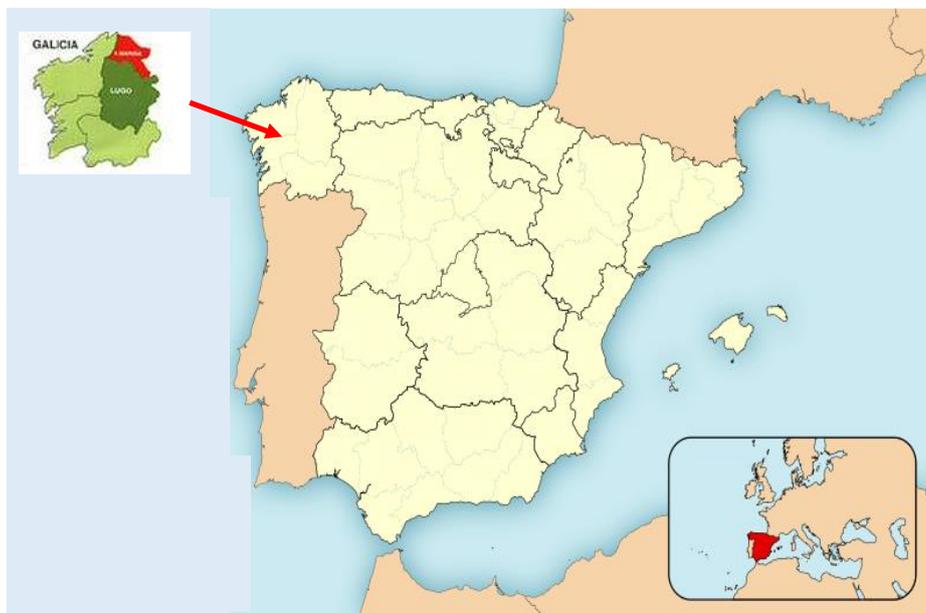


Figura 4.1. Plano de situación de la muestra de caolinita estudiada.

Burela es el centro geográfico de la formación geomorfológica denominada "Mariña Luguesa"; (Mariña Central), limitada por el valle del río Ouro y los montes Cabaleiros, al oeste, el valle del Masma y la Sierra de Cadeira, por el este y la Sierra do Xistral y los Montes de Neda, por el sur y al norte por el mar Cantábrico.

Geológicamente los terrenos correspondientes a la formación granítica del Hercínico, se localizan en la zona norte de Burela. Es una formación granítica que recibe el nombre de "Granito de San Ciprian -Burela", formado por materiales magmáticos y metamórficos entre los que destacan principalmente gneises y migmatitas de carácter homogéneo con una organización compleja, acompañados de residuos de metasedimentos de carácter gneísico, incluso, cuarcítico.

#### Capítulo 4.

Junto a estos materiales aparecen cuarcitas de color grisáceo, blanquecino, amarillento o rosado, muy recristalizadas, adoptando a veces un aspecto de cuarzo puro. Se trata de una serie muy monótona, aunque pueden aparecer intercalaciones irregulares microconglomeráticas y arcósicas o subarcósicas. A pesar del fuerte grado de metamorfismo al que ha sido sometido, se pueden reconocer aún algunas estratificaciones cruzadas. La textura de las cuarcitas es granoblástica de grano medio o fino existiendo también horizontes de tamaño grueso, en su mayoría heterométrico. El cuarzo se presenta en cristales xenomorfos, con los contornos lobulados o suturados, y en ocasiones con extinción ondulante.

Los minerales que se pueden presentar asociados son moscovita, clorita, leucoxeno, circón, biotita, turmalina, feldespato potásico y minerales opacos.

En la localidad de Burela destaca la presencia de materiales caoliníferos de origen hidrotermal (Guillem Monzonis y Guillem Villar, 1988) que se encuentran ligados al macizo granítico de San Ciprián-Burela formando bolsadas muy irregulares y anómalas. Están en parte mezclados con materiales terrígenos, y tienen su origen en la alteración y caolinización de los componentes feldespáticos del granito. Consecuencia de ello, es la ubicación en Burela de una planta de lavado de caolín, perteneciente al mayor productor de España y al segundo de Europa, que se dedica a la producción de *ball clay* (arcillas caoliníticas plásticas de grano fino con cuarzo, mica, illita, esmectita, clorita y materia carbonosa).

#### 4.1.2. Hidróxido cálcico.

El hidróxido cálcico utilizado para preparar la disolución saturada de cal fue suministrado en polvo con un índice de pureza Extra puro, Ph. Eur., USP, cuyo análisis se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del hidróxido cálcico utilizado en la presente Tesis Doctoral.

análisis	% en peso
acidimetría	96,8
insoluble en CIH	<0,5
carbonatos	3,1
cloruros	<0,033
sulfatos	<0,4
arsénico	<0,0004
metales pesados	<0,002
magnesio y metales alcalinos	<4,0

#### 4.1.3. Óxido de cinc.

El óxido de cinc utilizado como activador químico es de marca PANREAC, con una pureza del 99,0%.

#### 4.1.4. Óxido de titanio.

El óxido de titanio en polvo, rutilo, empleado como patrón interno es marca Aldrich, con una pureza del 99,99%.

#### 4.1.5. Calcita.

La calcita en polvo empleado para las mezclas es carbonato cálcico precipitado para análisis del 99,0% de riqueza marca PANREAC.

### 4.2. Preparación y tratamiento de las muestras.

#### 4.2.1. Proceso de activación de la caolinita.

Dado que la caolinita proviene de una fuente natural y tomando como referencia los estudios previos (Pera y col., 2001; Pera y Ambroise, 2003; Vegas y col., 2006; Rodríguez, 2008; Ferreiro, 2010) se fijan en este estudio dos condiciones de temperatura, 600°C y 750°C, y un tiempo de dos horas de permanencia en el horno para transformar este material estéril en un material puzolánico.

El proceso de activación se realizó en una mufla eléctrica de laboratorio programable aplicando una rampa de temperatura inicial de 20°C/min, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de activación deseada. Los productos, una vez activados, se enfriaron hasta temperatura ambiente en un desecador; posteriormente se molieron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula inferior a 45 µm, finura adecuada para ser utilizados como puzolana.

#### 4.2.2. Preparación de mezclas.

Como paso previo a la calcinación de la caolinita natural, se prepararon mezclas con sustitución del 1% de caolinita por óxido de zinc para comprobar el efecto combinado de temperatura y activador químico en la reacción puzolánica. Por otra parte, se prepararon mezclas de caolinita y calcita en proporciones caolinita-calcita (1/0,1/1, 1/2, 1/3, 2/1 y 3/1) respectivamente para comprobar el efecto combinado de temperatura y calcita en la reacción puzolánica. En las Tablas 4.2 y 4.3 se indican las muestras de caolinita y mezclas activadas que se someterán al estudio en el sistema puzolana/cal

Tabla 4.2. Caolinita y mezcla de caolinita + 1% ZnO.

Muestras	Temperatura (°C)	DSC (días)				
Caolinita	600	1	7	28	90	360
Caolinita+1 % ZnO	600	1	7	28	90	360
Caolinita	750	1	7	28	90	360
Caolinita+1 % ZnO	750	1	7	28	90	360

Tabla 4.3. Mezclas de caolinita-calcita.

Proporción Caolinita-Calcita	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	DSC (días)
1:0	25	600	750	28
1:1	25	600	750	28
1:2	25	600	750	28
1:3	25	600	750	28
2:1	25	600	750	28
3:1	25	600	750	28

### 4.3. Metodología experimental.

#### 4.3.1. Método de análisis de la disolución saturada de cal.

Desde el punto de vista científico, uno de los aspectos fundamentales a la hora de incorporar una adición activa al cemento, es estudiar la cinética de la reacción puzolánica en el sistema puro puzolana/cal, es decir, un régimen que se asemeje lo más posible al sistema cemento/puzolana, en el que no se produzcan interacciones típicas de iones y compuestos presentes en el cemento Portland.

##### 4.3.1.1. Determinación de la actividad puzolánica de la caolinita natural y mezclas activadas mediante la metodología de la disolución saturada de cal.

Para evaluar la actividad puzolánica de la caolinita natural y mezclas activadas se utilizó el método acelerado de la disolución saturada de cal (DSC) (Sánchez de Rojas y col., 2006; Frías, 2006; Villar-Cociña y col., 2006). Este método está basado en el ensayo normalizado para cementos puzolánicos (Ensayo de Frattini) (UNE EN 196-5:2006).

Como se indicó anteriormente, la actividad puzolánica de una adición se define como la capacidad que posee la misma para reaccionar con la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e incorporarla o “fijarla” en la estructura de las nuevas fases hidratadas cristalinas generadas en la reacción puzolánica.

Este ensayo se basa en un sistema químico simplificado donde se simulan las reacciones químicas que tendrían lugar cuando la adición puzolánica es incorporada en la matriz cementante. Con el objeto de obtener resultados de actividad a corto plazo, se estableció una temperatura de  $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , en la cual los procesos reactivos se desarrollan con mayor celeridad.

El ensayo consiste en poner un gramo del material objeto de estudio en contacto con 75ml de una disolución de hidróxido de calcio saturada ( $17,68\text{mmol/l}$ ) a  $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , durante un tiempo determinado (1, 7, 28, 90 y 360 días), respectivamente.

Al término de cada ensayo, se separa mediante filtración la fase sólida de la fase líquida. En la fase sólida retenida en el filtrado se paraliza la reacción de hidratación lavando abundantemente con alcohol etílico de 95% de pureza. Posteriormente la fase sólida se somete a un proceso de secado en estufa de laboratorio a 105°C durante 24 horas almacenándose a continuación en desecador hasta su caracterización mediante las distintas técnicas experimentales con objeto de determinar la cinética de la reacción.

En la fase líquida se determina el contenido de cal mediante volumetría con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en concentración 0,01785 mol/l y utilizando calceína como indicador mientras que, el contenido de iones hidroxilo OH<sup>-</sup> se determina mediante valoración volumétrica con ácido clorhídrico 0,1mol/l, utilizando, naranja de metilo como indicador. También se miden los valores de pH a temperatura ambiente.

Para obtener el valor de la cal fijada ([CaO]<sub>fijada</sub>), expresado en mmol/l para cada tiempo de reacción, se calcula la diferencia entre el contenido de cal obtenido para una muestra de referencia ([CaO]<sub>blanco</sub>), saturada en cal (17,68mmol/l), y el remanente en la fase líquida relativo a la muestra problema ([CaO]<sub>remanente</sub>) (ecuación 4.1).

$$([\text{CaO}]_{\text{fijada}}) = ([\text{CaO}]_{\text{blanco}}) - ([\text{CaO}]_{\text{remanente}}) \quad (\text{ecuación 4.1})$$

#### **4.4. Técnicas, métodos y procedimientos experimentales.**

##### **4.4.1. Caracterización de la fase sólida.**

Dada la importancia que requiere el conocimiento de los materiales a utilizar en la fabricación de cementos comerciales, se consideró adecuado realizar la caracterización mineralógica, morfológica y fisico-química de las diferentes fases sólidas del presente trabajo.

##### **4.4.1.1. Caracterización química, mineralógica y morfológica.**

Se han utilizado distintas técnicas de caracterización química, mineralógica y morfológica sobre la caolinita natural y mezclas en su presentación inicial, activadas térmicamente y en las fases sólidas de los productos resultantes de la reacción puzolánica.

##### **4.4.1.1.1. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X.**

La fluorescencia de rayos X consiste en identificar las longitudes de onda de las radiaciones características y cuantificar sus intensidades, determinando, así, los elementos presentes en una muestra y sus respectivas concentraciones. Permite el análisis elemental de cualquier analito con independencia de su estado físico o estructural.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro PHILIPS PW 1404/00/01 con un ángulo 2θ desde 0° a 147,6°. La intensidad de corriente y el voltaje aplicados al tubo generador de rayos X han sido 80 mA y 100 kV, respectivamente, con un anticátodo de rodio de 4 kW de potencia. Las

#### Capítulo 4.

muestras se prepararon en pastillas mediante fusión con tetraborato de litio en crisol de platino/oro.

##### 4.4.1.1.2. Difracción de rayos X.

La composición mineralógica de las muestras en polvo se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de rayos X marca SIEMENS 5000, equipado con un ánodo de Cu. Sus condiciones de operación fueron 40 mA y 45 kV y divergencia de rendijas de recepción de 0,5° y 1/2 mm, respectivamente.

Las muestras se escanearon en (2 $\theta$ ) 0,0167 pasos con un tiempo de conteo de 150 segundos. La caracterización de las muestras se realizó utilizando el método de potencia aleatoria que opera desde 5° a 70° 2 $\theta$  (Moore y Reynolds, 1997). Se introduce como patrón interno rutilo para cuantificar la fase amorfa. Los patrones medidos se analizaron utilizando el software Match v.3 y Rietveld Full Prof (Match!) con la Base de datos de estructura cristalina inorgánica (ICSD) y la Base de datos abierta de cristalografía (COD).

En la Tabla 4.4 se indican las fichas de la Crystallography Open Database (COD) utilizadas en la cuantificación por el método Rietveld (Rietveld, 1969; Ruan y Ward, 2002).

Tabla.4.4. Relación de fichas de estructuras procedentes de la Crystallography Open Database (COD) utilizadas para la cuantificación por el método Rietveld.

Mineral	Número de ficha
Moscovita 2M <sub>1</sub>	961100014
Moscovita 3T	959005492
Calcita	967022027
Caolinita	969009231
Cuarzo	969009667
LDH (filosilicato/carbonato)	962007668
Stratlingita	969005059

##### 4.4.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

Las observaciones morfológicas y el microanálisis de las muestras se llevaron a cabo mediante SEM / EDX, utilizando un microscopio electrónico Inspect FEI Company modelo INSPECT equipado con un analizador de rayos X dispersivo de energía (fuente de wolframio).

Las muestras de polvo se fijaron al portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito. La superficie se metalizó con oro para garantizar la conductividad en un equipo BIO RAD modelo SC 502. La composición química se obtuvo mediante un valor promedio de diez análisis puntuales para cada muestra, en este caso, el valor es conjunto con la desviación estándar, mediante un analizador de energías dispersivas de rayos X (EDX) DX4i y detector Si / Li. Los resultados se expresan en óxidos (% en peso), ajustados al 100%.

#### **4.4.1.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

A través de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) también se observó la microestructura. Las muestras se diluyeron a mano hasta aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  de grosor utilizando papel de SiC de rejilla 220, 600 y 1200.

Luego, las rejillas de cobre se pegaron a ambos lados de la muestra antes de transferirlas a un modelo CM200 de PHILIPS equipado con un sistema de microanálisis de rayos X dispersivo de energía (EDAX). La muestra se molió a 4 kV y 3 mA, con un ángulo de fresado de 12°. Más tarde, se revistió con carbón de 2 nm y luego se examinó con una pistola de emisión de campo Philips CM200 TEM (FEG TEM) con detector de elementos ligeros EDX. Los negativos TEM se tomaron con un aumento de 22 k, tamaño de punto 1.

#### **4.4.1.1.5. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

Mediante esta técnica se identifican grupos funcionales. El espectrofotómetro empelado fue un espectrómetro termocientífico NICOLET 6700 equipado con un detector DGTS Csl para registrar cada problema. Las muestras se prepararon mezclando 1 mg de la muestra en 300 mg de KBr para eliminar efectos dispersores de los cristales grandes. Esta mezcla en polvo se comprimió a vacío aplicando una presión de 6000psi en prensa de troquel mecánica para lograr una pastilla translúcida que permita el paso del rayo del espectrómetro. El análisis espectral se realizó en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.4.1.1.6. Espectroscopía micro-Raman.**

La espectroscopía micro-Raman se realizó mediante espectros únicos utilizando el microscopio Thermo-Fischer DXR Raman, que tiene una capacidad Raman de apuntar y disparar con una resolución espacial de una micra con un microscopio Olympus BX-RLA2 y Detector CCD (1024x256 píxeles), etapa xy motorizada, objetivos de autoenfoco y microscopio Olympus UIS2 series. Todo ello controlado a través del software OMNIC 8.1.

La luz a 532 nm de frecuencia duplicó el láser sólido Nd: YVO4 DPSS (potencia máxima 10 mW) que se usó para la excitación. La muestra fue observada con el objetivo de 10 aumentos para seleccionar áreas. Los espectros se obtuvieron usando los objetivos de 20 y 50 aumentos de la hendidura confocal de 50  $\mu\text{m}$  y una rejilla de 900 líneas/mm.

En estas condiciones y excitaciones a 532 nm se logra una resolución espectral promedio de 2 a 4  $\text{cm}^{-1}$  en el rango de número de onda de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . El tamaño del punto de muestra fue aproximadamente de 1-2  $\mu\text{m}$ , de acuerdo con el objetivo utilizado. Un tiempo de integración de 10s durante 4 acumulaciones considerado como aceptable. El espectrógrafo de calibración y alineación se verificó utilizando polietileno puro.

#### **4.4.1.1.7. Espectroscopía RMN.**

## Capítulo 4.

Los estudios de RMN  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  MAS se realizaron en un espectrofotómetro Bruker AV-400-WB que funciona a 79,49 MHz. Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS se obtuvieron usando una velocidad de rotación de 10 kHz, una longitud de pulso de  $2\mu\text{s}$ , un retraso de relajación de 5s, durante 360 escaneos.

En el caso de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS se emplearon velocidades de rotación de 10 kHz, un ancho de pulso de  $5\mu\text{s}$ , un retraso de relajación de 20s, con 1120 exploraciones. Los desplazamientos químicos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  se refieren a muestras externas de tetra metilsilano y una disolución acuosa 0,1 M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , respectivamente.

### **4.4.1.1.8. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.**

Mediante esta técnica se detectan diferencias entre la temperatura ( $\Delta T$ ) de la muestra problema y un patrón de referencia térmicamente inerte, al ser sometidas a un proceso térmico controlado. El análisis termogravimétrico (TG) recoge las variaciones de peso durante el mismo proceso.

El equipo utilizado ha sido un analizador Stanton STA 781 que trabaja desde temperatura ambiente hasta  $1350^\circ\text{C}$  con una rampa de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno y con tamaño de muestra de 12 a 16 mg. Como patrón de referencia se emplea alúmina.

### **4.4.1.1.9. Caracterización física. Superficie específica BET.**

La superficie específica BET aporta información sobre la superficie externa de los agregados de la muestra. Para su determinación se ha usado el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Brunauer y col., 1938) que se basa en la adsorción de gases a temperaturas próximas a las de condensación, considerando las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. El equipo empleado ha sido un MICROMETRICS ASAP 2010. El gas de análisis ha sido el nitrógeno ( $\text{N}_2$ -77k), desgasificando las muestras, previamente, a  $50^\circ\text{C}$  hasta lograr un vacío entre 3 y 4  $\mu\text{m}$  de mercurio. La cantidad de muestra utilizada ha sido de 0,5 mg, aproximadamente.

## **4.4.2. Caracterización de la fase acuosa.**

La caracterización de la fase acuosa se realizó mediante la metodología analítica que se presenta a continuación.

### **4.4.2.1. Determinación de la alcalinidad.**

Las medidas de pH se realizaron a temperatura ambiente con agitación magnética moderada en un pH-metro METTLER TOLEDO, modelo S40 SevenMulti™ que realiza las medidas de pH mediante un método potenciométrico utilizando un electrodo de referencia modelo InLab Expert Pro ISM.

El equipo opera en un rango de medida de pH =-2,000-19,999 (error 0,002); mV =-1999-1999 (error 0,1); T =-30°-130°C (error 0,1) y el electrodo de referencia en un rango de pH de 0 a 14 y de temperatura de 0°C a 100°C con una longitud de vástago de 120 mm.

#### **4.4.2.2. ICP/MS.**

La caracterización química de las disoluciones se realizó con un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente, marca Perkin Elmer modelo Elan 6000 con un inyector automático AS91, que permite el análisis semicuantitativo de prácticamente todo el sistema periódico de los elementos.

#### **4.4.2.3. Código de transporte reactivo PHREEQC.**

PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) es uno de los programas de simulación de reacciones químicas y procesos de transporte reactivo en una dimensión (1D) más extendidos y mejor documentados que existen. Se desarrolló a partir de versiones anteriores. Actualmente existen versiones "batch" (módulo geoquímico, sin transporte) para poder trabajar bajo distintos sistemas operativos (Windows, Linux y Macintosh) e incluso una versión interactiva Phreeqcl para Windows que acopla geoquímica y transporte.

Este código consiste en un programa de ordenador, escrito en el lenguaje de programación C y diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos de asociaciones de iones en disolución a baja temperatura, tales como: especiación acuosa, índices de saturación transporte de sistemas de reacciones reversibles e irreversibles en 1D, etc.

Como primera etapa, se ha empleado el código PHREEQC, basado en una aproximación, para ser utilizado exclusivamente en su aspecto termodinámico, es decir, considerando la situación de equilibrio químico, tanto para las reacciones de disolución/precipitación como para las de intercambio catiónico.



## Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización de la caolinita natural.

La caracterización química, mineralógica y morfológica de un material es un proceso necesario para poder conocer sus propiedades y comportamiento. La caolinita natural es un material utilizado, entre otras aplicaciones, como puzolana en cemento, una vez activada mediante tratamientos físicos y químicos definidos por los resultados de su caracterización extensiva. Para ello, la caolinita natural, una vez seca, se estudió mediante diferentes técnicas instrumentales.

#### 5.1.1 Caracterización química por fluorescencia de rayos X (FRX).

La caracterización química se llevo a cabo mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.1.

Tabla 5.1. Composición química de elementos mayores de la caolinita natural.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	PPC
(%)	45,04	39,35	0,79	0,05	0,22	1,02	0,10	0,16	0,04	0,01	13,13

PPC = pérdida por calcinación.

Los resultados indican que los componentes mayoritarios de la caolinita natural son sílice y alúmina, con pequeñas cantidades de potasa y óxido de hierro, además de otros óxidos en concentraciones inferiores al 0,25%, incluso algunos como los de manganeso y calcio, en cantidades próximas a la centésima. Destaca la baja proporción de óxido de calcio comparada con las puzolanas de residuos industriales consideradas en otros trabajos (Pera y Amrouz, 1998; Vigil de la Villa y col., 2007 y 2010; García y col., 2010; Vigil de la Villa y col., 2014; García y col., 2015), lo cual hace prever que la caolinita natural o caolín con la que se va a realizar el estudio tendrá un contenido en caolinita superior a los recogidos en los trabajos citados y a su vez, un porcentaje de calcita muy inferior. Se debe comentar el valor de la pérdida por calcinación (PPC), 13,13%, que se atribuye al proceso de deshidroxilación, por pérdida de los grupos hidroxilo estructurales, en los filosilicatos 1:1 caolinita y 2:1 moscovita.

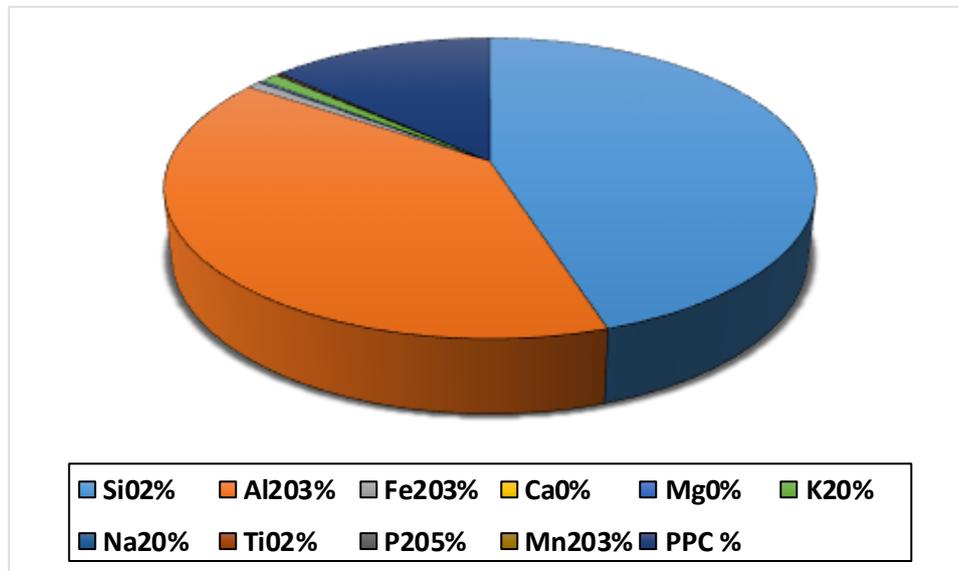


Figura 5.1. Composición química de elementos mayores de la caolinita natural.

### 5.1.2. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX).

El estudio mediante difracción de rayos X (DRX) proporciona información acerca de los componentes cristalinos de las muestras de estudio.

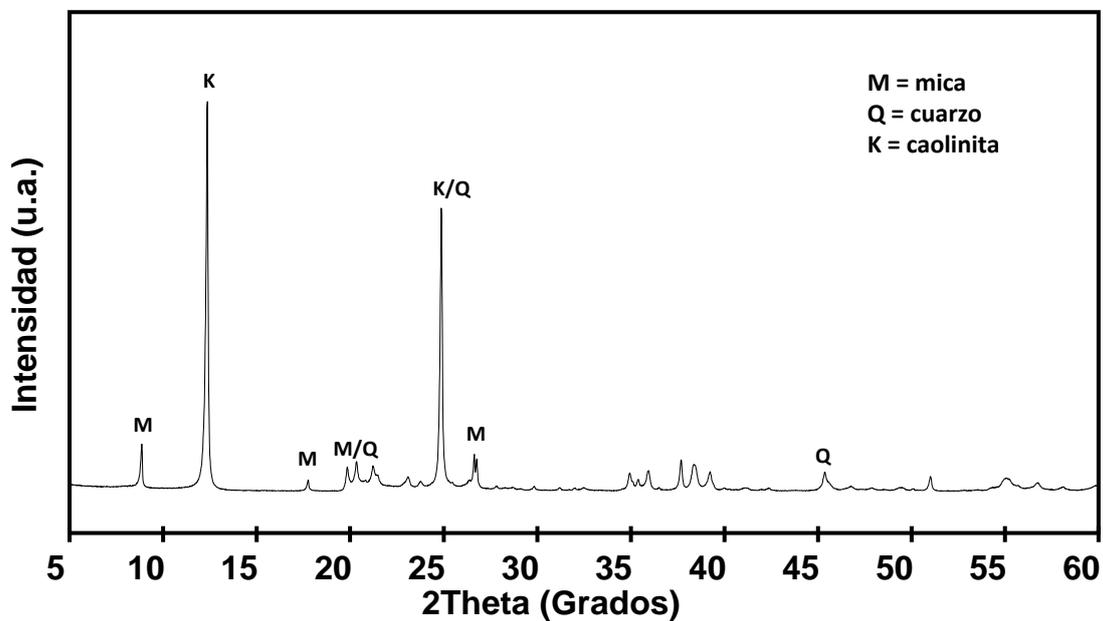


Figura 5.2. Difractograma de la caolinita natural.

El difractograma de la caolinita natural se muestra en la Figura 5.2. Los minerales cristalinos que se han identificado por comparación con las fichas COD (Crystallography Open Database) mediante la lectura de las reflexiones características son: 10,01Å; 5,03Å; 4,48Å y 3,35Å

correspondientes a la ficha 96-110-0014 de moscovita  $2M_1$ ; a 7,16Å; 4,46Å y 3,57Å, relativas a la ficha 96-900-9231 de caolinita y las de 4,26Å; 3,34Å y 1,81Å en la ficha 96-900-9667 del cuarzo.

La cuantificación de la composición mineralógica total se realiza mediante el método de Rietveld, en el que se ajusta el diagrama experimental de difracción de polvo completo en base a los difractogramas de las fases presentes y al fondo calculado. La base teórica del análisis cuantitativo por el método de Rietveld es la misma que en la mayoría de los métodos clásicos de cuantificación de fases por difracción de rayos X (Klug y Alexander, 1954; Zevin y Kimmel, 1995). Los valores ajustados de los factores de escala y las densidades de las fases presentes permitirán obtener sus fracciones en peso (Bish y Howard, 1988).

Las principales ventajas del método de Rietveld son consecuencia del ajuste global del perfil: Se trabaja, en general, con todas las reflexiones del rango angular disponible, en lugar de una o unas pocas de las reflexiones observadas. Son superables las limitaciones debidas al solapamiento de picos y se reducen, al menos en parte, los efectos de factores experimentales, tales como la orientación preferente.

La fiabilidad de los resultados se evalúa por los factores de acuerdo  $R_B$  y  $\chi^2$  donde,  $R_B$  considera las intensidades de las reflexiones y  $\chi^2$ , la relación entre el perfil ponderado y el esperado. Los valores de  $R_B$  definidos como  $3 < R_B < 15$  indican un refinamiento estructural aceptable; idealmente, el valor de  $\chi^2$  debería aproximarse a la unidad, sin embargo, cuando los datos se graban con un tiempo de conteo excesivo y un tamaño de paso muy pequeño (condiciones habituales de los datos de difracción de polvo de rayos X de laboratorio), los errores que se introducen dan valores habituales de  $\chi^2$  entre 5 y 20 como resultados aceptables.

La cuantificación mediante este método utilizando rutilo como patrón interno, considera todas las fases cristalinas y amorfas y se presenta en la Tabla 5.2 y la Figura 5.3.

Tabla 5.2. Cuantificación de todas las fases presentes, mediante el método Rietveld, de caolinita natural.

	$R_B$	$\chi^2$	Caolinita (%)	Mica (%)	Cuarzo (%)	Material amorfo (%)
<b>Caolinita natural</b>	12,3	4,9	45	30	18	7

$R_B$  y  $\chi^2$ : Factores de acuerdo.

La caolinita natural está constituida principalmente por caolinita y moscovita de politipo  $2M_1$ , acompañadas en menor proporción de cuarzo; todas estas fases llegan al 93% de la composición cristalina con material amorfo en proporción de 7%. La agudeza y simetría de los registros de difracción de la moscovita  $2M_1$  a 10,01Å y la caolinita a 7,16Å ponen de manifiesto el alto grado de cristalinidad de ambos componentes, sin embargo, la forma ancha y asimétrica del registro a 4,26Å del cuarzo induce un grado de cristalinidad muy bajo para este componente (Figura 5.2). Los valores de  $R_B < 15$  y  $\chi^2 < 5$  sugieren unos resultados de cuantificación aceptables mediante el método Rietveld. Cabe destacar la ausencia de calcita en la caolinita con la que se va a realizar el estudio.

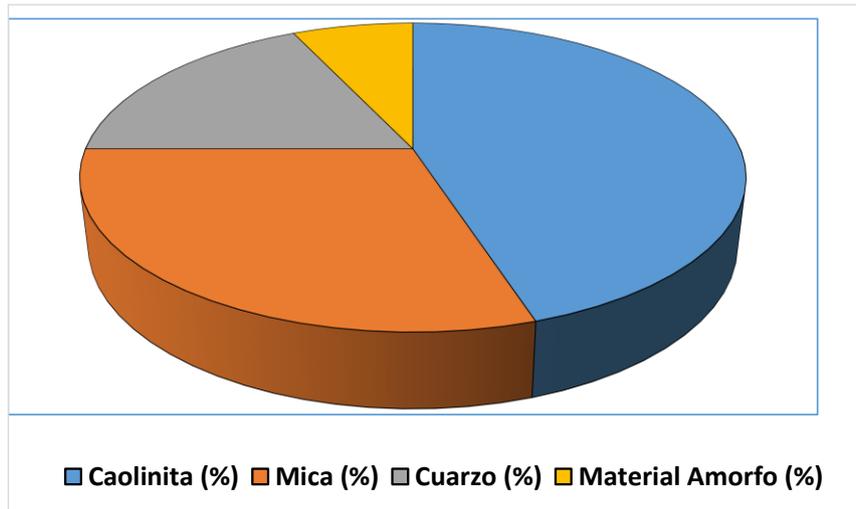


Figura 5.3. Composición cuantitativa de las fases de la caolinita natural.

### 5.1.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energías dispersivas (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDAX).

Las imágenes de la caolinita natural recogidas mediante microscopía electrónica de barrido, mostradas en la Figura 5.4, corresponden, según las composiciones de la Tabla 5.3 a agregados de caolinita y moscovita con superficies compactas y un amplio rango de tamaños, desde la escala nanométrica hasta las 100  $\mu\text{m}$ . En los agregados más pequeños se observa, con claridad, el aspecto laminar típico de estos filosilicatos, además se identifican agregados ricos en sílice correspondientes al cuarzo.

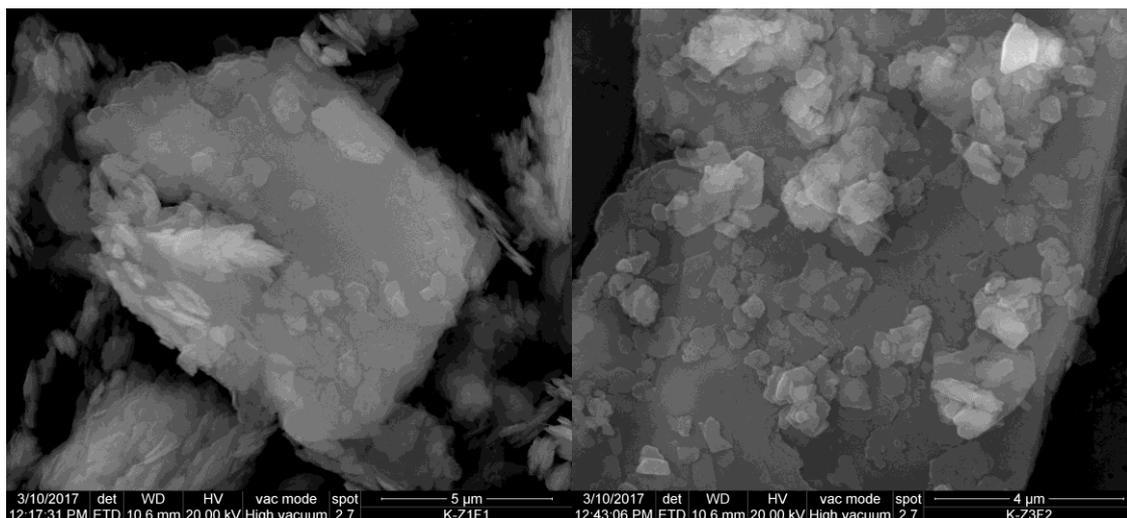


Figura 5.4. Aspecto superficial de caolinita (izquierda) y mica (derecha).

Por su parte, la observación mediante el microscopio de transmisión (TEM) ofrece, en los minerales de moscovita y caolinita, superficies rectas, uniformes, con escasos defectos superficiales y bordes de agregados bien definidos, aunque con un incipiente grado de degradación, observado por la falta de continuidad en algunos puntos (Figura 5.5).

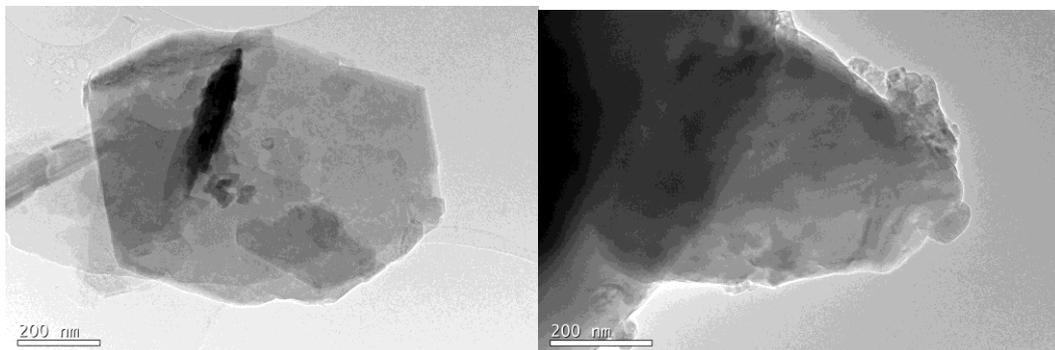


Figura 5.5. Aspecto superficial de caolinita (izquierda) y mica (derecha) mediante TEM en caolinita natural.

El análisis químico superficial mediante EDX (Tabla 5.3) indica que en la caolinita los únicos elementos detectados corresponden a silicio y aluminio. Por su parte, los análisis químicos relativos a moscovita presentan, además de silicio y aluminio, hierro, potasio, titanio y magnesio. Los contenidos totales de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son sensiblemente altos, mientras que los de MgO, TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son muy bajos y la concentración de K<sub>2</sub>O es superior al 10%.

Tabla 5.3. Análisis químico por EDX en la caolinita natural.

Óxidos (%)	Moscovita	Caolinita	Sílice
MgO	0,78 ± 0,06	n.d.	n.d
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,11 ± 1,27	41,86 ± 1,23	n.d
SiO <sub>2</sub>	49,07 ± 1,38	58,14 ± 2,41	100
K <sub>2</sub> O	11,02 ± 1,11	n.d.	n.d
TiO <sub>2</sub>	0,45 ± 0,11	n.d.	n.d
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57 ± 0,94	n.d.	n.d

n.d. = no detectado.

Desde los datos de composición química se determina la fórmula estructural por celdilla unidad, según el método de ajuste de cationes. La fórmula estructural de la caolinita analizada se ajusta a la fórmula ideal: Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> relativa al filosilicato 1:1 dioctaédrico.

La fórmula estructural para la moscovita analizada se ajusta al filosilicato dioctaédrico 2:1 siguiente: K<sub>1,94</sub>(Al<sub>3,62</sub>Fe<sub>0,20</sub>Mg<sub>0,10</sub>Ti<sub>0,08</sub>)(Si<sub>5,94</sub>Al<sub>2,06</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>. Aunque en la fórmula ideal de la

## Capítulo 5.

moscovita, las dos posiciones octaédricas están ocupadas por  $\text{Al}^{3+}$ , se comprueba que en la fórmula de la moscovita analizada se produce la sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas sustituciones isomórficas están controladas por distintos factores intrínsecos, tales como:

1. Balance de carga
2. Tamaño del catión
3. Tipo de enlace formado por un catión cuando se asocia con un anión particular.

La desviación de la composición ideal puede atribuirse a la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico y por el intercambio de  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}$   $\text{Si}^{\text{IV}}$  por  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Al}^{\text{IV}}$ .

Esta es una de las desviaciones composicionales más importantes de las moscovitas. La consideración de este intercambio muestra que la cantidad de silicio total puede servir como medida de la desviación de la moscovita respecto de su composición ideal.

Aunque la mayor parte de la sustitución  $(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  se relaciona con el balance de cargas originado por la sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  tetraédrico por  $\text{Al}^{3+}$ , sin embargo, una pequeña cantidad de la sustitución  $(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  se produce debido a la carga originada por la sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico por  $\text{Ti}^{4+}$ , por la existencia de vacantes o por las desviaciones hacia micas trioctaédricas. Hay que notar que el  $\text{Mg}^{2+}$  está en menor proporción que el  $\text{Fe}^{3+}$ . En lo que se refiere al  $\text{Ti}^{4+}$ , éste siempre sustituye al  $\text{Al}^{3+}$  en posición octaédrica.

### 5.1.4. Caracterización por espectroscopía infrarroja y transformada de Fourier (FT-IR).

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) complementan los logrados por las técnicas precedentes, ofreciendo la posibilidad de la identificación, de forma cualitativa, de sustancias amorfas o escasamente cristalinas.

En la Figura 5.6 se presenta el espectro correspondiente a la caolinita natural, donde se identifican las siguientes bandas: Bandas de vibración relativas al grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) estructural que forma parte de las capas internas de los filosilicatos, y que es característico de la moscovita ( $3676 \text{ cm}^{-1}$  y  $3435 \text{ cm}^{-1}$ ) y de la caolinita ( $3697 \text{ cm}^{-1}$  y  $3622 \text{ cm}^{-1}$ ) (Petit y Madejova 2013). Además, a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha asociada a la vibración de enlaces O-H de los grupos hidroxilo estructurales que se encuentran en las últimas capas de la estructura de estos filosilicatos y aproximadamente, a  $3434 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas del agua molecular y estructural de estos minerales

Se distinguen las bandas que corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O tetraédrico de la caolinita ( $1180$  y  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ), de la moscovita ( $1050$  y  $1018 \text{ cm}^{-1}$ ) y del cuarzo ( $1172$ ,  $1150$  y  $1084 \text{ cm}^{-1}$ ), además de las respuestas de flexión de los grupos Si-O-Si de la moscovita que se ubican entre  $460$  a  $430 \text{ cm}^{-1}$ .

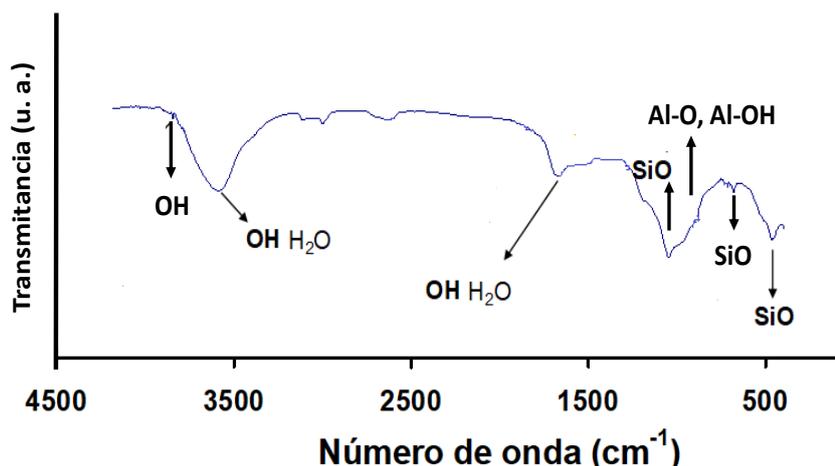


Figura 5.6. Espectro FTIR de la caolinita natural.

Las bandas concernientes a las vibraciones de enlace (Al-OH) y (Al-O) en coordinación octaédrica de la caolinita y de la moscovita aparecen solapadas a 914 y 538  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en torno a 800  $\text{cm}^{-1}$  se refiere a las vibraciones Al-O del  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica de la moscovita e indica la sustitución Si-Al tetraédrico.

De acuerdo con Moenke (1974), todos los tectosilicatos se caracterizan por presentar bandas de absorción en el rango de 950 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de extensión Si-O-Si y, bandas de absorción en el rango entre 400 y 550  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones de flexión del grupo O-Si-O. Dentro de los tectosilicatos, el cuarzo se distingue de los otros polimorfos de sílice por presentar una banda de absorción a 692  $\text{cm}^{-1}$  y dos dobletes fuertes, uno a 798 y 780  $\text{cm}^{-1}$  y el otro, a 395 y 370  $\text{cm}^{-1}$ , además de una banda de absorción a 512  $\text{cm}^{-1}$  que es también característica de este mineral.

#### 5.1.5. Caracterización por espectroscopía RAMAN.

Esta técnica complementa los resultados obtenidos mediante espectrometría de FT-IR precedente. En la Figura 5.7 se muestra el espectro Raman correspondiente a la caolinita natural.

Los valores de las bandas de vibración del grupo OH en la región de 3600 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a caolinita y moscovita son semejantes a los obtenidos por FT-IR. En este tipo de espectro se mejora la zona de baja frecuencia donde se definen mejor las bandas de tensión correspondientes al enlace Al-O octaédrico (481 a 393  $\text{cm}^{-1}$ ) en caolinita y moscovita y vibraciones Al-O del  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica de la moscovita (800  $\text{cm}^{-1}$ ), así como las tensiones Si-O tetraédrico (711 a 283  $\text{cm}^{-1}$ ) de moscovita y caolinita.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja y Raman confirman que la caolinita natural está constituida por caolinita, moscovita y cuarzo indican además, la existencia de silicio en coordinación tetraédrica en todos los minerales, la presencia de aluminio en coordinación

octaédrica en caolinita y moscovita, así como la sustitución en la moscovita de silicio por aluminio en coordinación tetraédrica.

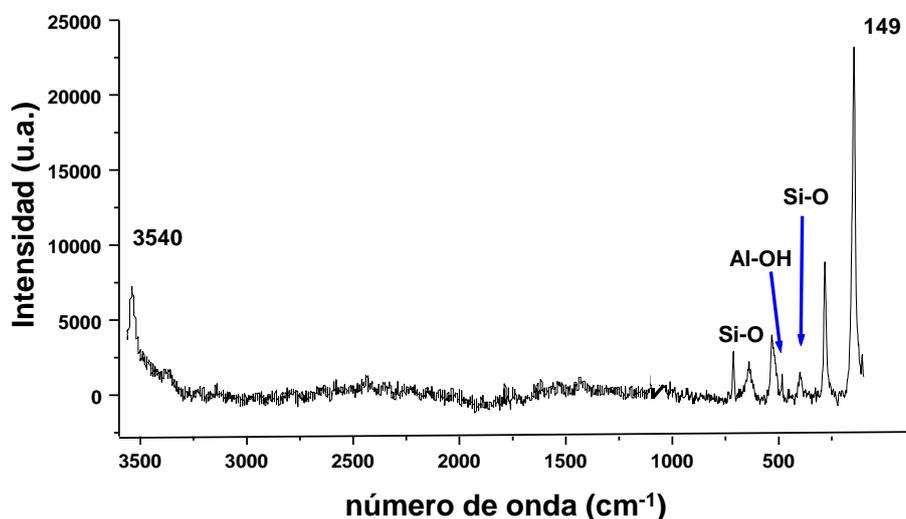


Figura 5.7. Espectro Raman de la caolinita natural.

### 5.1.6. Caracterización por resonancia magnética nuclear en sólidos (RMN-MAS).

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear en sólidos se utiliza para controlar la hidratación de las fases y conocer el entorno de coordinación de los núcleos, en este caso, y según los análisis anteriores se estudian los núcleos <sup>29</sup>Si y <sup>27</sup>Al en las fases de la caolinita natural obteniendo los espectros RMN-MAS representados en la Figura 5.8.

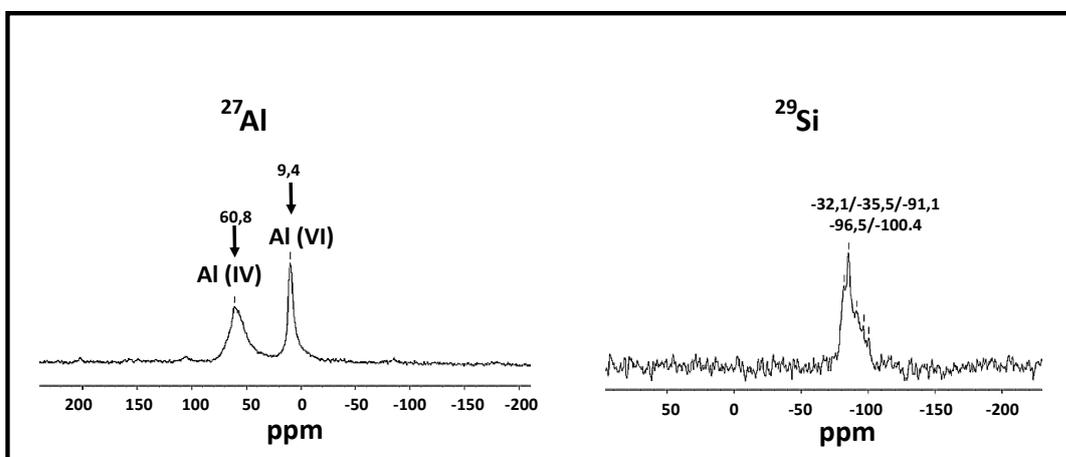


Figura 5.8. Desplazamientos químicos de los núcleos <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si de la caolinita natural.

El espectro  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS presenta dos picos diferenciados con máximos en 60,8 ppm y 9,4 ppm, que corresponden a núcleos de aluminio en coordinación tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y a núcleos de aluminio en coordinación octaédrica ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) respectivamente (Love y col., 2007).

El espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS delinea las señales que van desde -82,0 ppm a -100,4 ppm. Este intervalo corresponde a resonancias de unidades  $\text{Q}^3$  indicativas de filosilicatos como la caolinita y la moscovita y a unidades  $\text{Q}^4$  relativas a tectosilicatos como el cuarzo (Skibsted y col., 1990).

Los resultados del análisis RMN-MAS indican que, en los minerales que constituyen la caolinita natural, el aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica y octaédrica, mientras que el silicio, se encuentra solamente en coordinación tetraédrica.

#### 5.1.7. Caracterización por análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD y TG/DTG.

El análisis termogravimétrico de las muestras a estudiar revela la evolución térmica de procesos tales como la pérdida de masa debida a la eliminación de agua (adsorbida y estructural), a la descomposición de compuestos y a las reacciones o procesos de transformación que originan nuevas fases a partir de las ya existentes.

El análisis del comportamiento térmico de la muestra de caolinita natural se muestra en la Figura 5.9. Hasta una temperatura cercana a  $180^\circ\text{C}$  se observó una pequeña pérdida de peso (<1% del peso inicial), atribuible a la pérdida de gas adsorbido en la superficie de la caolinita, además de la eliminación de la humedad, y también, a una disminución en el contenido de posible materia orgánica.

La segunda región de temperatura a considerar es la de  $400^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , donde la pérdida de peso es del 10%, atribuible a la liberación de agua estructural interlaminar en la caolinita. La temperatura a la que la caolinita pierde su estructura cristalina se inicia, aproximadamente, a  $430^\circ\text{C}$ , mientras que la tasa máxima de pérdida de peso sucede a una temperatura de  $480^\circ\text{C}$ . Esto concuerda con los resultados del análisis térmico de otras caolinitas recogidas en la bibliografía (Shvarzman y col., 2003; Frost y col., 2004; Vizcayno y col., 2005) y explica la desaparición de los picos en XRD de caolinita, después de la calcinación a  $530^\circ\text{C}$ , formándose metacaolinita. En la misma región se sitúa el cambio polimórfico del cuarzo, inversión de alta-baja temperatura entre  $572^\circ\text{C}$  y  $574^\circ\text{C}$ .

Muy débilmente, en torno a  $925^\circ\text{C}$ , se observa un pico endotérmico que se asigna al proceso de deshidroxilación de la moscovita y a su transformación en enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) y, próximo a  $950^\circ\text{C}$ , se insinúa un pico exotérmico debido a la transformación de la metacaolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) en espinela ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) y pseudomullita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Estas tres fases (enstatita, espinela y pseudomullita) se forman "in situ" al someter la caolinita natural a temperaturas elevadas en el análisis térmico.

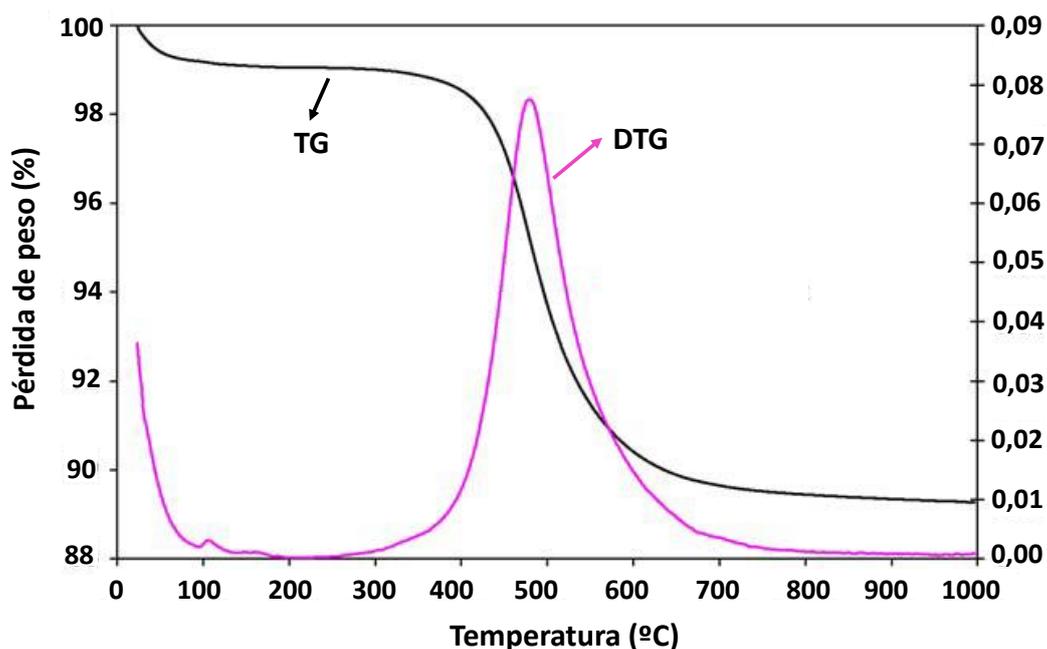


Figura 5.9. Comportamiento térmico de caolinita natural.

Fuera de nuestro estudio la bibliografía cita la aparición, además, de efectos térmicos de moscovita con dos picos endotérmicos a 800°/900°C y por encima de 1100°C (Grim, 1951) o deshidroxilación acompañado de reestructuración estructural (Rov, 2006). El pico a mayor temperatura afecta a la estructura de la moscovita que empieza a desintegrarse llegando a la recristalización como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o espinela (Gualtieri y Ferrari, 2006).

Estos resultados permiten definir 600°C y 750°C como temperaturas de activación térmica de la caolinita natural con el objetivo de estudiar la influencia que tiene en la puzolanidad de la caolinita, la formación de la metacaolinita (MK), proceso que se completa a 600°C y su posterior desagregación y liberación de sílice y alúmina, proceso producido a 750°C

#### 5.1.8. Caracterización de la superficie específica BET.

El área de superficie específica de la caolinita natural determinada por el analizador de área de superficie BET con isotermas de adsorción de equilibrio de nitrógeno a temperaturas entre 25°C y 250°C era de 7,01 m<sup>2</sup>/g y superior (Figura 5.10). La gráfica indica la presencia de mesoporos de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC (Králik, 2014).

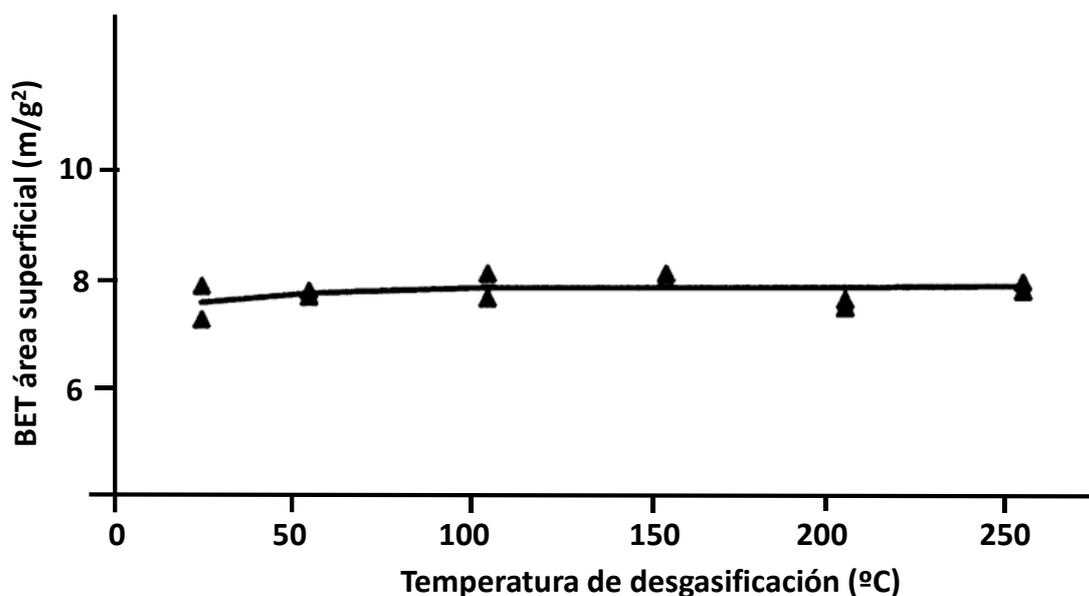


Figura 5.10. Análisis BET para la caolinita natural.

## 5.2. Caracterización de la caolinita natural y mezclas activadas.

La activación de la caolinita natural se realiza mediante un proceso químico, con la adición de ZnO que actúa como activador de la reacción puzolánica (Taylor-Lange y col., 2012), y mediante tratamiento térmico, tanto de la caolinita natural como de la mezcla (Frías, 2006; Banfill y col., 2009; Kadri y col., 2011; Rashad, 2013; Nezerka y col., 2014; Pesce y col., 2014).

En este apartado se caracterizan, de forma análoga a como se hizo con la caolinita natural, los productos obtenidos como resultado de la calcinación a 600°C y 750°C durante 2 horas en un horno eléctrico de laboratorio de la caolinita natural, así como la mezcla de caolinita natural con 1,0% de ZnO.

### 5.2.1. Caracterización química por fluorescencia de rayos X (FRX).

De forma análoga al estudio realizado sobre la caolinita natural, la caolinita y la mezcla sometidas a las diferentes temperaturas durante el tiempo de activación, fueron caracterizadas químicamente mediante la técnica de FRX. Los resultados de la caracterización se reflejan en la Tabla 5.4.

Las muestras activadas están compuestas por SiO<sub>2</sub> (54,04%-53,52%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43,25%-42,74%), mayoritariamente, además de K<sub>2</sub>O en cantidad algo más alta que el 1% y en las mezclas, el 1% de ZnO añadido. El resto de los óxidos se observan con porcentajes menores del 1%. Cabe destacar la ausencia de sulfatos, expresada como (SO<sub>3</sub>), que favorecería su utilización como aditivo al cemento, puesto que este parámetro está muy controlado en la fabricación de cementos por su influencia negativa en la durabilidad.

Tabla 5.4. Composiciones químicas de la caolinita natural y mezcla activadas.

Óxidos (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	PPC
Caolinita 600°C	54,04	43,25	0,79	0,15	0,42	1,12	0,02	0,16	0,04	0,01	0	10,13
Caolinita 750°C	54,13	43,16	0,89	0,14	0,34	1,12	0,01	0,16	0,04	0,01	0	3,13
Mezcla 600°C	53,52	42,83	0,78	0,14	0,41	1,11	0,02	0,15	0,03	0,01	1	10,13
Mezcla 750°C	53,61	42,74	0,88	0,13	0,33	1,11	0,01	0,15	0,03	0,01	1	3,13

PPC = pérdida por calcinación.

También es de destacar la disminución del valor PPC con la temperatura, encontrándose alrededor del 10% en las muestras calcinadas a 600°C/2h, valor que se atribuye a la deshidroxilación de la caolinita y la formación de metacaolinita (MK), y en torno al 3% en las muestras calcinadas a 750°C/2h, atribuyéndose este valor al comienzo de la deshidroxilación de la moscovita.

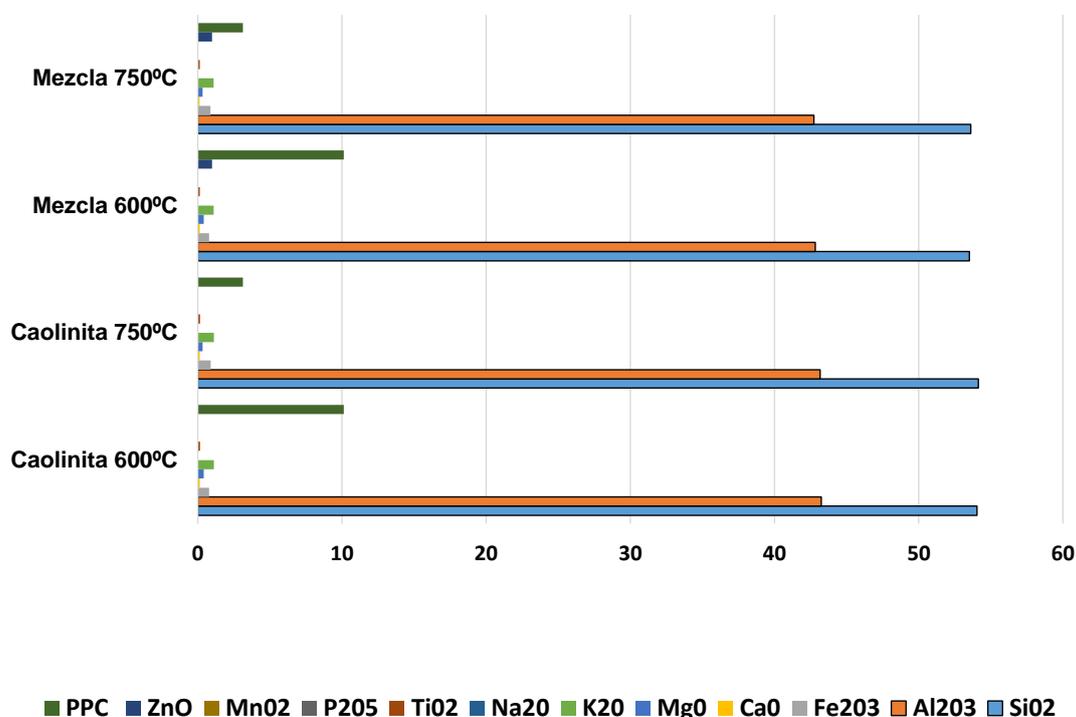


Figura 5.11. Composiciones químicas de la caolinita natural y mezcla activadas.

En la representación gráfica (Figura 5.11) de los porcentajes de los principales óxidos, se puede apreciar valores casi constantes o con un ligero aumento al incrementarse la temperatura para SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una ligera disminución para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y CaO, coincidiendo con la bajada de la pérdida de peso por calcinación (PPC), fenómeno que como se ha comentado anteriormente, se asocia con procesos de deshidroxilación de los filosilicatos 1:1 caolinita y 2:1 moscovita, presentes en la caolinita natural.

### 5.2.2. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX).

La Figura 5.12 y la Tabla 5.5 muestran los resultados correspondientes a los espectros de difracción y la cuantificación mediante Rietveld de caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas.

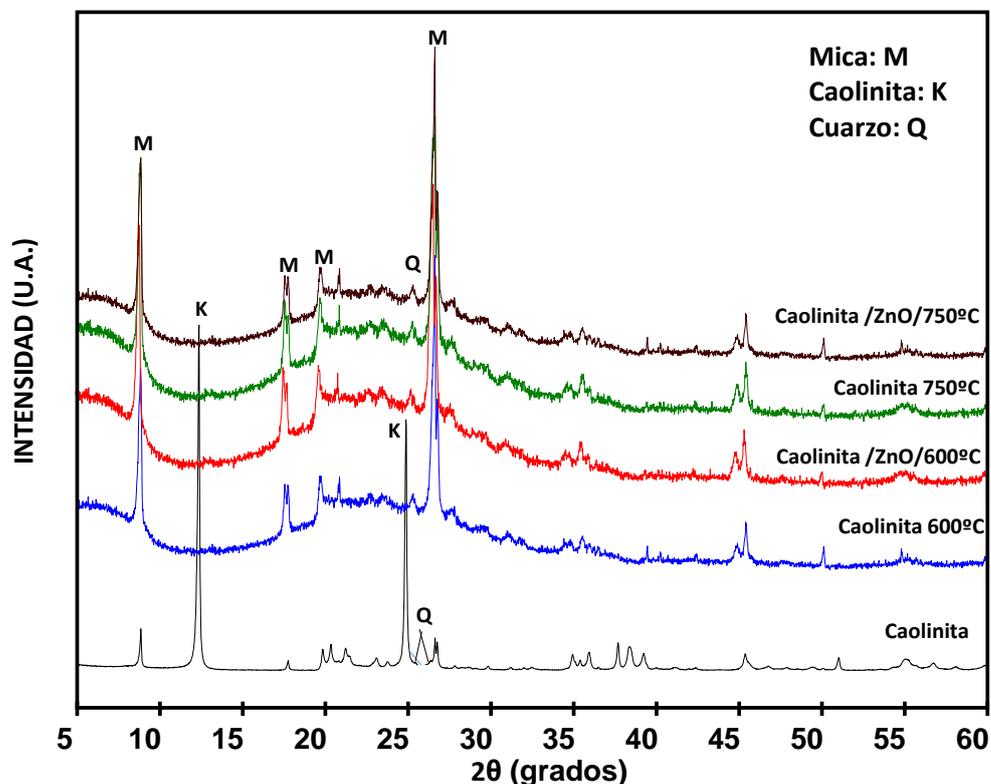


Figura 5.12. DRX de caolinita y mezclas calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas.

La calcinación a 600°C durante 2 horas de la caolinita natural muestra la eliminación de las reflexiones de la caolinita a 7,15Å y 3,58Å, confirmando el proceso de deshidroxilación total de este mineral, fase cristalina del filosilicato 1:1, originándose la metacaolinita, fase con un grado de cristalinidad muy bajo, donde se mantiene la unión de capa tetraédrica y octaédrica para generar una puzolana activa (Ambroise y col., 1986; Sayanam y col., 1989).

Esta transformación, origina el aumento de la línea base del espectro, delatando la presencia de las fases con un grado de cristalinidad muy bajo; al aumento de la línea base también contribuye el incipiente proceso de deshidroxilación de la moscovita que da lugar a fases de transición con una reactividad alta a consecuencia de la ruptura parcial de la red cristalina (Figura 5.12) (O'Farrell y col., 2006; Frías y col., 2013).

La calcinación a 750°C/2h produce la reorganización de la moscovita originando fases parcialmente deshidroxiladas cuasi-estables (Brindley y Brown, 1980), lo que provoca la disminución en la concentración de las fases amorfas.

Capítulo 5.

Este comportamiento se aprecia en el espectro de difracción por la disminución en la línea base, asociada a la pérdida de fase amorfa y por una mejor definición de los registros de difracción correspondientes a la moscovita a 10,01Å; 5,03Å; 4,48Å y 3,35Å como consecuencia del aumento en la cristalización de este mineral.

La presencia de cuarzo existente en la caolinita natural se mantiene después de los tratamientos térmicos (Figura 5.12 y Tabla 5.5).

Estos resultados se confirman mediante la cuantificación (Tabla 5.5 y Figura 5.13) en la que se observa la ausencia de caolinita y el aumento del material amorfo a 600°C, mientras que a 750°C, disminuye el material amorfo y se producen las fases parcialmente deshidroxiladas cuasi-estables de la moscovita.

Tabla 5.5. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezcla calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas.

Muestras	Temperatura (°C)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>	Caolinita (%)	Moscovita (%)	Cuarzo (%)	Material amorfo (%)
Caolinita	600	6,3	5,8	n.d.	30	18	52
Caolinita+1 %ZnO	600	5,9	5,2	n.d.	30	18	52
Caolinita	750	7,4	6,4	n.d.	35	18	47
Caolinita+1 %ZnO	750	6,8	5,9	n.d.	35	18	47

R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>: factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

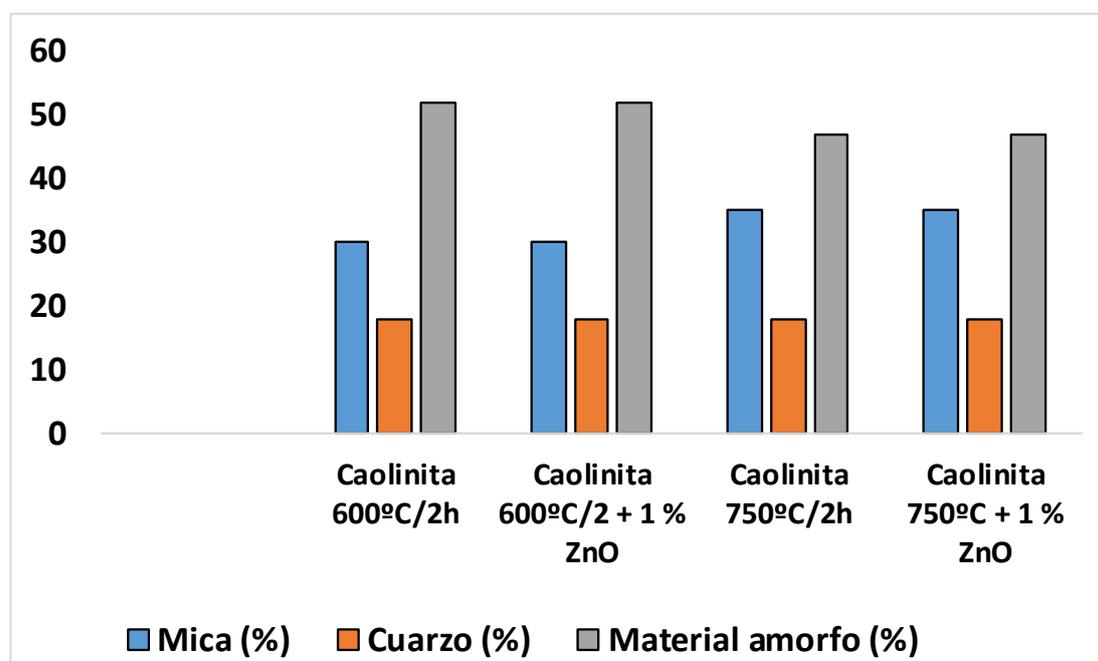


Figura 5.13. Cuantificación de las fases existentes en la caolinita activada térmica y químicamente.

Las calcinaciones a 600°C y 750°C, de la mezcla con 1% de ZnO, utilizado como activador químico, no modifican los resultados observados por difracción; a esas temperaturas el ZnO no se detecta como fase cristalina en los espectros de difracción y no produce variación en las cuantificaciones (Figura 5.13 y Tabla 5.5).

### 5.2.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energías dispersivas (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDAX).

En la Figura 5.14 y Tabla 5.6 se recogen las imágenes y análisis puntuales relativos al estudio morfológico de caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO, calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas.

Las imágenes obtenidas mediante SEM indican que después de la calcinación a 600°C los agregados de metacaolinita y moscovita se vuelven más esponjosos mostrando superficies porosas.

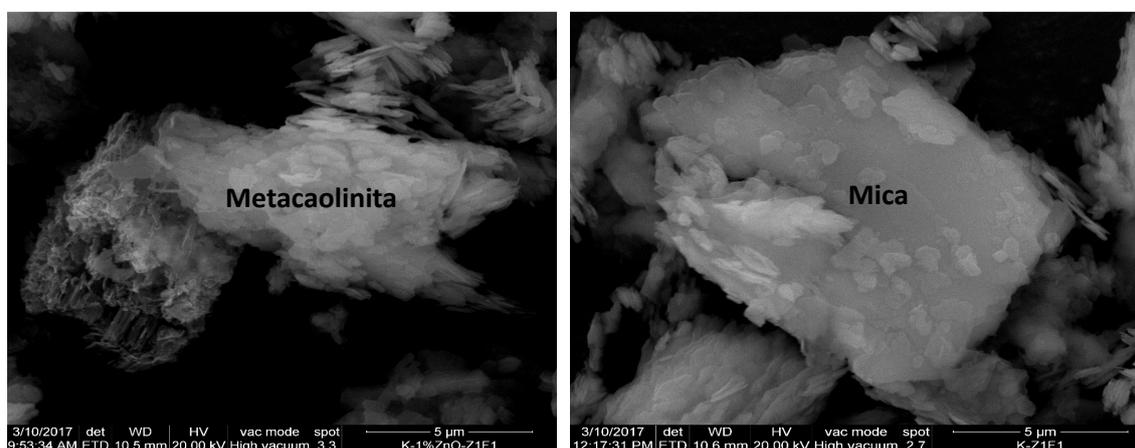


Figura 5.14. Aspecto superficial de metacaolinita y moscovita a 600°C/2h.

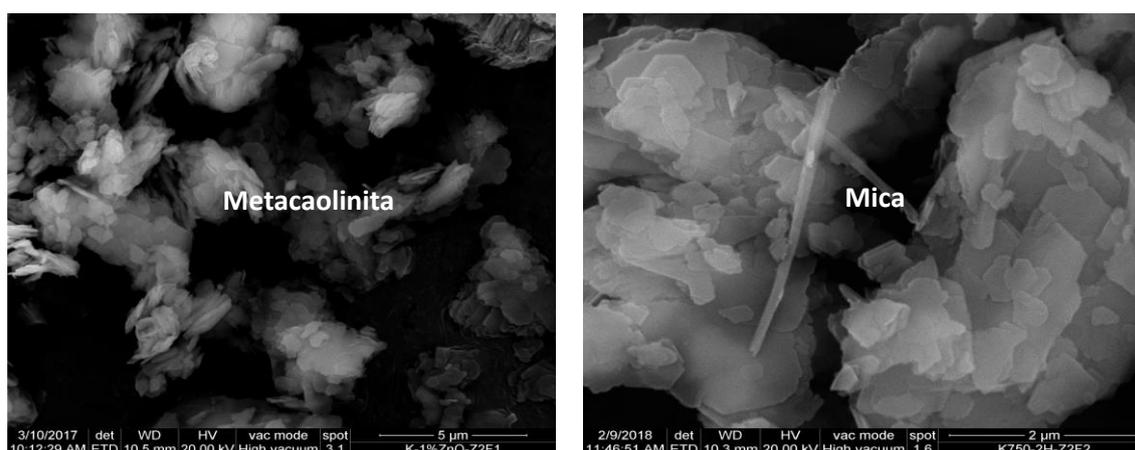


Figura 5.15. Agregados de metacaolinita y mica a 750°C/2h. Detalle superficial.

Esta tendencia se mantiene después de la calcinación a 750°C; donde se observan agregados de metacaolinita con un aspecto menos compacto, suelen ser fibrosos, muy rotos, con bordes mal definidos y oquedades superficiales; en los agregados de moscovita se detectan los procesos de

## Capítulo 5.

descamación superficial, testigos de la abundante deshidroxilación que se produce en estas condiciones.

La presencia de óxido de zinc favorece el proceso de disgregación y ruptura distribuyéndose sobre la superficie de los agregados aleatoriamente, ocupando oquedades y bordes cristalinos. Este comportamiento se mantiene independientemente de la temperatura de calcinación.

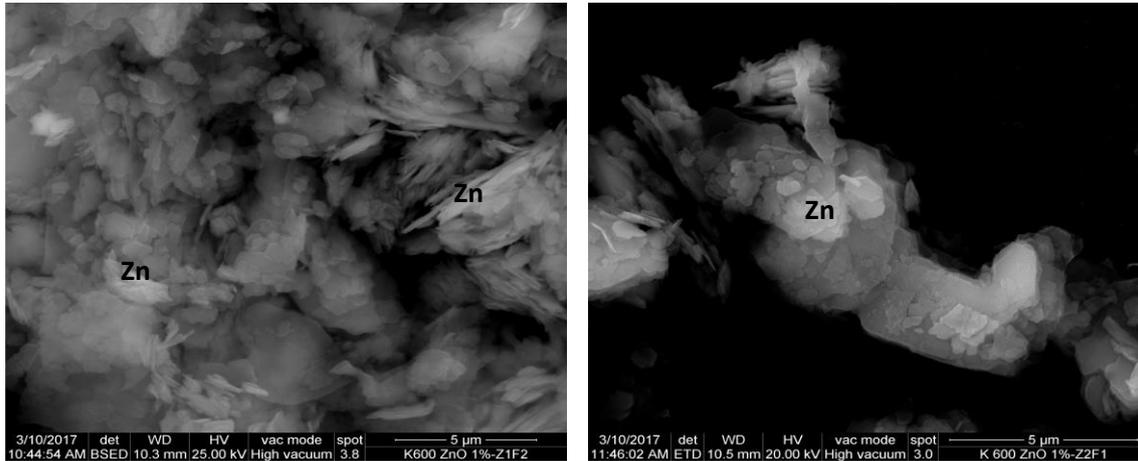


Figura 5.16. Depósitos de ZnO sobre las superficies de los agregados a 600°C (izquierda) y 750°C (derecha).

Estos procesos de ruptura y disgregación producidos tanto por el tratamiento térmico como por el activador químico se resumen en la Figura 5.17 donde se compara, con el mismo aumento, el aspecto de los agregados en las muestras:

- 1) caolinita natural activada a 600°C/2h
- 2) caolinita natural activada a 750°C/2h
- 3) mezcla de caolinita natural con 1% de ZnO a 600°C/2h
- 4) mezcla de caolinita natural con 1% de ZnO a 750°C/2h.

Como se puede observar, en la caolinita natural activada a 600°C/2h los agregados mutan de un aspecto compacto a otro esponjoso y las superficies se escaman ocupando espacios vacíos (Figura 5.17B). Este comportamiento se acentúa al aumentar la temperatura a 750°C (Figura 5.17C). En la mezcla con 1% de ZnO a 600°C/2h se potencia la tendencia de disgregación de los agregados y se identifica al ZnO en los bordes de las laminillas de los filosilicatos (Figura 5.17D). La calcinación a 750°C/2h favorece este comportamiento.

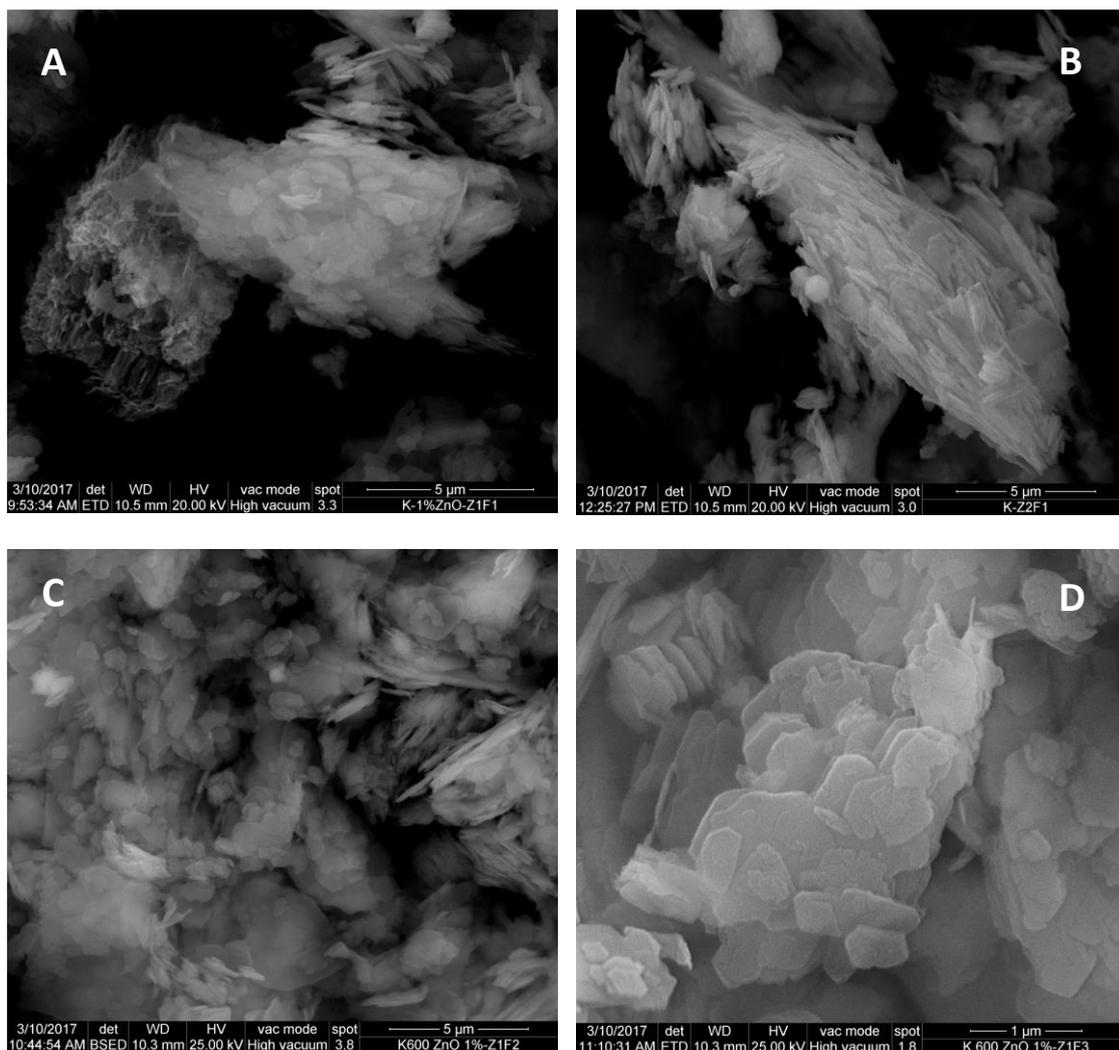


Figura 5.17. Microfotografía de SEM. A) Agregados de caolinita natural calcinada a 600°C/2h. B) Agregados de caolinita natural calcinada a 750°C/2h. C) Agregados de mezcla de caolinita natural activada con 1% ZnO y calcinada a 600°C/2h. D) Detalle de depósitos de Zn en agregados de mezcla de caolinita natural activada con 1% ZnO y calcinada a 750°C/2h.

Por su parte, la observación por microscopía óptica de transmisión (TEM), ofrece en moscovita y caolinita calcinadas a 600°C/2h, superficies llenas de oquedades con defectos y huecos que se desarrollan en profundidad, indicando un fuerte grado de degradación; la metacaolinita muestra el desarrollo de huecos hexagonales profundos correspondientes a la destrucción de las láminas hexagonales deshidroxiladas.

El óxido de cinc (ZnO) para las dos temperaturas analizadas, se almacena en los surcos y oquedades y se observa como recubrimiento tanto de las estructuras como del material disgregado procedente de la destrucción de las mismas (Figura 5.18).

En la Tabla 5.6 se muestran los análisis químicos por EDX de los filosilicatos de la caolinita natural y calcinada a 600°C/2h y 750°C/2h.

Capítulo 5.

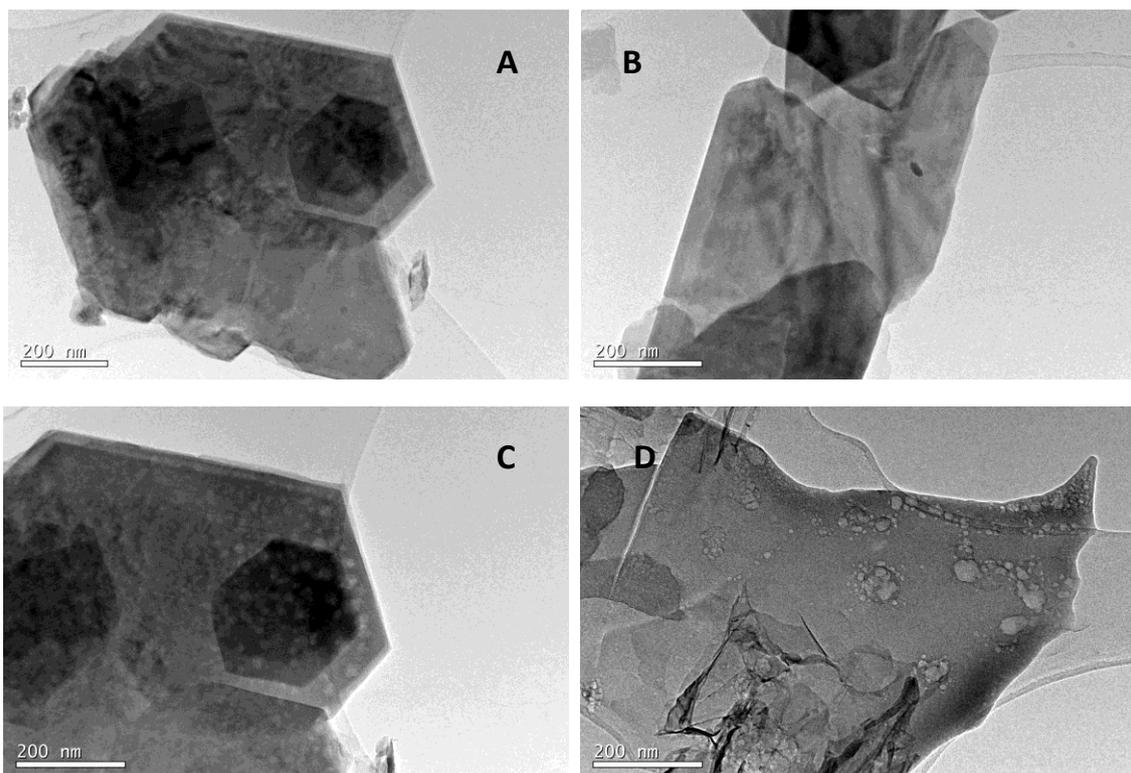


Figura 5.18. TEM de caolinita natural y calcinada. A) Aspecto superficial de caolinita a 600°C; B) Aspecto superficial de mica a 600°C; C) Aspecto superficial de metacaolinita a 750°C; D) Aspecto superficial de mica a 750°C.

La calcinación a 600°C y 750°C hace que se incremente la concentración de aluminio en la composición de caolinita y moscovita; en esta última, se observa, además, la disminución de potasio, hierro y titanio.

Tabla 5.6. Análisis químico por EDX en caolinita natural y mezcla a 600°C y 750°C/2h.

Óxidos (%)	Moscovita natural	Caolinita natural	Moscovita 600°C/2h	Metacaolinita 600°C/2h	Moscovita 750°C/2h	Metacaolinita 750°C/2h
MgO	0,78 ± 0,06	n.d.	0,39 ± 0,12	n.d.	0,51 ± 0,30	n.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,11 ± 1,27	41,86 ± 1,23	39,48 ± 1,25	42,12 ± 2,27	41,50 ± 1,38	45,86 ± 1,57
SiO <sub>2</sub>	49,07 ± 1,38	58,14 ± 2,41	54,02 ± 2,27	57,88 ± 1,95	55,62 ± 1,48	54,14 ± 2,35
K <sub>2</sub> O	11,02 ± 1,11	n.d.	4,62 ± 0,97	n.d.	1,48 ± 0,09	n.d.
TiO <sub>2</sub>	0,45 ± 0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57 ± 0,94	n.d.	1,49 ± 0,77	n.d.	0,89 ± 0,09	n.d.

n.d. = no detectado.

Estas variaciones composicionales indican la alteración estructural producida por el tratamiento térmico en los filosilicatos: Así, el enriquecimiento en aluminio indicaría la posible sustitución de silicio por aluminio en las capas tetraédricas para contrarrestar la pérdida de los grupos hidroxilo en la región interlaminar, y además, en la moscovita la pérdida de los cationes octaédricos, hierro y titanio, y del potasio interlaminar estaría relacionada con la desestabilización de las

capas octaédricas y las uniones interlaminares en la formación de las fases cuasi-estables (Trolard y Bourrie, 2011)

En las Tablas 5.7 y 5.8 se indican los análisis químicos mediante EDX para la mezcla calcinada a 600°C/2h y 750°C/2h respectivamente

Tabla 5.7. Análisis químico por EDX en caolinita+1%ZnO calcinada a 600°C/2h.

Óxidos (%)	Substrato Moscovita 600°C/2h	Depósito de ZnO 600°C/2h	Metacaolinita. Sustrato 600°C/2h	Depósito de ZnO 600°C/2h
<b>MgO</b>	0,41 ± 0.19	0,46 ± 0,21	n.d.	n.d.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,38 ± 1.32	42,28 ± 1,28	41,08 ± 2,09	40,01 ± 2,34
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53,14 ± 2.15	53,04 ± 1,99	56,20 ± 1,67	57,23 ± 2,68
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,67 ± 0.34	1,83 ± 0,21	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	n.d.	1,16 ± 0,07	n.d.	1,29 ± 0,57
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,40 ± 0.64	1,23 ± 0,46	2,72 ± 0,83	1,47 ± 0,42

n.d. no detectado.

Tabla 5.8. Análisis químico por EDX en caolinita + 1%ZnO calcinada a 750°C/2h.

Óxidos (%)	Substrato Moscovita 750°C/2h	Depósito de ZnO 750°C/2h	Metacaolinita. Sustrato 750°C/2h	Depósito de ZnO 750°C/2h
<b>MgO</b>	0,41 ± 0,19	0,52 ± 0,19	n.d.	n.d.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,38 ± 1,32	41,35 ± 1,41	44,53 ± 2,31	42,87 ± 2,57
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53,14 ± 2,15	54,07 ± 2,18	53,59 ± 1,67	54,82 ± 2,45
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,67 ± 0,34	2,25 ± 0,39	n.d.	n.d.
<b>ZnO</b>	n.d.	0,54 ± 0,18	n.d.	0,92 ± 0,19
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,40 ± 0,64	1,27 ± 0,55	1,88 ± 0,69	1,39 ± 0,26

n.d. no detectado.

En las mezclas calcinadas se detectan resultados similares a los observados en la caolinita calcinada, sin embargo, el óxido de cinc (ZnO) ayuda a que se movilicen los cationes que se encuentran desestabilizados en las estructuras a causa del tratamiento térmico, y se deposita indistintamente sobre los sustratos de MK y moscovita

#### 5.2.4. Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

En la Figura 5.19 se muestran los espectros de FTIR correspondientes a la caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO activados a 600°C y 750°C de temperatura durante 2 horas de permanencia en el horno. En general, se pone de manifiesto, que son cualitativamente muy

similares, no detectando modificaciones en los resultados por la presencia de óxido de cinc (ZnO) en las mezclas. En todos ellos se observan las siguientes bandas correspondientes a los minerales constituyentes de la caolinita natural:

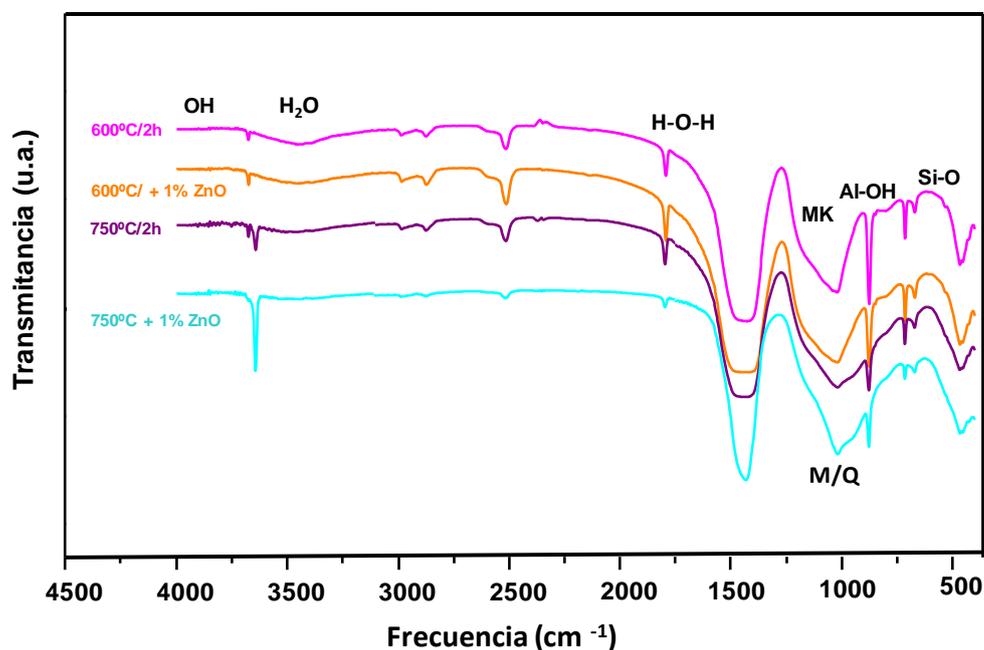


Figura 5.19. Evolución de espectros de FT-IR de la caolinita natural y mezcla (R) en función de las condiciones de activación a 600°C y 750°C durante 2 horas (MK = metacaolinita, Q = cuarzo, M = moscovita).

Bandas de vibración relativas al grupo hidroxilo (OH) estructural que forma parte de las capas internas de los filosilicatos, características de la moscovita a 3676 y 3435  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe destacar, en comparación con los espectros obtenidos en la caolinita natural, la ausencia de las bandas a 3697 y 3622  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones del grupo hidroxilo (OH) de la caolinita corroborando, así, la ausencia de la misma por transformación total en metacaolinita. Aproximadamente a (3434  $\text{cm}^{-1}$ ) aparecen las bandas del agua molecular y estructural de la moscovita

La banda ancha centrada en 3400  $\text{cm}^{-1}$  está asociada principalmente a grupos hidroxilos (OH), englobando las vibraciones de enlaces O-H de compuestos hidratados y las vibraciones de los grupos OH estructurales, así, a medida que se aumenta la temperatura de activación, esta banda es menos intensa debida a la ruptura de enlaces O-H en las transformaciones que tienen lugar (Figura 5.19). Existe una segunda banda aproximadamente a 1637  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de deformación de enlace H-O-H del agua estructural y molecular.

A su vez, se distinguen las bandas referentes a las vibraciones de los enlaces Si-O tetraédricos de la metacaolinita (1150 y 1080  $\text{cm}^{-1}$ ), de la moscovita (1050 y 1018  $\text{cm}^{-1}$ ) y del cuarzo (1172, 1150 y 1084  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, se aprecia a 467  $\text{cm}^{-1}$  las respuestas de flexión de los grupos Si-O-Si relativas a los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  correspondientes a metacaolinita además de la moscovita y del cuarzo (Richard y col., 1973; Van der Marel y col., 1976).

Las bandas concernientes a las vibraciones de enlace (Al-OH) y (Al-O) en coordinación octaédrica de la moscovita aparecen a  $914\text{ cm}^{-1}$  y  $538\text{ cm}^{-1}$ .

El doblete de frecuencias a  $3696$  y  $3621\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la deshidroxilación de la caolinita ha desaparecido en las dos condiciones de activación térmica (Figura 5.19) indicando que el proceso de deshidroxilación de la caolinita ha sido completo. La transformación total de la caolinita en metacaolinita se corrobora, además, por la disminución de las bandas de vibración Al-OH a  $913\text{ cm}^{-1}$  y Al-O a  $536\text{ cm}^{-1}$  que aunque son propias de la caolinita están solapadas con las bandas coincidentes de la moscovita.

Las bandas correspondientes a la metacaolinita, que se solapan con las bandas correspondientes a moscovita a ( $1150, 1080, 798, 467\text{ cm}^{-1}$ ) están presentes en todos los espectros de IR a  $600^\circ\text{C}$ , hecho que confirma la transformación de toda la caolinita en metacaolinita; sin embargo, a  $750^\circ\text{C}$  se observa disminución en sus intensidades (Figura 5.19), hecho que confirma la destrucción total de la metacaolinita, que se transforma en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permaneciendo la estructura de la moscovita. La banda en torno a  $800\text{ cm}^{-1}$  se refiere a las vibraciones Al-O del  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica de la moscovita, del cuarzo y de la metacaolinita. Dado que por difractograma el porcentaje de cuarzo y de moscovita no varían en estas temperaturas, se puede suponer que el aumento en intensidad y agudeza de esta banda a  $600^\circ\text{C}$  es debido sólo a la metacaolinita. Las bandas que corresponden a  $1080$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  se asignan a sílice amorfa de la propia metacaolinita. Éstas, son exclusivas de la misma, y apreciablemente más intensas al aumentar la temperatura de activación de la caolinita natural y mezclas de  $600^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$  indicando a  $750^\circ\text{C}$  la transformación de metacaolinita en óxidos libres de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rocha y col., 1990; Kakali y col., 2001; Bich y col., 2009).

#### 5.2.5. Caracterización por espectroscopía RAMAN.

Previo a la caracterización por espectroscopía RAMAN de las mezclas calcinadas, y dado que las bandas características del óxido de cinc (ZnO) aparecen en la zona de baja frecuencia del espectro se realizó el registro RAMAN del ZnO inicial y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ , utilizando el láser de  $633\text{ nm}$ , para determinar las posibles modificaciones del activador químico con el tratamiento térmico (Figura 5.20).

La Figura 5.20 recoge, superpuestos, todos los registros del ZnO, inicial y calcinados a  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ . Todos los registros presentan las mismas señales a  $437\text{ cm}^{-1}$  (muy fuerte);  $408\text{ cm}^{-1}$  (fuerte);  $381\text{ cm}^{-1}$  (pequeña);  $331\text{ cm}^{-1}$  (mediana) y  $203\text{ cm}^{-1}$  (débil), no observándose modificaciones en los espectros Raman correspondientes al óxido de cinc (ZnO) por efecto del calentamiento.

En la Figura 5.21 se muestran los espectros Raman correspondientes a la caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO, activados a  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  de temperatura durante 2 horas de permanencia en el horno.

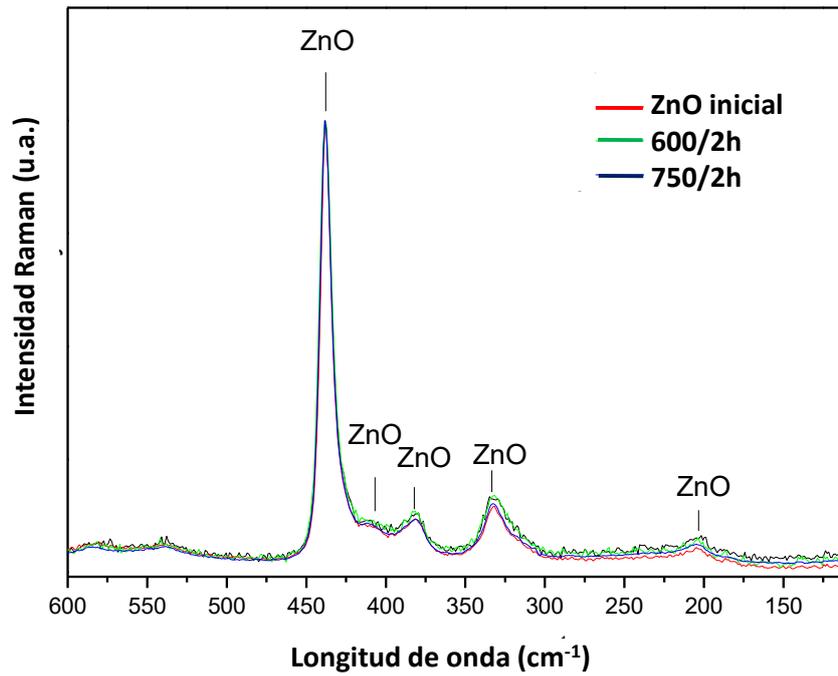


Figura 5.20. Micro-Raman del ZnO inicial y calcinado a 600° y 750°C (laser 633 nm).

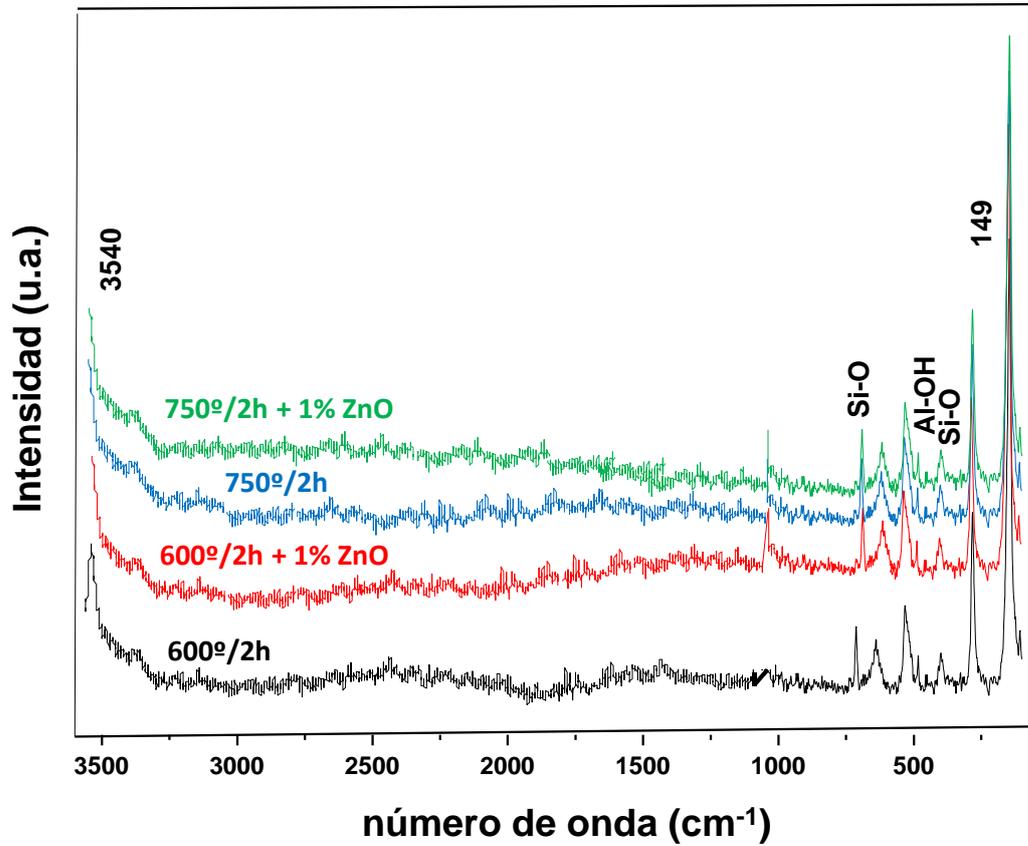


Figura 5.21. Espectro Raman de la caolinita activada térmica y químicamente.

Los valores de las bandas de vibración del grupo OH en la región de 3600 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  son semejantes a los obtenidos por FT-IR que corresponden a moscovita. En este tipo de espectro se mejora la zona de baja frecuencia donde se definen mejor las bandas de tensión correspondientes al enlace Al-O octaédrico (481 a 393  $\text{cm}^{-1}$ ) en metacaolinita y moscovita y las vibraciones Al-O del  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica de la moscovita (800  $\text{cm}^{-1}$ ), así como las tensiones Si-O tetraédrico (711 a 283  $\text{cm}^{-1}$ ) de moscovita y metacaolinita. La disminución a 750°C en las intensidades de las bandas correspondientes a moscovita y metacaolinita confirma el proceso de transformación de este último material en óxidos libres de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.2.6. Caracterización por resonancia magnético nuclear en sólidos (RMN/MAS).

Los espectros NMR-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO activados a 600°C y 750°C de temperatura durante 2 horas de permanencia en el horno se muestran en la Figura 5.22.

En todos los casos aparecen las señales de Al tetraédrico (54,9 ppm), y octaédrico (6,4 ppm) relativas a las coordinación tetraédrica y octaédrica del aluminio en los filosilicatos 1:1 y 2:1 aunque ligeramente desplazadas debido a las alteraciones producidas por los tratamientos térmicos. Así, la señal de Al octaédrico aparece a de 6,4 ppm indica que la sustitución de silicio por aluminio en capas tetraédricas aumenta en número (Love y col., 2007). La desestabilización de la capa octaédrica producida por la pérdida de iones hierro, titanio y grupos hidroxilo, como consecuencia del tratamiento térmico, origina también la presencia de Al en coordinación (V); el aluminio en coordinación pentaédrica Al (V) de las capas octaédricas se detecta, en todos los espectros, por la señal que aparece a (25/45 ppm) junto con una pequeña resonancia a 58 ppm atribuida debida a uniones  $\text{Q}^3$  en las posiciones puente entre la capa octaédrica y la región interlaminaar (Richardson y col. 2010).

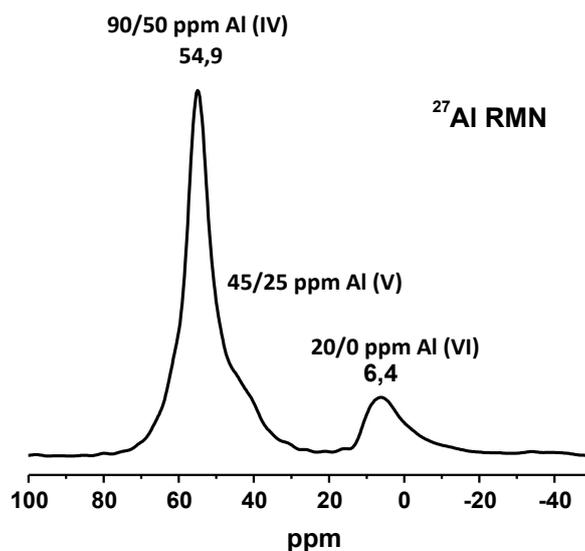


Figura 5.22. Desplazamientos químicos de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  de la caolinita natural y mezcla calcinada a 600°C y 750°C.

## Capítulo 5.

Andersen y col. (2006) indican que la señal a la frecuencia baja de (35 ppm) es debida a fases de oxihidróxidos de aluminio amorfos o con un grado de cristalinidad muy bajo.

En el caso del  $^{29}\text{Si}$  RMN (Figura 5.23) se observan dos señales en el intervalo desde -82,0 ppm a -100,4 ppm, correspondiente a resonancias de unidades  $\text{Q}^3$  indicativas de filosilicatos y  $\text{Q}^4$  relativas a tectosilicatos (Skibsted y col., 1990), una muy intensa con máximo a -90 ppm y otra de menos potente, con máximo a -94 ppm. Los resultados de RMN-MAS para el  $^{29}\text{Si}$  indican que los tratamientos térmicos no modifican la coordinación del silicio que se encuentra en coordinación tetraédrica en todas las muestras caracterizadas.

Sanz y col. (1988) investigaron la descomposición térmica de caolinitas con espectroscopía RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ . Sus resultados confirmaron que la deshidroxilación total de la caolinita se produce a 750°C, dando lugar a la formación de aluminio tetra, penta y octaédricamente coordinado. La rotura parcial de la capa tetraédrica tiene lugar a 850°C y la segregación de sílice amorfa ocurre a 950°C.

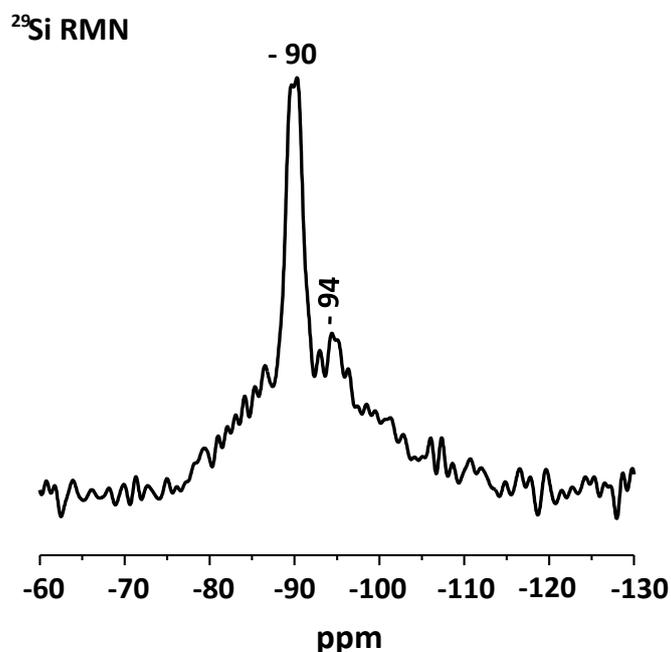


Figura 5.23. Desplazamientos químicos de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  de la caolinita natural y mezcla calcinada a 600°C y 750°C.

### 5.2.7. Caracterización por análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD Y TG/DTG.

Los resultados del análisis térmico diferencial correspondiente a la caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO, activados a 600°C y 750°C de temperatura durante 2 horas de permanencia en el horno, se muestran en la Figura 5.24.

Se aprecia un pico endotérmico, en torno a 925°C, indicativo del proceso de deshidroxilación de la moscovita y su transformación en enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ). Próximo a 950°C se insinúa un pico exotérmico debido a la transformación de la metacaolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) en espinela

( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) y pseudomullita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Estas tres fases (enstatita, espinela y pseudomullita) se forman “in situ” al someter la caolinita natural a temperaturas elevadas en el análisis térmico. El pico exotérmico a  $980^\circ\text{C}$  se atribuye a la transformación de aluminio pentacoordinado Al (V) a la coordinación más estable de aluminio octaédrico Al (VI) (Lambert y col., 1989; Rocha y col., 1990; Massiot y col., 1995; MacKenzie y col., 1996). Se puede resumir que la deshidroxilación y reestructuración de la moscovita ofrece picos endotérmicos que comienzan a  $800^\circ\text{C}/900^\circ\text{C}$ , hasta llegar a  $1100^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se produce la desintegración de la moscovita y la formación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

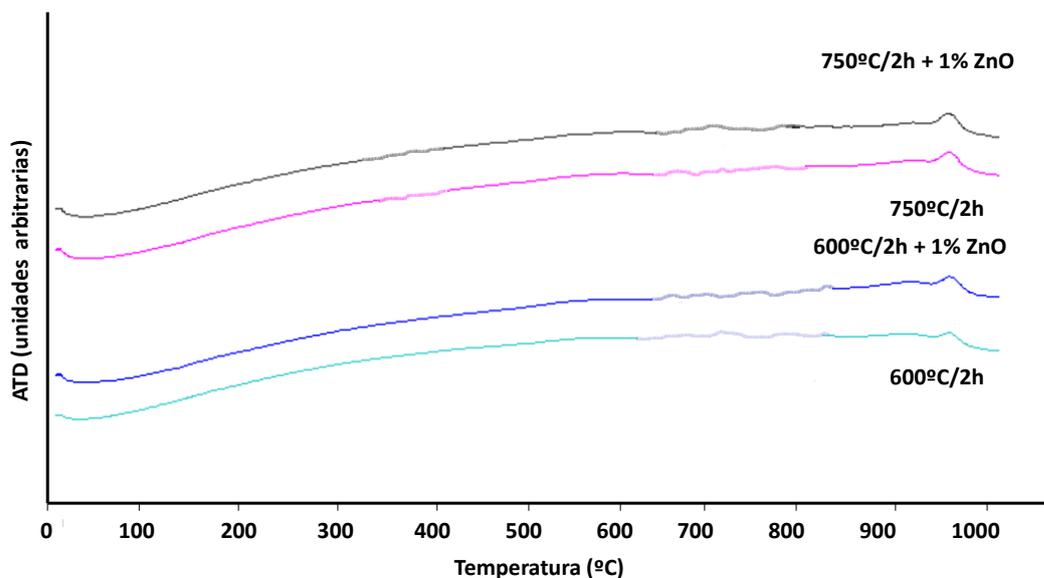


Figura 5.24. Análisis térmico diferencial de la caolinita natural y mezcla sometidas a tratamiento térmico a las temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

A su vez, en la bibliografía se encuentran estudios de calcinación de geles monofásicos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a temperaturas desde  $800^\circ\text{C}$  a  $1400^\circ\text{C}$ , originándose en estas calcinaciones fases tipo espinela y fases tipo mullita, que se distribuyen en forma de núcleos de espinela recubiertos de mullita. La mullita formada tiene inicialmente, a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , contenidos bajos de silicio que se va incorporando progresivamente a la estructura a medida que aumenta la temperatura (Gerandin y col., 1994; González-Carreño y col., 2007). Estos estudios confirman que, las especies resultantes de la descomposición térmica de caolinita son núcleos de espinela que se recubren de mullita debido a la progresiva incorporación de sílice segregada.

### 5.2.8. Caracterización de la superficie específica BET.

En la Figura 5.25 se representa la evolución del área superficial en función de las condiciones de activación de la caolinita natural y mezcla con 1% de ZnO.

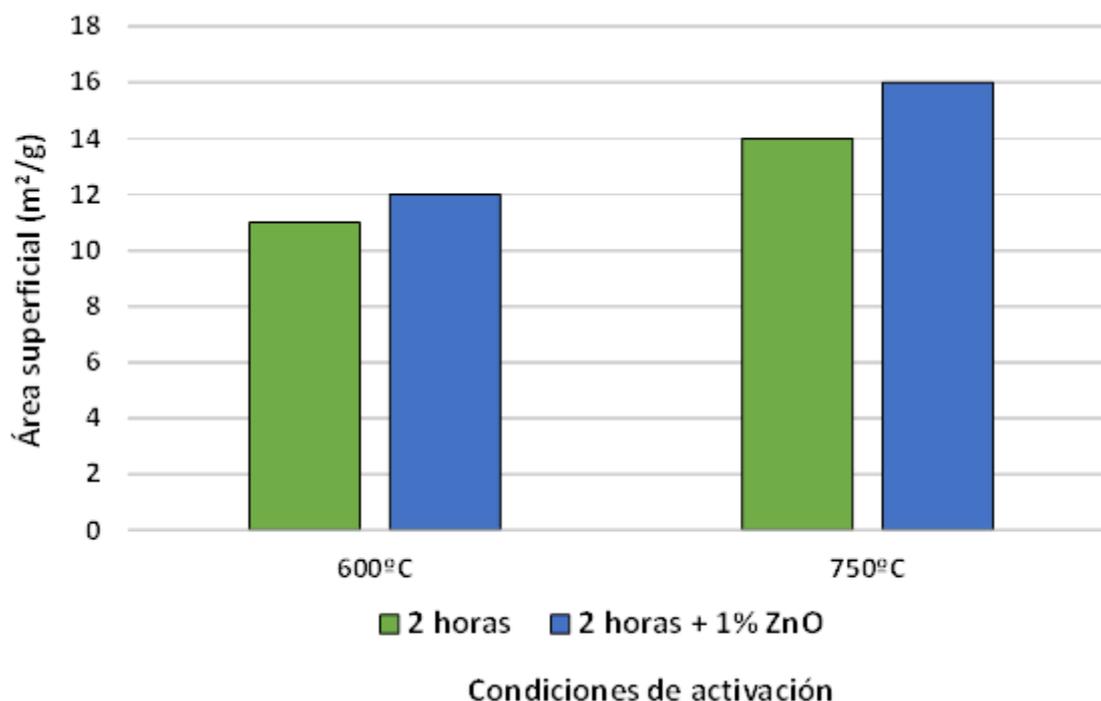


Figura 5.25. Superficie específica BET de la caolinita natural y mezcla activadas térmicamente a 600°C y 750°C durante 2 horas.

Los valores obtenidos se encuentran comprendidos entre 11 y 16 m<sup>2</sup>/g, todos ellos superiores al valor de un cemento Portland ordinario cuyos parámetros están comprendidos entre 0,30 y 0,35 m<sup>2</sup>/g (Taylor, 1997). Las muestras activadas a 600°C/2horas experimentan un aumento del área superficial. Éste hecho está estrechamente relacionado con la morfología que presentan los agregados a esa temperatura, donde se observa un proceso acusado de desagregación estructural originando un aumento de la porosidad y de la superficie reactiva. Este comportamiento es más acusado al aumentar la temperatura de calcinación a 750°C/2h (Figura 5.25).

La presencia de óxido de cinc (ZnO) incrementa la tendencia a la desagregación de los materiales que, además, se ve favorecida por la temperatura, hecho que se ha comprobado mediante microscopía electrónica de barrido. Este comportamiento explica el aumento del área superficial en las mezclas activadas térmicamente (Figura 5.25).

### 5.3. Estudio de la actividad puzolánica en los sistemas caolinita natural y mezcla activadas/cal.

Las puzolanas se definen como materiales de composición química silíceo-aluminosa o combinación de ambas, que por sí mismas no poseen propiedades hidráulicas, pero que, a ciertas temperaturas, se combinan con el hidróxido de calcio disuelto en medio acuoso básico para formar compuestos insolubles hidratados de silicato de calcio y aluminato de calcio con propiedades cementantes, cuya composición y características químicas y físicas, son semejantes a las que proporciona el cemento Portland después de su hidratación (Hewlett, 2006).

La metacaolinita, obtenida por activación térmica de caolinita natural, es un producto químicamente reactivo con el hidróxido de calcio (portlandita) en disolución acuosa básica. Esta reacción se denomina reacción puzolánica y los productos sólidos que se forman son de naturaleza amorfa (silicatos cálcicos hidratados CSH y silicoaluminatos cálcicos hidratados CSAH), y de naturaleza cristalina incluyendo aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$ ,  $C_4ACH_{12}$ ,  $C_3AH_6$ ) y sílico-aluminatos cálcicos hidratados (stratlingita, compuestos tipo LDH filossilicato/carbonato o hidrogranate)

### 5.3.1. Actividad puzolánica. Caracterización de la fase líquida.

La Figura 5.26 recoge la evolución de los contenidos de cal fijada en los sistemas puzolana/cal, actuales de caolinita natural y mezcla de caolinita natural con 1% de óxido de cinc activadas térmicamente ( $600^{\circ}C/2h$  y  $750^{\circ}C/2h$ ) para los diferentes tiempos de reacción fijados, tales como 1, 7, 28, 90 y 360 días.

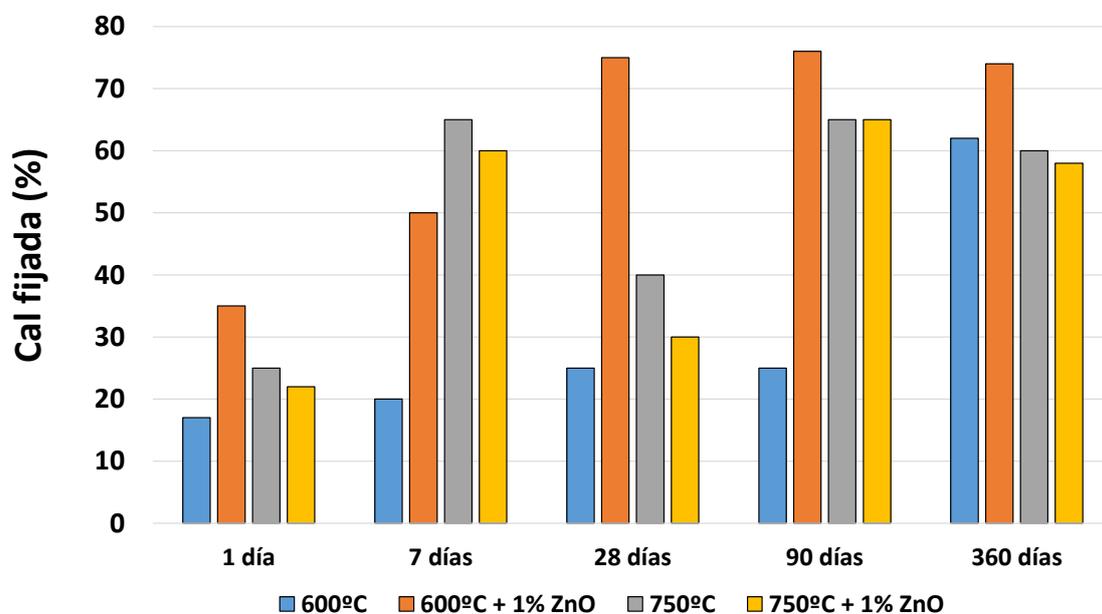


Figura 5.26. Evolución de la cal fijada (%) al cambiar las condiciones de activación.

Los valores de cal fijada para las diferentes muestras calcinadas a  $600^{\circ}C/2h$  y a  $750^{\circ}C/2h$  presentan alta actividad puzolánica a todos los tiempos de reacción, siendo mayor en las últimas condiciones. Estos datos se corresponden con un crecimiento logarítmico hasta los 90 días, tiempo en el que, prácticamente, se logra ver su valor máximo y éste es equiparable para todas las condiciones de activación y en los tiempos posteriores.

Claramente se observa que la adición de ZnO antes del proceso de activación térmica produce un aumento de la reactividad de MK con el hidróxido cálcico de la disolución saturada de cal. Este incremento de la reactividad se detecta a todas las edades establecidas, principalmente,

## Capítulo 5.

durante los 7 primeros días de reacción puzolánica. La mayor reactividad se puede explicar por la desagregación en los constituyentes microgranulares con la adición del activador químico.

En las condiciones de activación más extremas, 750°C/2h, se detecta una ligera bajada de la actividad puzolánica a 360 días de reacción. Este hecho se puede relacionar con una posible disminución de la superficie reactiva de MK producida por la desagregación total de su estructura que conlleva la aparición de óxidos libres de sílice y alúmina reactivos que al año de reacción forman fases sólidas tipo óxidos dobles de sílice y alúmina, junto con los productos de la reacción puzolánica (Vigil y col., 2007; García y col., 2008; Frías y col., 2010).

### **5.3.2. Actividad puzolánica. Caracterización de la fase sólida.**

En la actividad puzolánica la caracterización de los residuos sólidos, la evolución de las fases hidratadas y su estabilidad es fundamental para evaluar la cinética de reacción puzolánica. Dichas fases hidratadas influirán, directamente, en las prestaciones de las nuevas matrices en base de cemento Portland.

#### **5.3.2.1. Caracterización por difracción de rayos X (DRX).**

Los resultados de DRX correspondientes al estudio de la cinética de reacción en los sistemas puzolana/cal, siendo la caolinita natural y la mezcla con 1% de ZnO calcinadas a 600°C y 750°C durante 2 horas, la puzolana activa, después de 1, 7, 28, 90 y 360 días de reacción con disolución saturada de cal, se presentan y discuten en el presente apartado.

La reacción puzolánica entre MK y el hidróxido de calcio en medio acuoso produce materiales cementantes de naturaleza amorfa, o con un grado de cristalinidad no detectable mediante DRX, denominados geles de silicatos cálcicos hidratados (CSH) y geles de silicoaluminatos cálcicos hidratados (CSAH), junto con materiales cristalinos, cuya naturaleza viene condicionada por la relación metacaolinita/hidróxido de calcio (MK/CH), la temperatura de la reacción y el pH del sistema (Khatib y col., 1996; Wild y col., 1998).

Los materiales cristalinos formados en la reacción puzolánica se identifican en los espectros de difracción como las siguientes fases hidratadas: stratlingita ( $C_2ASH_8$ ) que se identifica por las reflexiones características a 12,61Å, 6,28Å, 4,15Å, 2,87Å coincidentes con la ficha 969005059; compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), a 7,60Å, 7,41Å y 3,78Å de la ficha 962007668 ambas pertenecientes a la base de datos de la COD (Santos Silva y col., 2014); moscovita, cuyas reflexiones se encuentran ligeramente desplazadas a 9,97Å y a 3,34Å, con respecto a las identificadas en la caolinita natural de 10,01Å, 5,03Å, 4,48Å y 3,35Å. Estas variaciones sugieren que la reacción puzolánica genera la reestructuración de la moscovita  $2M_1$  hacia una moscovita  $3T$  con espaciados característicos a 9,97Å y 3,34Å (ficha COD 969005492). Además, se detecta la formación de calcita por la presencia de sus reflexiones características a 3,86Å, 3,03Å, 2,49Å, 2,28Å, 2,09Å, 1,91Å y 1,87Å (ficha COD 9670220270) y se mantienen las reflexiones del cuarzo a 4,26Å; 3,34Å y 1,81Å, existente en el material originario.

La moscovita 3T aparece al inicio de la reacción vinculada con la calcinación que desestabiliza las capas octaédricas de la moscovita  $2M_1$  detectándose la presencia de aluminio pentacoordinado Al (V). Las capas desestabilizadas pueden reaccionar con la disolución saturada de hidróxido de calcio, resultando una moscovita más ordenada tipo 3T con pequeñas cantidades de Ca en la región interlaminar. La composición de la moscovita 3T, es casi idéntica a la de la moscovita  $2M_1$ , sin embargo, ambas tienen diferencias estructurales importantes, además de la secuencia en la superposición de capas definida por el politipo 3T.

La estructura 3T difiere de la estructura  $2M_1$  en que los cationes situados en posiciones tetraédricas y octaédricas están ordenados: Las posiciones tetraédricas T(1) alojan sólo Si y las posiciones tetraédricas T(2), por todo el aluminio tetraédrico y por el silicio restante; análogamente, en las posiciones octaédricas (M1) se sitúa aluminio y posibles sustituciones de hierro y magnesio, mientras que las posiciones (M2) contienen aluminio y la tercera posición octaédrica, siempre permanece vacía (Figura 5.27).

Este tipo de orden en la moscovita 3T implica una simetría más baja. Según Brindley y Brown (1980) la relación entre las dos formas de moscovita  $2M_1$  y 3T radica en que las dos capas tetraédricas dentro de una lámina, se relacionan mediante un centro de simetría en la estructura  $2M_1$  y mediante un eje binario lateral, en la estructura 3T.

Los resultados de DRX correspondientes al sistema caolinita calcinada a 600°C/2h, en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días se muestran en la Figura 5.28, donde se aprecian las reflexiones características de las fases hidratadas cristalinas formadas en la reacción puzolánica (stratlingita, compuestos tipo LDH, moscovita 3T y calcita).

La cuantificación Rietveld de los espectros de difracción correspondientes al sistema caolinita calcinada/cal se presenta en la Tabla 5.9 y en la Figura 5.29.

Tabla 5.9. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 600°C/2 horas.

DSC (días)	$R_B$	$\chi^2$	Calcita (%)	LDH (%)	Moscovita 3T (%)	Cuarzo (%)	Stratlingita (%)	Material amorfo (%)
1	8,25	6,4	12	8	39	9	n.d.	32
7	6,47	4,9	10	5	22	8	28	27
28	6,12	3,5	21	4	19	7	30	19
90	6,31	4,2	20	4	17	5	34	20
360	7,24	5,6	18	4	16	3	35	24

$R_B$  y  $\chi^2$ : factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

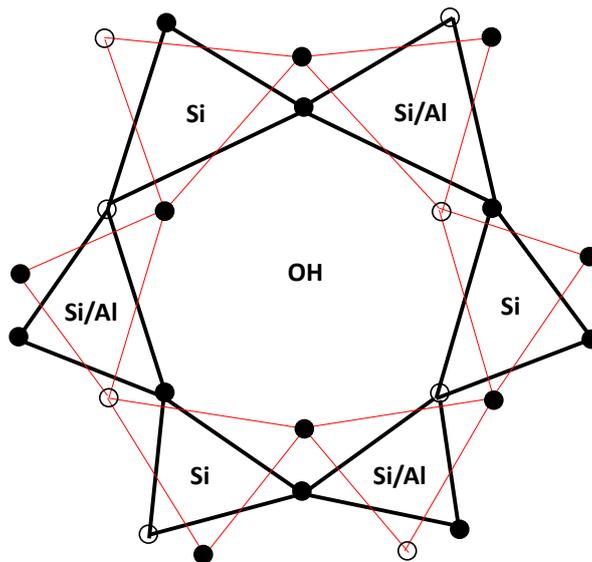
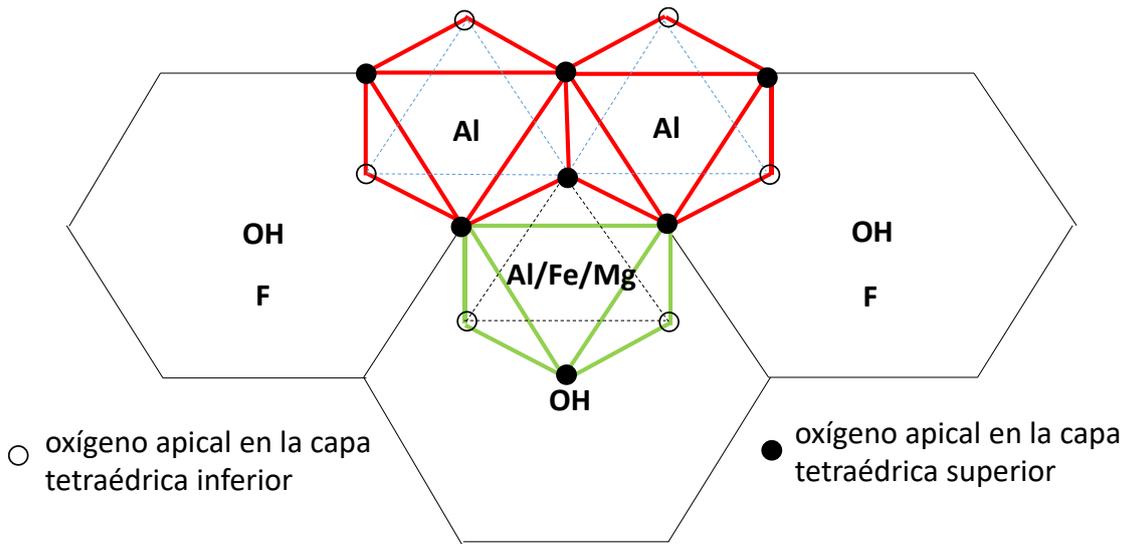


Figura 5.27. Arriba) Capa octaédrica idealizada que forma parte de una lámina 2:1 de mica dioctaédrica. Abajo) distribución en la región interlamina. Modificado de Bailey (1984).

Después de 1 día de reacción con disolución saturada de cal se observa la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y la reestructuración de moscovita  $2M_1$  a moscovita  $3T$ , así como la formación de calcita en todas las edades de reacción. El contenido en material amorfo es máximo a 1 día, disminuyendo al aumentar el tiempo de reacción.

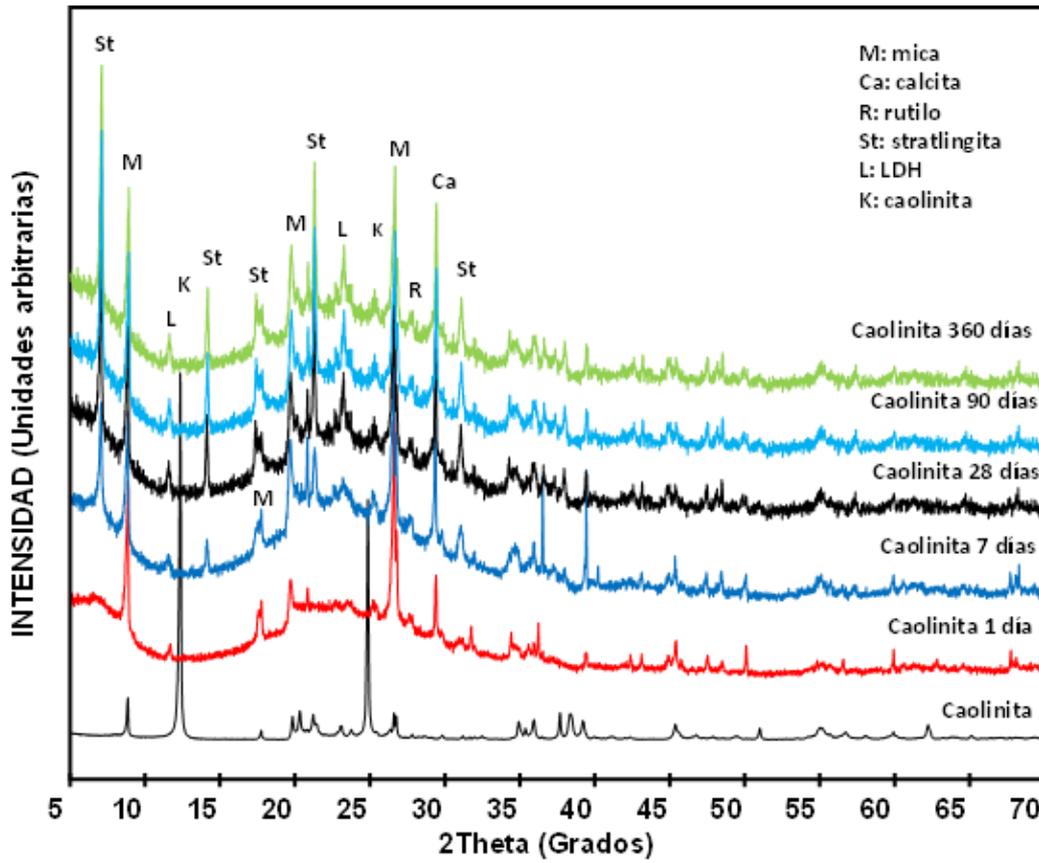


Figura 5.28. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita calcinada a 600°C/2h.

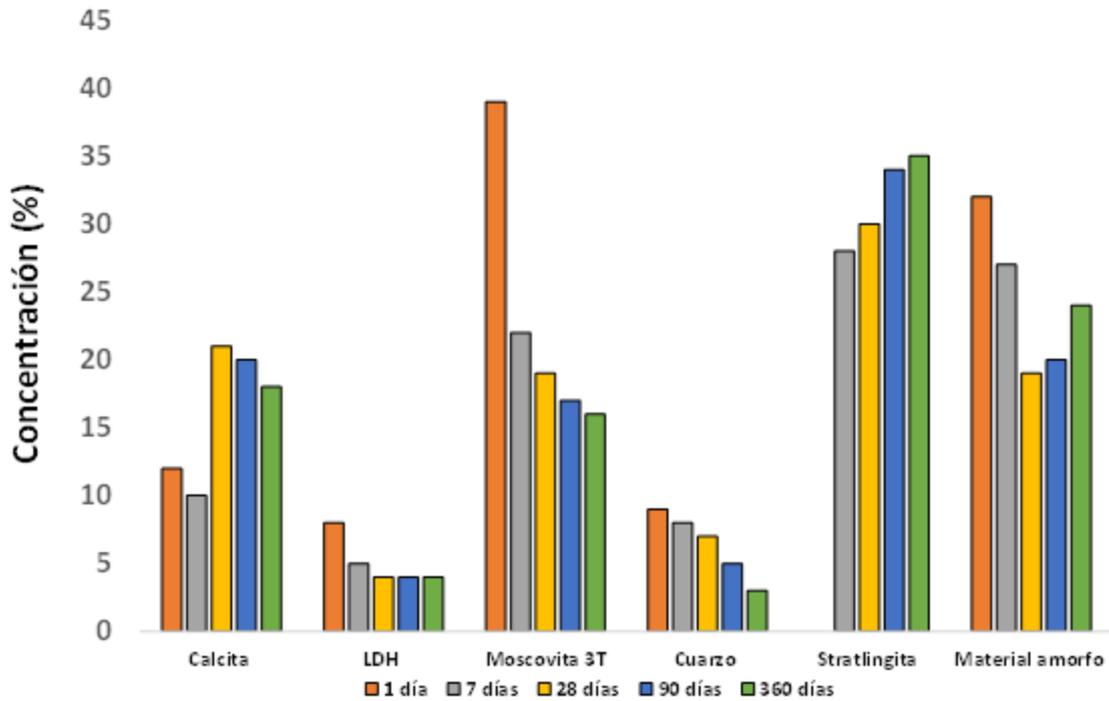


Figura 5.29. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH)<sub>2</sub> a 600°C/2 horas.

## Capítulo 5.

A partir de 7 días y para los tiempos más largos, 28, 90 y 360 días de reacción, se forma stratlingita,  $C_2ASH_8$ , como fase predominante de la reacción puzolánica, a la vez que se mantienen las fases previas, moscovita 3T, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) cuya concentración baja al aumentar el tiempo de reacción (Figura 5.29 y Tabla 5.9).

La ausencia de stratlingita a 1 día y su formación a partir de 7 días de reacción se debe a que el pH de la disolución es el factor regulador; para valores de  $pH > 10$  la especie estable de iones aluminio en disolución es  $Al(OH)_4^-$  estos iones reaccionan con  $Ca^{2+}$  en la disolución para formar la fase metaestable de aluminato  $C_3AH_6$ .

El hidróxido de calcio (CH) proporciona los iones  $Ca^{2+}$  que forman parte de las estructuras de los productos sólidos de la reacción puzolánica. La retirada de estos iones de la disolución origina un aumento progresivo del pH, hecho que facilita la disolución del silicio tetraédrico estructural para formar la especie estable de iones silicio en disolución  $SiO_4^{4-}$ , estos iones reaccionan con el  $C_3AH_6$  permitiendo la aparición de stratlingita,  $C_2ASH_8$ , cuando el contenido de MK es alto (Sabir y col., 2001).

Los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) se forman a edades cortas y su disminución a edades largas sugieren que estas estructuras aparecen al principio como fase metaestable que evoluciona hacia la cristalización de stratlingita como fase estable a medida que aumenta el tiempo de reacción (Vigil y col., 2007; Frías y col., 2012; Sánchez y col., 2019).

La formación de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) se debe a que la calcinación de la caolinita natural genera capas tetraédricas y octaédricas 1:1 cargadas positivamente, como consecuencia de la pérdida de los grupos  $(OH)^-$  de la región interlaminar. Estas capas deshidroxiladas pueden reaccionar en medio acuoso, formando una superposición de capas tetraédrica y octaédrica (1:1) que neutralizan el exceso de carga positiva en la región interlaminar a través de grupos carbonato existentes en la disolución, para desarrollar estructuras tipo LDH (filosilicato/carbonato) descritas en el capítulo de Introducción.

El transcurso del tiempo de reacción permite el cambio de la estructura 1:1 (tetraédrica-octaédrica) de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) a la de una doble capa tetraédrica y una octaédrica, correspondiente a la estructura de stratlingita descrita en la Introducción de esta Tesis Doctoral. Este hecho podría explicar el crecimiento progresivo de la concentración de stratlingita al aumentar el tiempo de reacción hasta 90 días, indicando que la formación de este compuesto queda estabilizada a esa edad (Figura 5.30).

El tratamiento térmico a  $750^{\circ}C/2$  horas del sistema caolinita natural/cal ofrece los resultados de difracción y cuantificación mostrados en la Figura 5.31, Figura 5.32 y en la Tabla 5.10

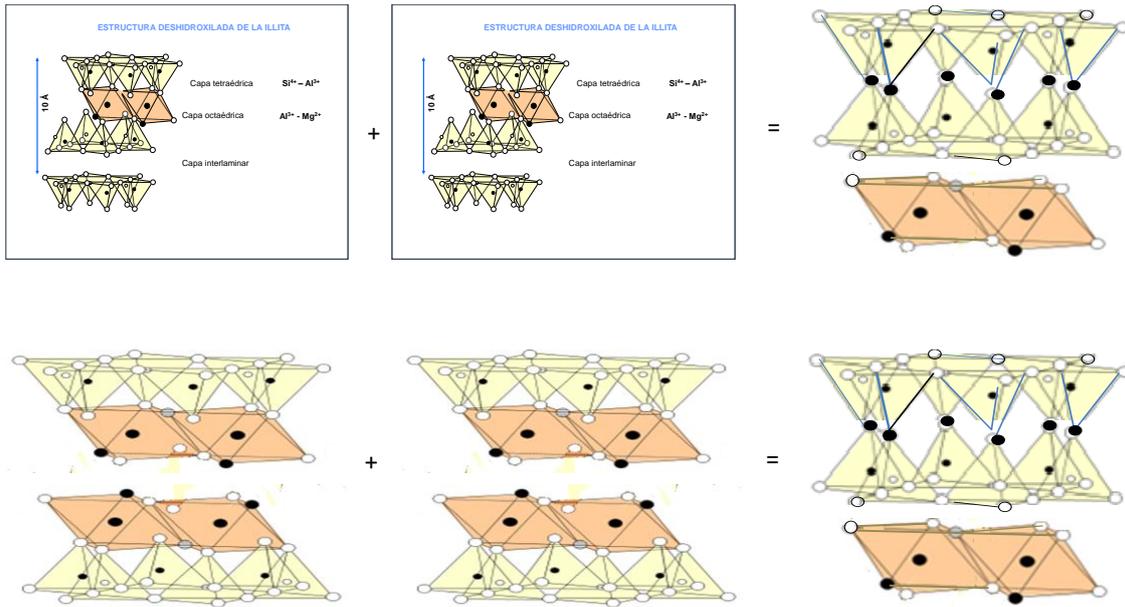


Figura 5.30. Estructura de la stratlingita por agrupación de capas de moscovita (arriba) o de LDH (filosilicato/carbonato) (abajo).

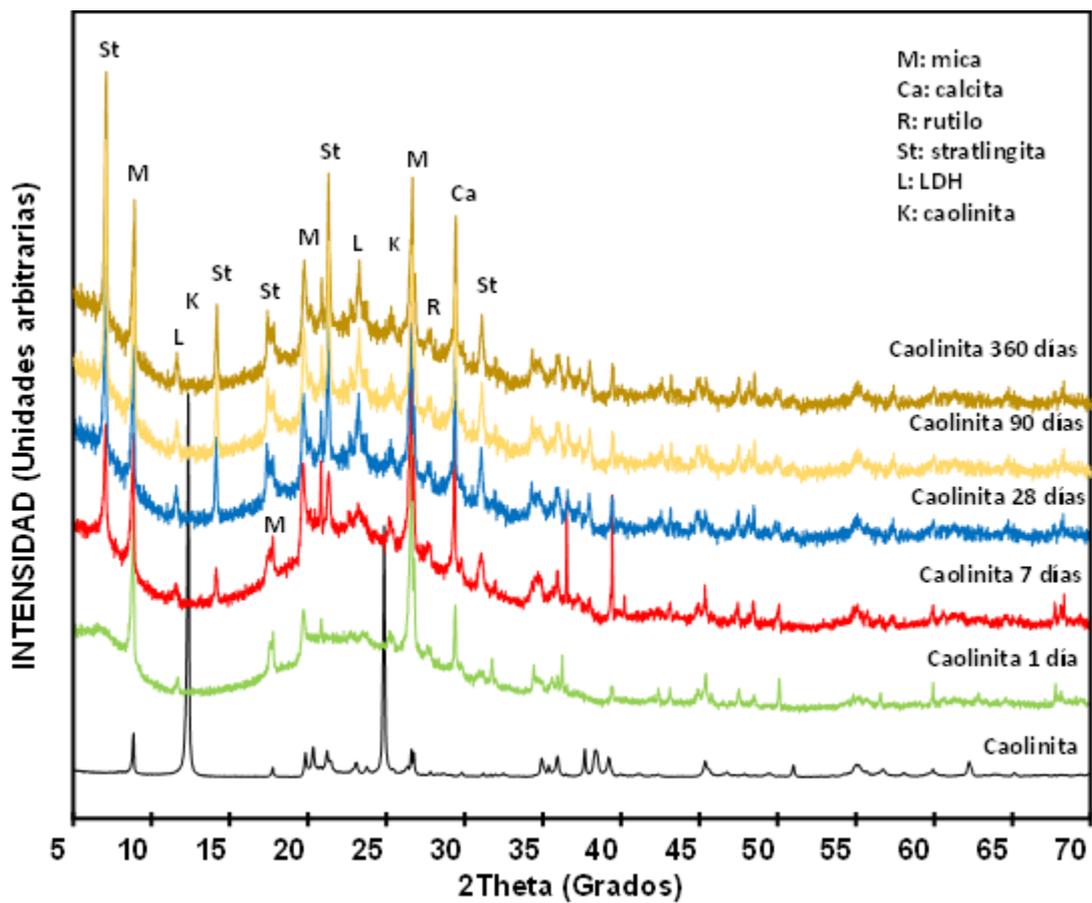


Figura 5.31. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita calcinada a 750°C/2h.

Tabla 5.10. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/ Ca(OH)<sub>2</sub> a 750°C/2 horas.

DSC (días)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>	Calcita (%)	LDH (%)	Moscovita 3T (%)	Cuarzo (%)	Stratlingita (%)	Material amorfo (%)
1	8,62	5.7	22	18	29	7	n.d.	24
7	7,35	6,2	18	15	25	4	31	7
28	6,47	5,9	12	13	21	n.d	33	21
90	8,25	5,8	10	8	15	n.d	34	33
360	5,98	6,3	9	6	11	n.d	36	38

R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>: factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

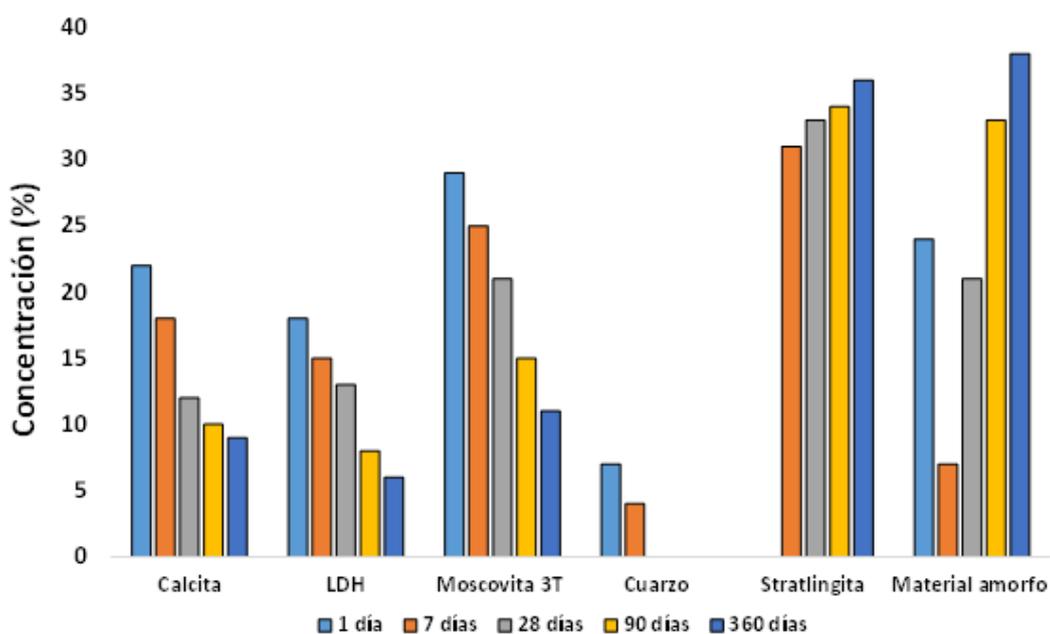


Figura 5.32. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH)<sub>2</sub> a 750°C/2 horas.

La calcinación a 750°C aumenta los contenidos de MK reactiva que potencia la formación y evolución de los productos de la reacción. Cabe destacar, en estas condiciones el contenido en fases amorfas que aumenta a edades largas (28, 90 y 360 días) de reacción (Figura 5.32 y Tabla 5.10).

La moscovita 3T aparece al inicio de la reacción y su disminución a edades largas sugiere que primero se transforma la moscovita 2M<sub>1</sub> a moscovita 3T y a edades sucesivas la moscovita 3T pasa a ser, junto con el cuarzo, existente en el material inicial, las fases cristalinas reactivas que

participan en la reacción puzolánica, por esa razón sus proporciones bajan al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, indicando que en esas condiciones de activación se favorece la reacción puzolánica. La calcita se forma a todas las edades de reacción como consecuencia de la progresiva hidratación del hidróxido de calcio resultante por parte de la humedad ambiental.

Por otra parte, la adición del activador químico ZnO al sistema caolinita calcinada a 600°C/2h en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días muestra los resultados que se expone a continuación.

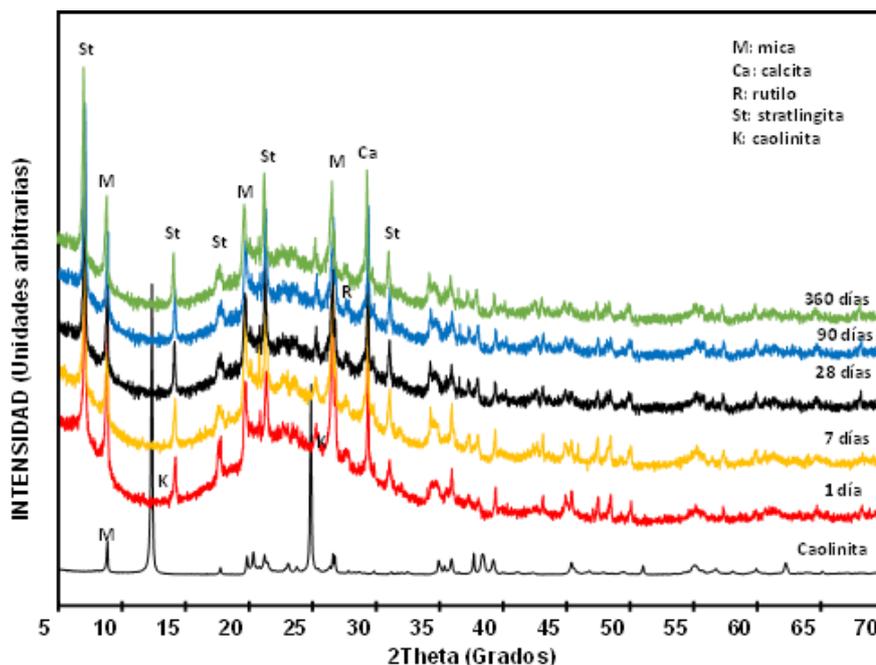


Figura 5.33. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita + 1% de ZnO calcinada a 600°C/2h.

Cuando la caolinita natural se mezcla con 1% de ZnO (Figura 5.34 y Tabla 5.11) se inhibe la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

Tabla 5.11. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita +1% ZnO/Ca(OH)<sub>2</sub> a 600°C/2 horas.

DSC (días)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>	Calcita (%)	Moscovita 3T (%)	Cuarzo (%)	Stratlingita (%)	Material amorfo (%)
1	8,56	6,1	12	32	7	21	28
7	7,23	4,3	20	17	7	33	23
28	7,19	3,9	16	20	7	35	22
90	6,98	4,2	18	18	5	37	22
360	6,25	5,7	22	17	4	39	18

R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>: factores de acuerdo.

Capítulo 5.

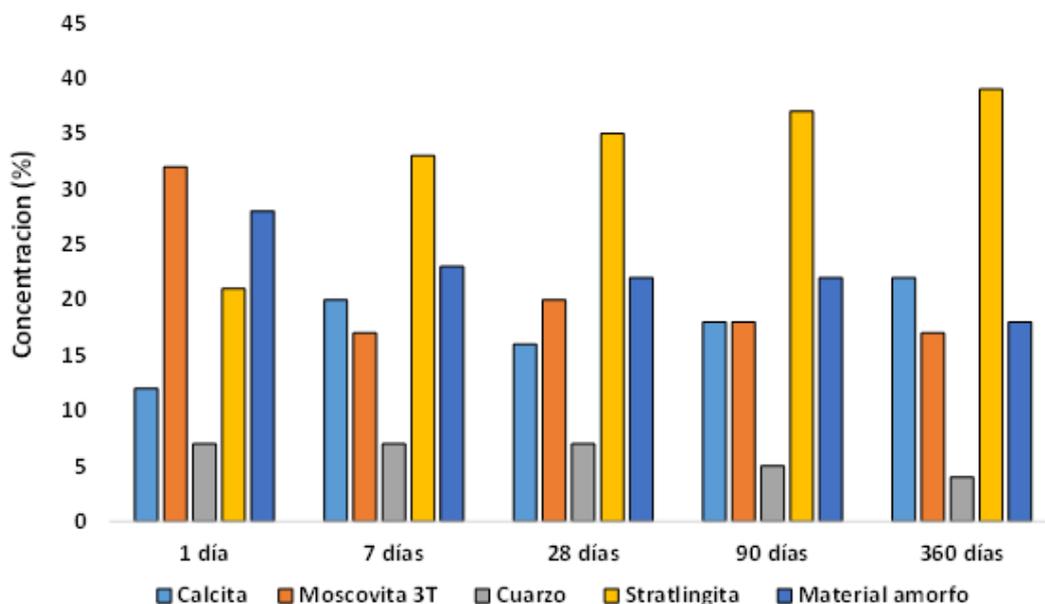


Figura 5.34. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\% \text{ZnO}$  a  $600^\circ\text{C}/2$  horas.

Stratlingita,  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ , moscovita 3T y calcita son los productos de reacción observados en todos los tiempos analizados, siendo la primera de ellas la fase estable de la reacción puzolánica

Como se ha comentado anteriormente, moscovita 3T y cuarzo son las fases cristalinas del material inicial que participan en la reacción puzolánica, por esa razón, sus proporciones bajan al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, indicando que en esas condiciones de activación se favorece la reacción puzolánica. La calcita se identifica a todas las edades. En la calcinación a  $600^\circ\text{C}/2$  horas la presencia de  $\text{ZnO}$  disminuye la proporción de fases amorfas, respecto al estudio en donde no existe este activador, aunque mantiene la misma tendencia de disminución con la edad.

El aumento de la temperatura a  $750^\circ\text{C}/2$  horas no influye en los resultados de la cinética de reacción (Figura 5.35 y Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita  $+1\% \text{ZnO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $750^\circ\text{C}/2$  horas.

DSC (días)	$R_B$	$\chi^2$	Calcita (%)	Moscovita 3T (%)	Cuarzo (%)	Stratlingita (%)	Material amorfo (%)
1	9,31	8,5	11	26	7	23	33
7	8,14	6,3	9	21	7	26	37
28	6,94	8,7	9	23	n.d.	28	40
90	6,42	5,6	10	19	n.d.	32	39
360	5,37	4,9	7	16	n.d.	37	40

$R_B$  y  $\chi^2$ : factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

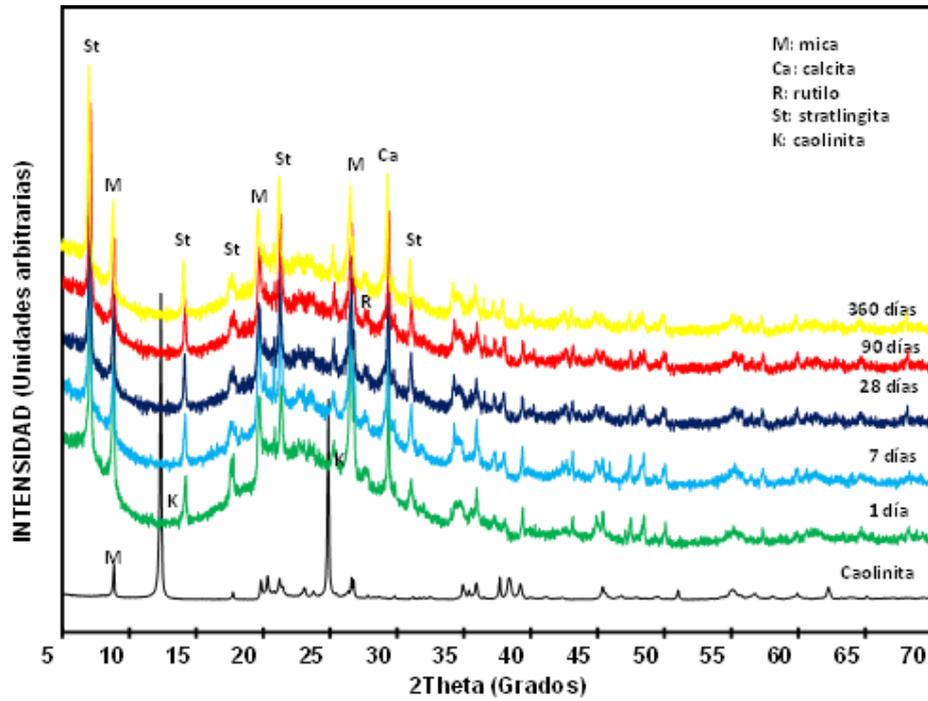


Figura 5.35. Espectros de difracción de rayos X en disolución saturada de cal a 1, 7, 28, 90 y 360 días con caolinita + 1% de ZnO calcinada a 750°C/2h.

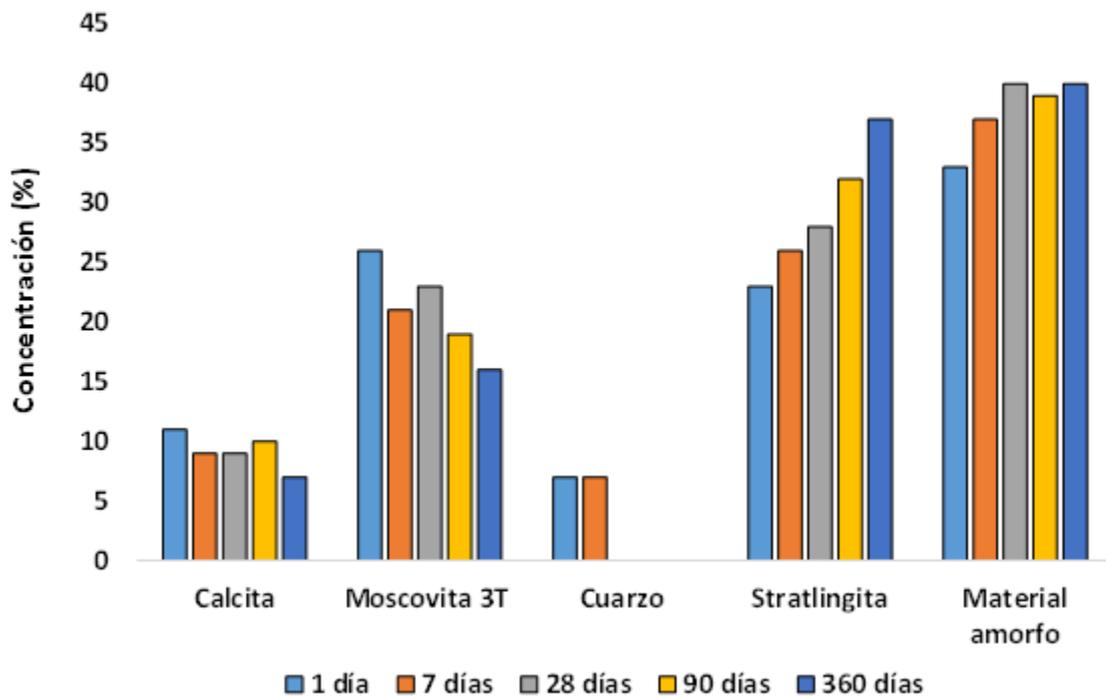


Figura 5.36. Cuantificación Rietveld de sistemas caolinita/Ca(OH)<sub>2</sub> + 1% ZnO a 750°C/2 horas.

## Capítulo 5.

Stratlingita,  $C_2ASH_8$ , y moscovita 3T son los productos de reacción observados a todos los tiempos analizados, siendo la primera de ellas, la fase estable de la reacción puzolánica. La calcita se identifica en todas las edades de reacción y el cuarzo solo a edades cortas (1 y 7 días) (Figura 5.36 y Tabla 5.12). Las fases amorfas crecen con el tiempo.

Como ocurría en las adiciones de ZnO a 600°C/2h, en el estudio a 750°C/2 horas, la presencia de ZnO también inhibe la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) que son las fases metaestables de la reacción puzolánica cuando existen capas tetraédricas y octaédricas parcialmente deshidroxiladas.

### **5.3.2.2. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energías dispersivas (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDAX).**

Un estudio detallado de la morfología y composición de los productos generados tras la reacción puzolánica evidencia como éstos van evolucionando a medida que se hacen más drásticas las condiciones de activación en la caolinita natural y en las mezclas, así como el tiempo de reacción.

En el presente capítulo se recogen las imágenes y análisis puntuales relativos al estudio morfológico de los resultados de la cinética de reacción en los sistemas puzolana/cal, siendo la caolinita natural y la mezcla con 1% de ZnO calcinadas a 600°C y 750°C / 2 horas, la puzolana activa, después de 1, 7, 28, 90 y 360 días de reacción con disolución saturada de cal.

En los estudios morfológicos se pone de manifiesto que el mecanismo de formación de los productos de la reacción es la nucleación heterogénea puesto que las estructuras de los materiales formados se desarrollan y crecen sobre un sustrato (agregado) que ejerce de soporte o núcleo de cristalización.

Después de todos los tiempos de reacción sobre la caolinita natural activada térmicamente a 600°C/2h, se detectan los microagregados de filosilicatos con superficies muy porosas, en las que se observa la formación de material amorfo, geles (CSH y CSAH). Las morfologías de los geles se asemejan a láminas de pequeño espesor, de tamaño muy pequeño, muy cortas y arrugadas, que se desarrollan a expensas de los agregados.

Al aumentar el tiempo de reacción, el tamaño y la proporción de los geles crece generando agregados que sirven, a su vez, de núcleos de crecimiento de las estructuras cristalinas laminares. En la Figura 5.37 se muestran las fotos obtenidas, con los mismos aumentos: 5µm, con la formación de geles CSH, después de 1 y 28 días de reacción. Se desarrollan sobre sustratos precedentes y aumenta el tamaño y el número de los agregados al pasar el tiempo.

En la caolinita natural activada a 600°C/2h los productos de la reacción con texturas hexagonales laminares correspondientes a moscovita, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y stratlingita,  $C_2ASH_8$ , crecen con un amplio rango de tamaños sobre los microagregados de filosilicatos y geles CSH que actúan como soporte de cristalización (Figura 5.38). Se forman

láminas, después de 7 y 90 días de reacción, destacando la formación de las láminas sobre los microagregados preexistentes y el aumento de tamaño con el tiempo de reacción.

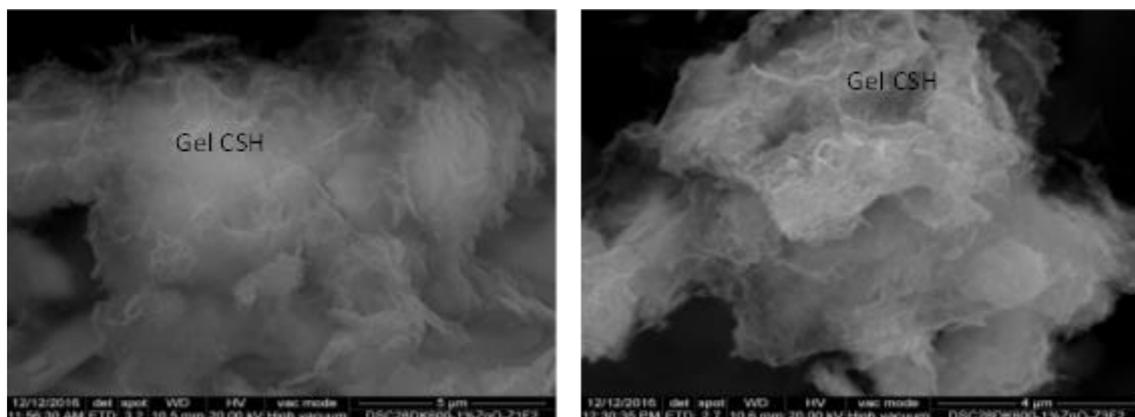


Figura 5.37. Izda.) Geles CSH a 1 día. Dcha.) Geles CSH a 28 días de reacción en el sistema caolinita 600°C/2h/ Ca(OH)<sub>2</sub>.

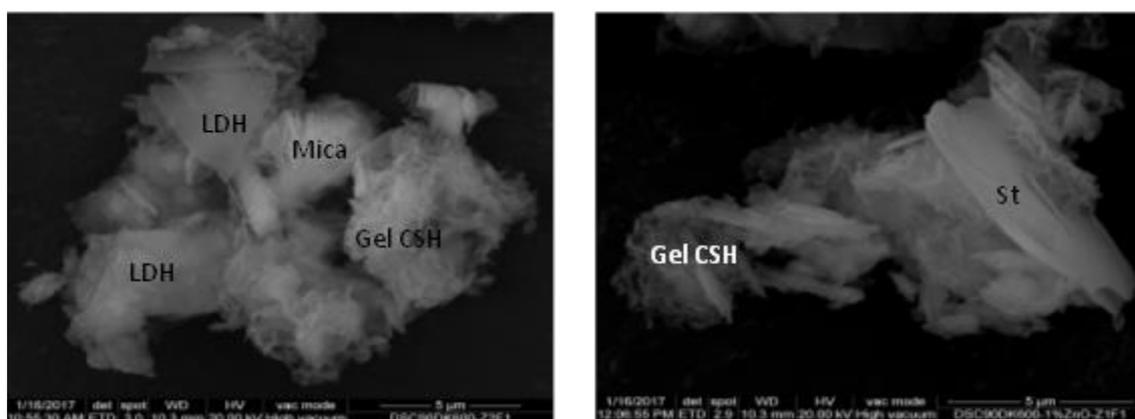


Figura 5.38. Izda.) Geles CSH, LDH y mica a 7 días. Dcha.) Geles CSH y stratlingita a 90 días de reacción en el sistema caolinita 600°C/2h/ Ca(OH)<sub>2</sub>.

La calcinación a 750°C/2h de la caolinita natural condiciona la reacción puzolánica y como consecuencia, el tamaño y la proporción de los geles CSH formados si se compara con las condiciones de 600°C/2h, aumenta, en general, para cada tiempo de reacción.

Además, para 750°C/2horas se mantiene la misma tendencia: los tiempos de reacción largos favorecen la formación de geles CSH. En la Figura 5.39 se presenta la formación de geles CSH después de 7 y 360 días de reacción; igual que a 600°C/2horas, se desarrollan sobre sustratos precedentes con aumento del tamaño y del número de agregados.

## Capítulo 5.

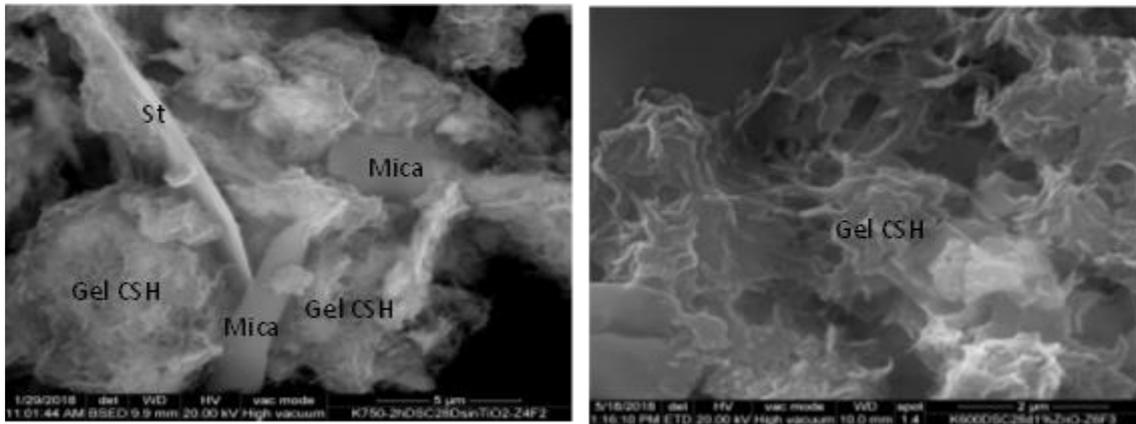


Figura 5.39. Izda.) Geles CSH a 7 días. Dcha.) Geles CSH a 360 días de reacción en el sistema caolinita 7500°C/2h/ Ca(OH)<sub>2</sub>.

A esta temperatura, los productos de la reacción con morfología laminar son más numerosos y de mayor tamaño y mantienen el mismo comportamiento que el descrito para los geles CSH (Figura 5.40). La Figura 5.40 proporciona la formación de láminas, después de 28 y 90 días de reacción; destaca la aparición de láminas sobre los microagregados y su mayor tamaño.

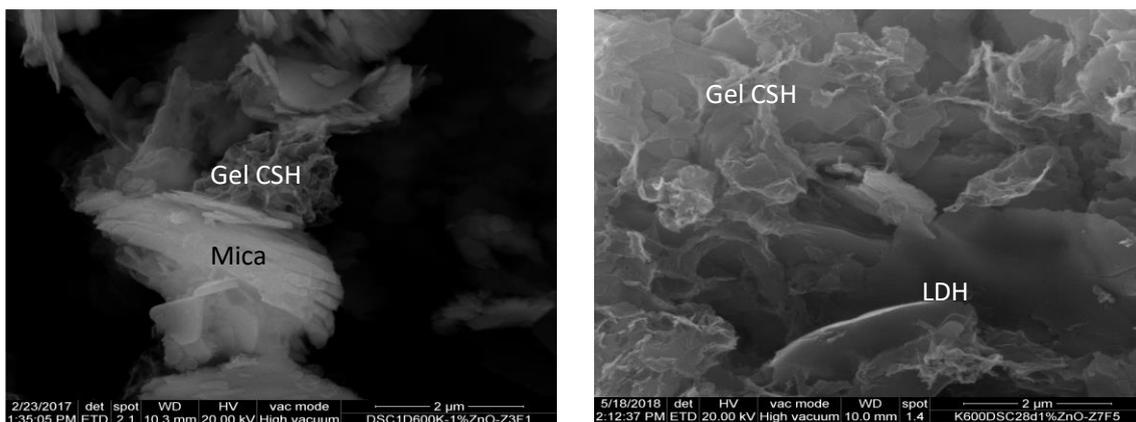


Figura 5.40. Izda.) Geles CSH y mica a 28 días. Dcha.) Geles y LDH a 90 días de reacción en el sistema caolinita 750°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

Los estudios morfológicos por SEM para ambas temperaturas de calcinación ponen de manifiesto que los productos de la reacción son los mismos, crecen sobre los sustratos de filossilicatos deshidroxilados y el tamaño aumenta con el tiempo y la temperatura.

Cuando el patrón de caolinita se mezcla con 1% de ZnO y se calcina a 600°C/2h aparecen los agregados de metacaolinita y mica con formas esqueléticas, esponjosas y muy porosas sobre las que crecen geles CSH, láminas de stratlingita y moscovita, enriquecidas en calcio con un amplio rango de tamaños (Figura 5.41).

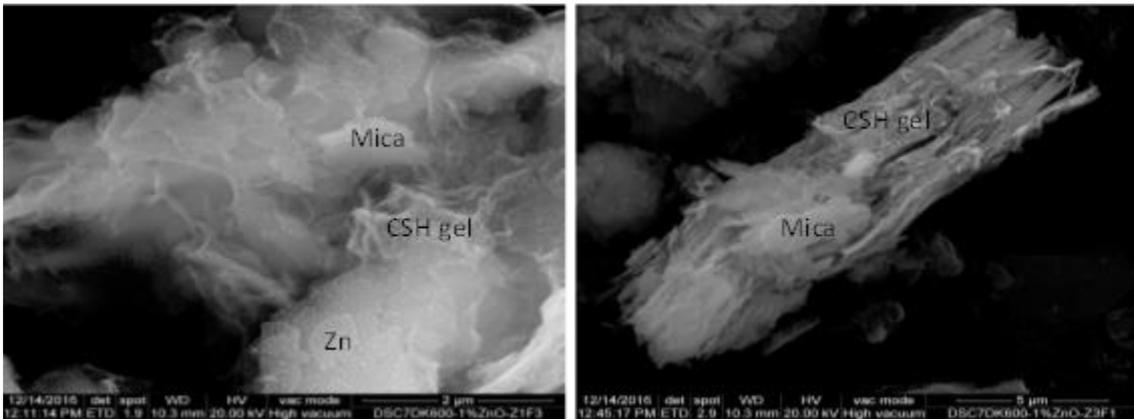


Figura 5.41. Izda.) Geles CSH, mica y cinc a 1 día. Dcha.) Agregado con Geles CSH y mica a 1 día de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

La Figura 5.41 permite una observación con los mismos aumentos (5 µm), después de 1 día de reacción, evidenciando la presencia de agregados de filosilicatos, que actúan como sustratos de cristalización para la formación para geles CSH y laminillas de mica, con depósitos de cinc diseminados por la superficie (Figura 5.41 Izda); se ponen de manifiesto las formas esqueléticas y porosas de los sustratos que facilitan la cristalización de geles CSH y láminas de mica (Figura 5.41 Dcha). Cuando aumenta el tiempo de tratamiento (Figura 5.42) los agregados de metacaolinita y mica son más compactos y se recubren de una película rica en calcio, constituyendo láminas de mica con diferentes tamaños que, además, tienen cinc.

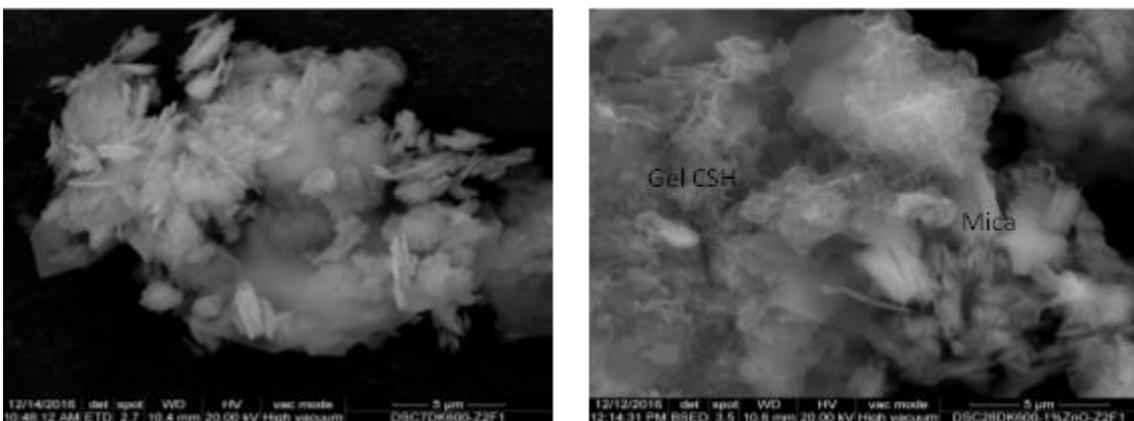


Figura 5.42. Izda.) Agregados a 28 días. Dcha.) Agregados a 90 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

A la temperatura más baja, la stratlingita empieza a desarrollar agregados laminares que se unen originando maclas según un eje trigonal (Figura 5.43).

## Capítulo 5.

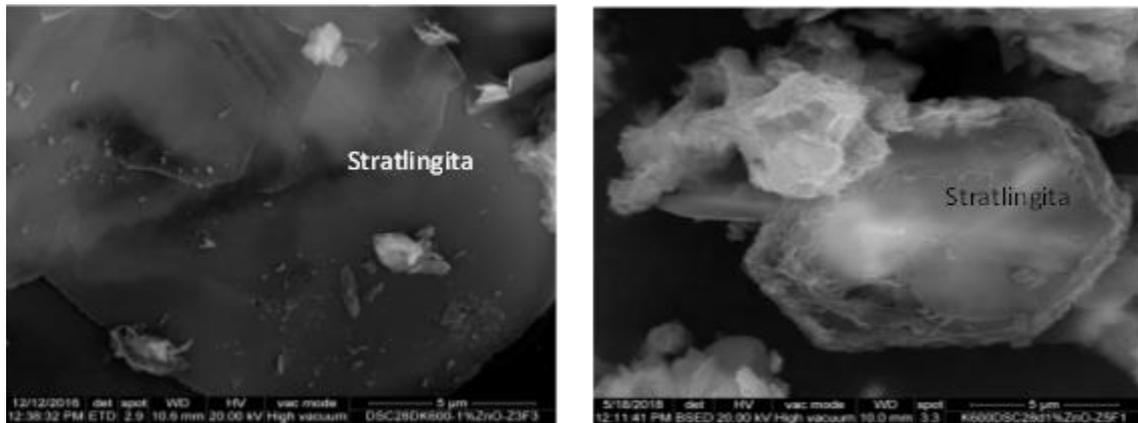


Figura 5.43. Izda.) Stratlingita a 7 días. Dcha.) Stratlingita a 28 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 600°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

Cuando la calcinación de la mezcla, caolinita natural + 1%ZnO, es a 750°C/2h se mantiene el mismo comportamiento que el descrito para la calcinación a 600°C/2h. Geles CSH, stratlingita y moscovita enriquecida en calcio son los productos de la reacción observados. A esta temperatura, los geles CSH son de mayor tamaño y número con las edades largas de la reacción. La moscovita se separa por la dirección (001) de la región interlamilar, potenciándose este efecto cuanto mayor sea la edad de reacción (Figura 5.44).

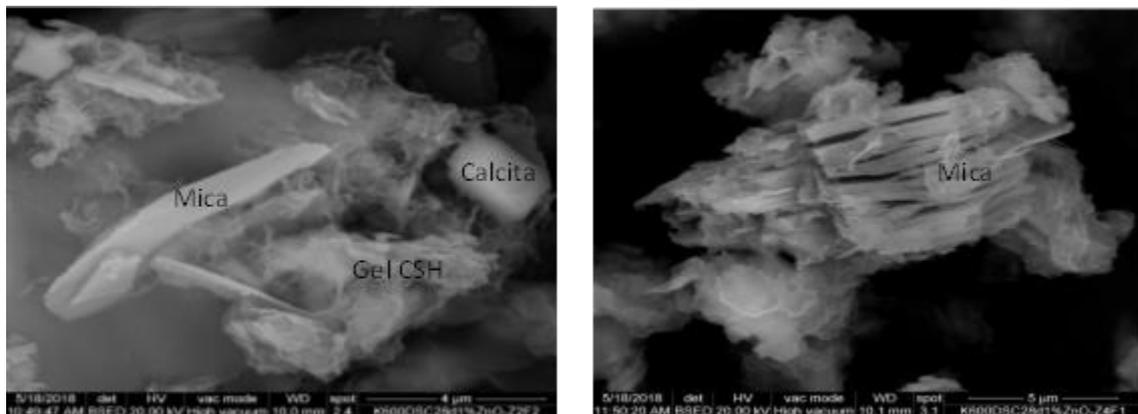


Figura 5.44. Izda.) Geles CSH, mica y calcita a 1 día. Dcha.) Geles CSH y mica a 28 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 750°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

La stratlingita crece maclada como textura generalizada en todos los tiempos de la reacción, aumentando en espesor y calidad a edades largas (Figura 5.45).

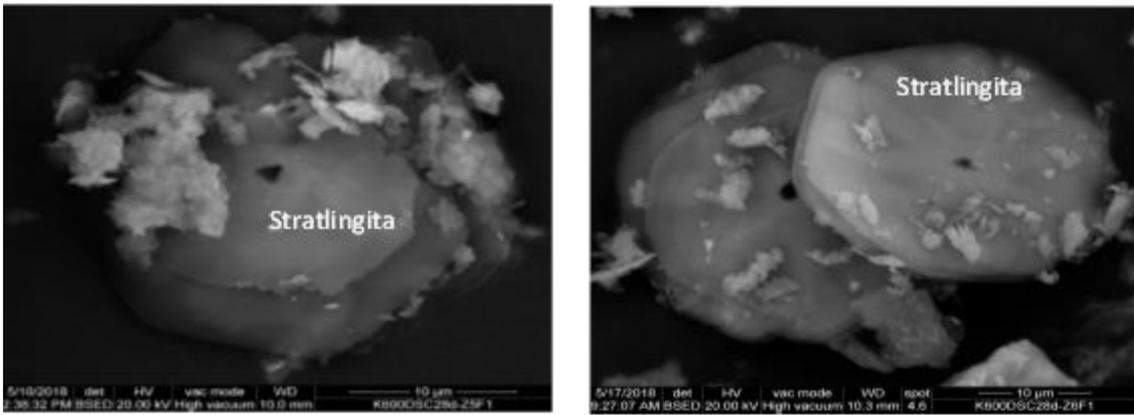


Figura 5.45. Izda.) Stratlingita a 7 días. Dcha.) Stratlingita a 360 días de reacción en el sistema caolinita + ZnO a 750°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub>.

Mediante TEM se observa la formación de fibras de geles CSH y crecimiento a partir de estos núcleos de filosilicatos degradados; las fibras de geles se retuercen y crecen formando fibras cada vez más gruesas que a su vez sirven de sustrato de crecimiento para las estructuras laminares de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y posteriormente stratlingita como fase más estable de la reacción (Figura 5.46).

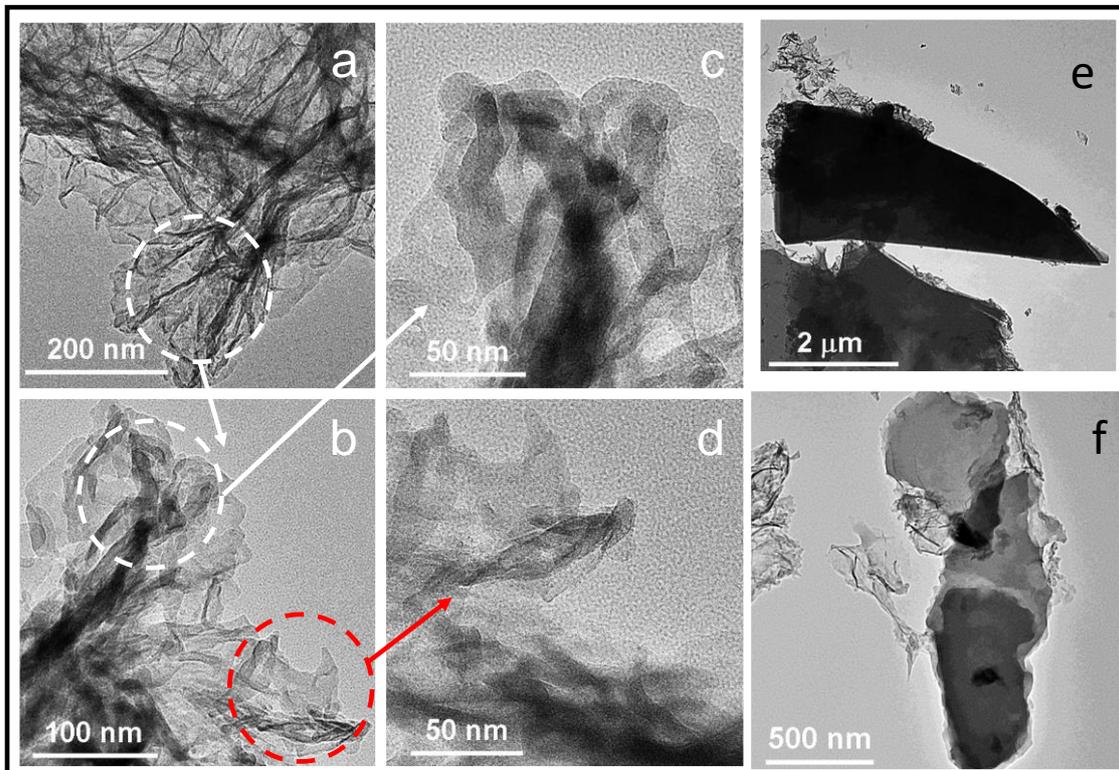


Figura 5.46. Formación de fibras de CSH gel (a, b, c y d) y láminas de LDH (f) y stratlingita, (e) en caolinita 600°C/2h/Ca(OH)<sub>2</sub> a 28 días de reacción.

## Capítulo 5.

Las composiciones químicas determinadas mediante EDX son muy variables y dependiendo de las morfologías los resultados analíticos pueden incorporar parte de la composición del soporte dificultando y falseando los resultados.

Así, en el análisis de los geles se incluye parte de la composición del soporte sobre el que nuclean, por esa razón los análisis no se reflejan en estos resultados.

Los análisis químicos por EDX, de las fases hidratadas en el sistema caolinita activada/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , indican la presencia de calcio en la moscovita 3T y de hierro y potasio en las estructuras LDH, haciendo pensar en la presencia de los sustratos de nucleación.

Tabla 5.13. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita activada/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Óxidos (%)	Moscovita 3T	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	LDH
$\text{Na}_2\text{O}$	$1,42 \pm 0,18$	n.d.	n.d.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$38,50 \pm 0,39$	$27,42 \pm 0,84$	$22,45 \pm 1,18$
$\text{SiO}_2$	$55,46 \pm 1,42$	$19,45 \pm 1,17$	$29,27 \pm 0,79$
$\text{K}_2\text{O}$	$0,46 \pm 0,15$	n.d.	$0,56 \pm 0,11$
$\text{CaO}$	$3,39 \pm 0,98$	$53,13 \pm 1,53$	$47,08 \pm 1,89$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0,77 \pm 0,13$	n.d.	$0,65 \pm 0,34$

n.d. = no detectado.

Cuando el patrón de caolinita se mezcla con el 1% de ZnO y se calcina a  $600\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , los análisis por EDX indican la presencia de cinc sobre los agregados y en las estructuras que se van formando.

Tabla 5.14. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita + 1% ZnO  $600^\circ\text{C}2\text{h}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Óxidos (%)	MK	Moscovita 3T	Moscovita 3T-Ca	$\text{C}_2\text{ASH}_8$
$\text{Na}_2\text{O}$	$0,33 \pm 0,08$	n.d.	n.d.	n.d.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$41,81 \pm 0,69$	$36,86 \pm 1,25$	$38,17 \pm 1,23$	$33,89 \pm 1,17$
$\text{SiO}_2$	$52,39 \pm 1,53$	$53,30 \pm 2,27$	$45,79 \pm 1,58$	$25,60 \pm 1,34$
$\text{K}_2\text{O}$	$0,17 \pm 0,06$	$6,95 \pm 0,74$	$2,11 \pm 0,49$	n.d.
$\text{CaO}$	$0,71 \pm 0,43$	$2,76 \pm 0,73$	$12,95 \pm 0,82$	$37,93 \pm 2,06$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0,42 \pm 0,16$	n.d.	$0,75 \pm 0,12$	n.d.
$\text{ZnO}$	$4,17 \pm 0,12$	$0,12 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,19$	$2,58 \pm 0,46$

n.d. = no detectado.

Los análisis por EDX para 750°C/2h de calcinación (Tabla 5.15) muestran el enriquecimiento en cinc de la moscovita y stratlingita indicando la inclusión de este elemento en las estructuras de estos minerales, dado que no se detecta cinc como recubrimiento superficial. Atendiendo a los resultados analíticos obtenidos por EDX, se puede suponer que la presencia de ZnO favorece la incorporación del calcio en los productos de la reacción y al aumentar el tiempo, el cinc podría pasar también a formar parte de las estructuras junto con el calcio.

Este comportamiento podría explicar la ausencia de estructuras de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato). Estas estructuras implican la existencia de carga negativa en la región interlaminar del filosilicato 1:1 que se compensa con la entrada en esa posición de grupos carbonato. La presencia de cinc potencia la entrada de calcio en las estructuras impidiendo la formación de esta fase metaestable y potenciando la formación de stratlingita directamente mediante la unión de una doble capa tetraédrica más una octaédrica.

La reacción puzolánica produce en la moscovita la sustitución de potasio por calcio en la región interlaminar proceso que se ve favorecido por la temperatura y el tiempo de reacción. Las moscovitas comúnmente contienen entre 0,5% a 1,5% de Na<sub>2</sub>O, con un máximo de 2%, sustituyendo al potasio en la región interlaminar, aunque no existe una solución sólida completa. De forma análoga, se puede dar la sustitución de calcio por potasio en moscovitas en función de la temperatura y dentro de unos límites, hecho que se utiliza como geotermómetro (Henley, 1970). La sustitución de Na<sup>+</sup> ó K<sup>+</sup> por Ca<sup>2+</sup> en la región interlaminar suele ir acompañada por la sustitución de Si tetraédrico por Al en la misma posición (Newman, 1987). La presencia de cinc ayuda en la sustitución de potasio interlaminar por calcio y cinc, que se incorpora a la estructura. Esta sustitución podría explicar el alargamiento en la dirección (001) que se observa en la moscovita (Figura 5.40 Dcha). El cinc también puede sustituir al aluminio en coordinación tetraédrica, hecho que explica la disminución de aluminio en la moscovita 3T-Ca respecto a la moscovita 3T.

Tabla 5.15. Análisis químico por EDX de fases hidratadas en el sistema caolinita + 1% ZnO a 600°C 2h/ Ca(OH)<sub>2</sub> a 28 días de reacción.

Óxidos (%)	Moscovita 3T	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	Moscovita 3T - Ca
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72 ± 0,88	26,70 ± 0,43	33,89 ± 0,39
SiO <sub>2</sub>	54,51 ± 0,71	20,54 ± 0,22	47,39 ± 0,06
K <sub>2</sub> O	0,60 ± 0,17	n.d.	0,47 ± 0,09
CaO	4,31 ± 0,24	28,31 ± 1,12	13,05 ± 0,28
ZnO	0,96 ± 0,58	20,83 ± 1,27	4,25 ± 0,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 ± 0,05	n.d.	0,95 ± 0,09

n.d. = no detectado.

### 5.3.2.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

De forma análoga a lo realizado para la caolinita natural y mezclas activadas, se procedió a un estudio de los sólidos obtenidos tras el ensayo de la actividad puzolánica, mediante FT-IR para identificar los grupos funcionales presentes en las nuevas fases hidratadas en los sistemas MK/cal.

A modo de ejemplo en la Figura 5.47 se muestra la evolución de los espectros de IR con el tiempo de hidratación, pertenecientes a la caolinita natural activada a 600°C durante 2 horas de permanencia en el horno.

Puesto que en el apartado correspondiente se han descrito detalladamente las bandas relativas a las fases mineralógicas caolinita, moscovita, cuarzo y metacaolinita presentes en la caolinita natural y las mezclas activadas, en este caso sólo se hará mención a las fases hidratadas generadas tras la reacción puzolánica.

En los espectros se pueden observar las siguientes bandas debidas a la vibración de enlace Si-O tetraédrico (SiO<sub>4</sub>):

- A 463 cm<sup>-1</sup> aparece la vibración debida al enlace Si-O de la metacaolinita, que va perdiendo intensidad a medida que transcurre el tiempo de la reacción puzolánica.
- Además, se produce un desplazamiento a frecuencias más altas (467 ± 3 cm<sup>-1</sup>), debido a la vibración del enlace Si-O tetraédrico de los geles. Fenómeno que pone de manifiesto la con total claridad la transformación de la metacaolinita en productos hidratados (Granizo, 1988).
- Los geles aportan también las bandas 958 y 451 ± 2 cm<sup>-1</sup> debidas a vibraciones de Si-O tetraédricos.

Se diferencian, además, las bandas del grupo carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):

- Bandas propias del grupo carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) de la calcita (2515, 1795, 1435, 875 y 714 cm<sup>-1</sup>) que crecen en intensidad a medida que aumenta el tiempo de reacción (Figura 5.47). Esta intensidad está relacionada con la progresiva hidratación del hidróxido de calcio resultante por parte de la humedad ambiental.
- La banda a 1374 cm<sup>-1</sup> (Figura 5.47) debida a la vibración v<sup>3</sup> del grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> perteneciente a los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) (Cavani y col., 1991). De los espectros de infrarrojo se deduce que los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), productos de esta reacción puzolánica, tienen el anión carbonato alojado en la región interlamina para compensar el exceso de carga positiva en esa región.
- La banda a 3100 cm<sup>-1</sup> que aparece muy acentuada en los espectros y corresponde al grupo carbonato de la región interlamina de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

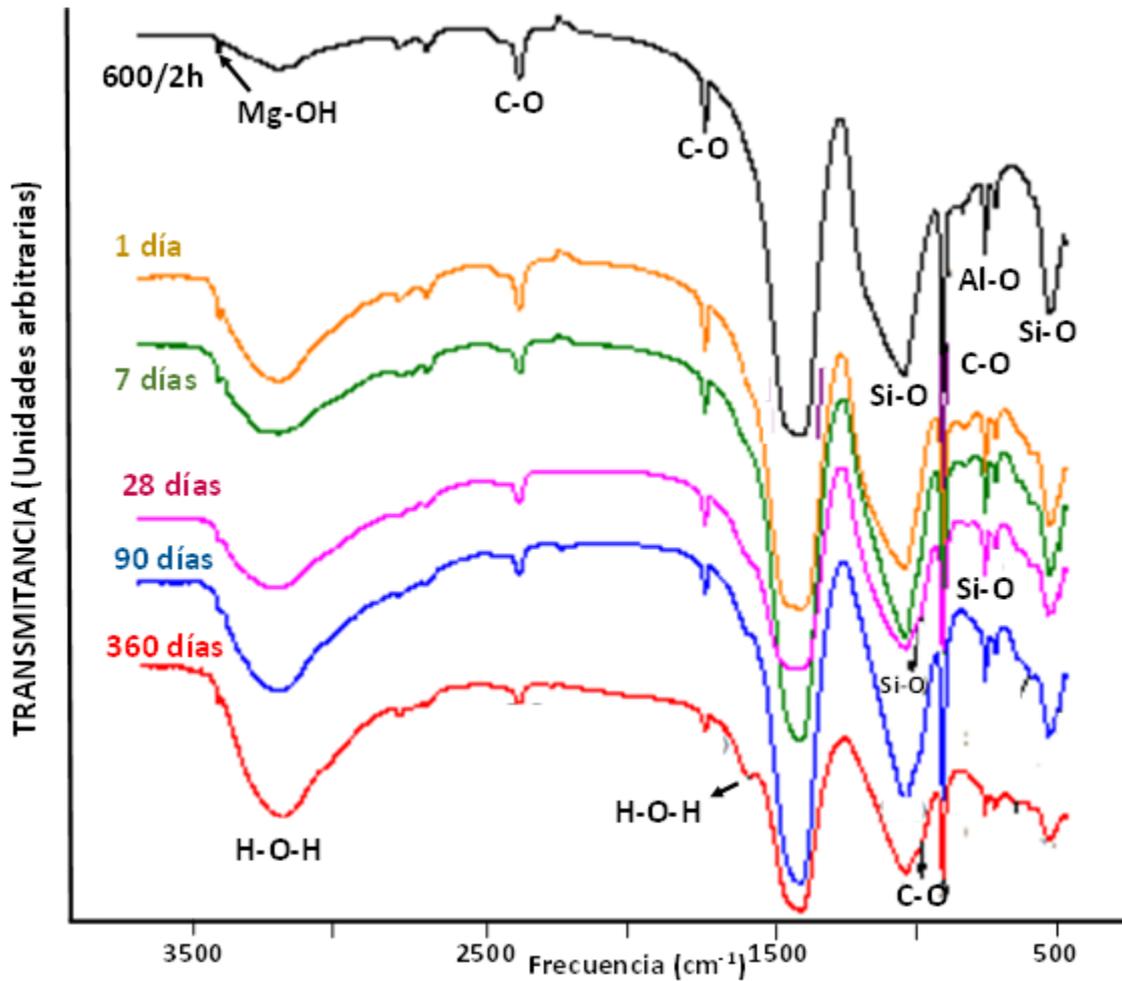


Figura 5.47. Evolución de espectros de FT-IR de caolinita natural activadas a 600°C/2h en función del tiempo de reacción (1, 7, 28, 90 y 360 días).

Por otra parte, identificamos el agua estructural y molecular a través de las siguientes bandas:

- A  $1637\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda correspondiente a las vibraciones de deformación de enlace H-O-H del agua estructural y molecular de los compuestos hidratados.
- La frecuencia de tensión del (O-H) del agua aparece a  $3443 \pm 8\text{ cm}^{-1}$
- En el intervalo  $3435/3451\text{ cm}^{-1}$  se engloban, además de las vibraciones de los grupos hidroxilos estructurales, las correspondientes al agua de hidratación de los geles CSH y la stratlingita y las vibraciones (OH---OH) de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), lo mismo ocurre con la frecuencia correspondiente a la deformación del enlace H-O-H. El aumento en intensidad y agudeza de estas bandas, al prolongarse el tiempo de reacción confirma la formación mayoritaria de productos hidratados tras esta reacción (Yu y col., 1999; Trezza y Lavat, 2001; Saikia y col., 2002; Hidalgo y col., 2007).

## Capítulo 5.

A la frecuencia de  $423 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  se advierte un pico que coincide con la vibración de enlace Al-O, del aluminio en unidades  $\text{AlO}_6$ , es decir, en coordinación octaédrica (Figura 5.47). Esta banda se asocia a hidratos hexagonales del tipo stratlingita (Saikia y col., 2002).

También debido al aluminio aparece una banda con frecuencia  $532 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.47) que se puede asignar a geles CSH con aluminio en su estructura (CASH) (Vázquez, 1976) o también a hidratos hexagonales tales como stratlingita o compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

En las mezclas con ZnO no se observa la banda correspondiente a los carbonatos en región interlaminar propia de las estructuras de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) ausentes en estas condiciones de reacción. No se observa variación respecto a la naturaleza de los productos de la reacción restantes que ofrecen un espectro similar y por ello no se reproduce.

### 5.3.2.4. Caracterización por espectroscopía RAMAN.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.48 se representan los espectros RAMAN pertenecientes a la caolinita natural activada a  $600^\circ$  durante 2 horas a 28 días de hidratación.

Los valores de las bandas anchas de vibración que aparecen en las regiones de  $3600\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  son semejantes a los obtenidos por FT-IR y se corresponden con los esperados para stratlingita, moscovita y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), mientras que la zona que se magnifica en este tipo de espectros, que es la de baja frecuencia, se definen mejor las bandas de tensión correspondientes al enlace Al-O octaédrico, presente en stratlingita, moscovita y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), y las tensiones Si-O tetraédricas, de los geles CSH, moscovita, stratlingita y compuesto tipo LDH (filosilicato/carbonato). Estos resultados indican que en todas las estructuras el silicio puede presentarse en coordinación tetraédrica y el aluminio en coordinación octaédrica.

Observando con detalle el espectro Raman correspondiente a la región de bajas frecuencias, se detecta una banda muy intensa y aguda a  $1089 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los carbonatos estructurales de la calcita y otra banda débil, simulando un pequeño doblete a  $1068 \text{ cm}^{-1}$ , que, junto con una tercera banda menos intensa, en torno a  $695 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a los  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminares.

Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de grupos carbonato formando calcita, además de grupos carbonato en región interlaminar. Los grupos carbonato se ubican en la región interlaminar de estructuras laminares con carga positiva en esa región y dado que stratlingita y moscovita son filosilicatos con carga laminar negativa, no pueden alojar aniones carbonato en esa posición. Esto confirma que los iones carbonato estarían situados en la región interlaminar de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), tal como indicaban los resultados anteriores de espectrometría de infrarrojo. Cuando la caolinita natural se mezcla con el activador químico ZnO en los resultados se pierden las bandas asignada a los  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminares. No se observa ninguna variación en el resto de las señales cuando la caolinita natural se mezcla con el activador químico ZnO.

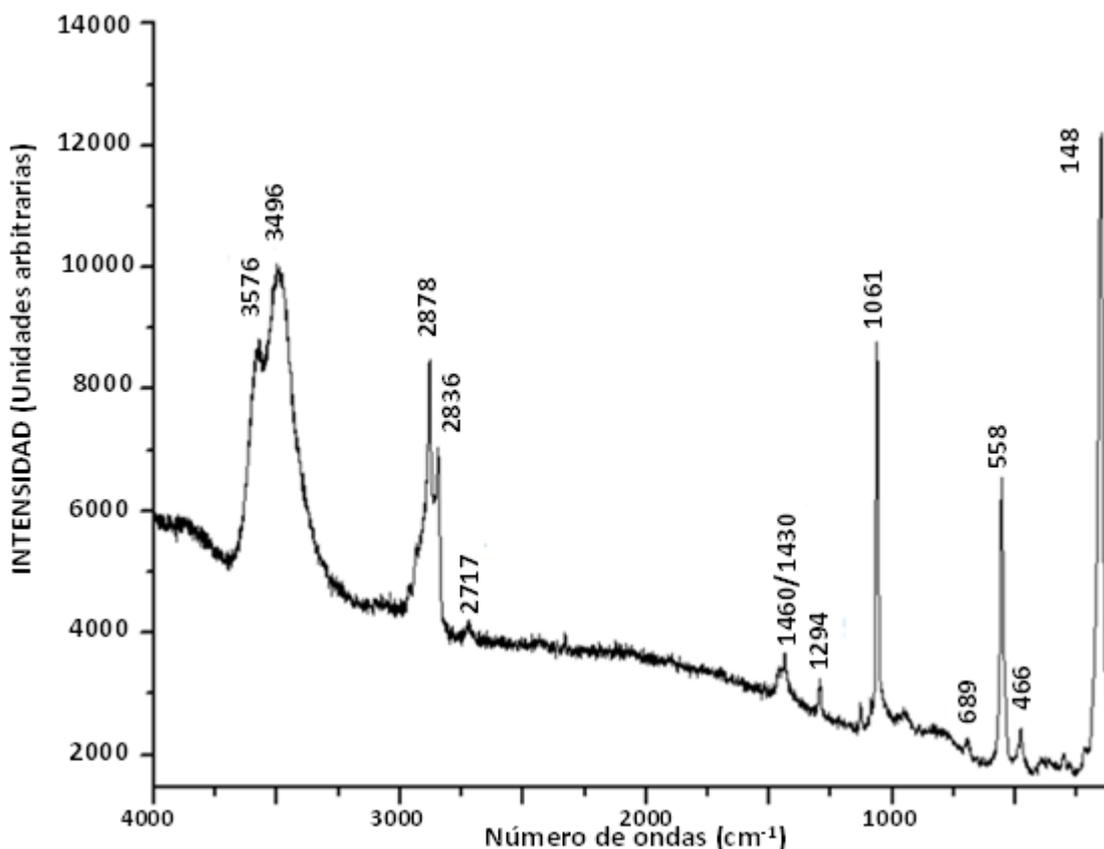


Figura 5.48. Espectro Raman con láser de 532 nm de caolinita natural activada a 600°C/2h a 28 días.

### 5.3.2.5. Caracterización por resonancia magnética nuclear en sólidos (RMN/MAS).

El espectro  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS de la Figura 5.49 presenta dos picos diferenciados con máximos a 54,9 ppm y 6,4 ppm, lo que corresponde a los núcleos de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ). Estos valores que suponen un desplazamiento frente a los presentados por la caolinita natural (60,8 ppm y 9,4 ppm), son similares a los que presentaba la metacaolinita (Love y col., 2007). Lamentablemente el proceso de deshidroxilación viene acompañado de la pérdida de un orden del 90% de intensidad total de la señal de este núcleo, lo que indica según esta técnica que el material presenta cierto desorden entre ambas coordinaciones de aluminio, ensanchando así sus resultados en resonancia que originan esta disminución de resolución instrumental.

El aluminio tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y pentaédrico ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) de las fases reactivas iniciales se transforma en aluminio octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) cuando se forman fases hidratadas stratlingita y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) (Goñi y col., 2011).

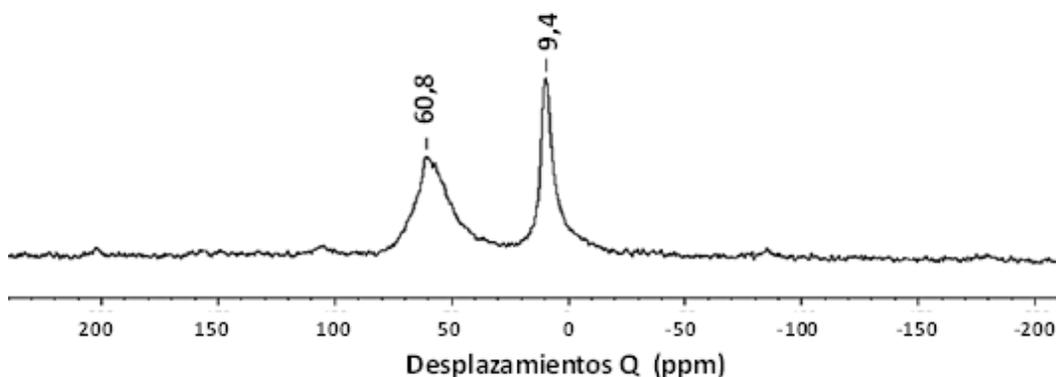


Figura 5.49. Desplazamientos químicos obtenidos para los núcleos  $^{27}\text{Al}$ .

En el espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN- MAS de la Figura 5.50 correspondiente a las fases hidratadas se muestran las señales que van desde -82,0 ppm a -100,4 ppm, al igual que los que encontrábamos en las mezclas calentadas y son atribuibles a unidades Q3 de filosilicatos y a unidades Q4 de tectosilicatos (Skibsted, 1990). Además, en las fases hidratadas se detectan las señales intermedias y poco definidas alrededor de -85,5 -91,1 y -96,5 ppm debidas a unidades de silicio en forma de geles de silicoaluminatos cálcicos CSH, menos estructurados que han sido previamente detectados por microscopía electrónica.

Los resultados de RMN confirman que, en todas las fases hidratadas, el silicio está en coordinación tetraédrica, mientras que el aluminio se presenta en coordinación tetraédrica y octaédrica.

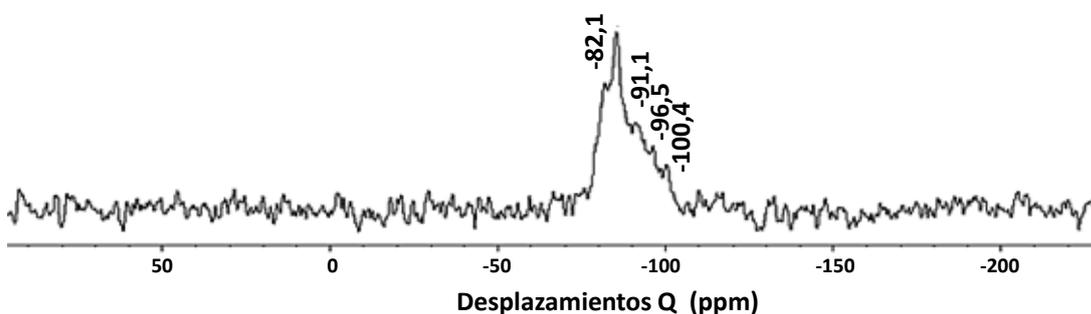


Figura 5.50. Desplazamientos químicos obtenidos para los núcleos  $^{29}\text{Si}$ .

### 5.3.2.6 Caracterización por análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD Y TG/DTG.

Al igual que en el caso de la caolinita y las mezclas activadas, se ha realizado un estudio de análisis térmico diferencial y termogravimétrico para cada uno de los residuos sólidos obtenidos tras la reacción puzolánica con la disolución de hidróxido cálcico a diferentes tiempos (1, 7, 28, 90 y 360 días).

A modo de ejemplo en la Figura 5.51 se recoge los termogramas obtenidos por ATD para la caolinita activada a 750°C hasta 360 días de reacción. En este diagrama se aprecian los diferentes picos endotérmicos correspondientes a las fases minerales resultantes de la reacción puzolánica.

En general, una vez analizados todos los termogramas obtenidos mediante ATD y teniendo en cuenta la dificultad de su identificación, se puede resaltar que, en los primeros días de reacción de las muestras activadas con una disolución saturada en cal, empiezan a formarse fases hidratadas correspondientes a los geles CSH, con una banda próxima a 140°C (Figura 5.51).

A medida que se incrementa el tiempo de hidratación (7, 28, 90 y 360 días) esta banda se mantiene prácticamente constante para todas las muestras de la activación a 600°C/2horas. En las muestras sometidas a 750°C/2h (Figura 5.51), se aprecia, el desplazamiento del mínimo de la banda hacia temperaturas de descomposición superiores, localizándose a 160°C. Este hecho, podría corresponder a la formación de stratlingita, que se ve favorecida con el incremento de las condiciones de activación de los materiales calcinados, apareciendo claramente a partir de 7 días de reacción.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Prinetto y col. (2000), aproximadamente a 250°C, se detecta la descomposición de las fases correspondientes a los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), que por ATD son claramente identificables a temperaturas de activación altas y tiempos de reacción largos (90 y 360 días). A tratamientos térmicos bajos y edades de reacción cortas (1, 7 y 28 días), los picos de ATD, correspondientes a estas estructuras, son más anchos y se encuentran desplazados hacia temperaturas de descomposición más altas, alejándose de los valores teóricos.

Siguiendo la evolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) con el tiempo de reacción puzolánica, se aprecia que su pico característico, situado aproximadamente a 750°C, va disminuyendo en intensidad y agudeza a medida que aumenta el tiempo de dicha reacción (Figura 5.51).

El pico exotérmico que aparece a 950°C corresponde a la formación de espinela y pseudomullita y disminuye ligeramente en intensidad con el tiempo de hidratación (Figura 5.51). Esto es debido a que a medida que aumenta el tiempo de la reacción puzolánica, se van formando mayores cantidades de productos hidratados y por tanto, la cantidad de sílice y alúmina amorfa disponible para la recristalización va siendo cada vez menor.

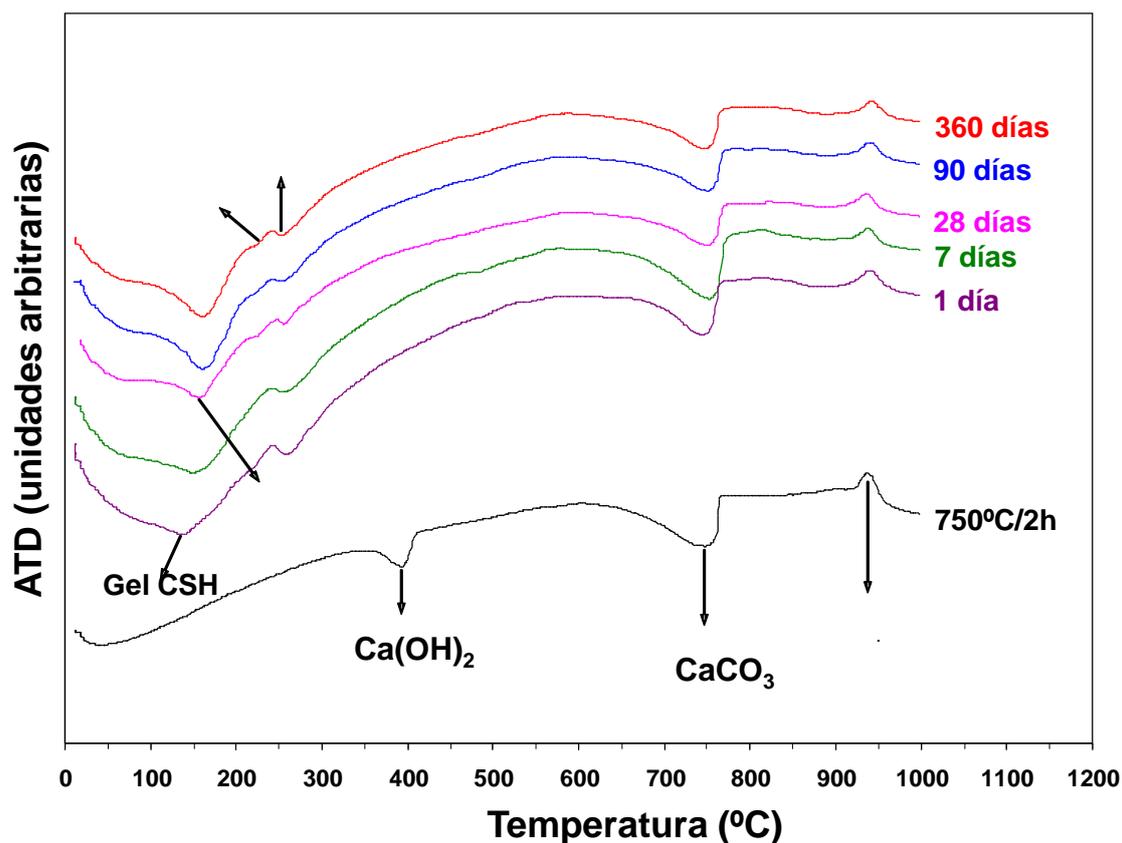


Figura 5.51. Termogramas relativos a las muestras en DSC a 1, 7, 28, 90 y 360 días de la caolinita y mezcla activadas a 750°C/2h.

### 5.3.2.7. Caracterización de la superficie específica BET.

En el presente caso los valores logrados en el ensayo BET se sitúan 15 y 18 m<sup>2</sup>/g, superiores al valor de un cemento Portland ordinario cuyos parámetros están comprendidos entre 0,30 y 0,35 m<sup>2</sup>/g (Taylor, 1997).

La presencia de óxido de cinc (ZnO) en este caso no incrementa la tendencia a la desagregación de los materiales.

### 5.4. Análisis termodinámico relativo a la estabilidad de los productos en la reacción puzolánica.

El análisis termodinámico de la estabilidad en la reacción puzolánica pretende la justificación teórica de la existencia de los procesos de disolución/precipitación en las fases observadas, experimentalmente, como productos de reacción.

La metodología de estudio comienza con el cálculo de la especiación química de las fases acuosas extraídas después de cada ensayo. De esta manera se obtienen los índices de saturación de las fases en el medio de reacción y, por tanto, su tendencia a la disolución o a la precipitación.

Considerando estos datos se define un modelo de reacción donde reactivos y productos son, respectivamente, las fases más inestables y la asociación más estable en las nuevas condiciones.

Finalmente, una vez identificada la reacción teórica y comprobada su consistencia con los datos experimentales, se realiza la modelización del proceso para predecir su extensión, esto es, para evaluar las concentraciones en el equilibrio de las fases de neoformación y las disueltas en la reacción puzolánica.

#### 5.4.1 Estudio de la fase acuosa.

La caracterización de los productos sólidos de la reacción puzolánica revela la mínima cristalización que poseen las fases de geles CSH, no identificados por difracción de rayos X, con y sin aluminio en su estructura (Shi y col., 1999). Por ello, y puesto que existe escasa bibliografía disponible sobre la reacción puzolánica de MK que incluya análisis específicos de las disoluciones acuosas, se realizan, a continuación, análisis de especiación y modelización geoquímica de las fases acuosas resultantes, tras tratar la caolinita natural y mezclas calcinadas a 600°C/2h y 750°C/2h con una disolución saturada de cal durante diferentes tiempos de reacción (1, 7, 28, 90 y 360 días) para poder, así, predecir cuáles son las asociaciones más estables, resultado de la reacción para cada tiempo estudiado.

La evolución de la composición química de la fase acuosa en contacto con la puzolana activada después del ensayo, está determinada por las reacciones producidas en el sistema. La variación en la concentración de los elementos mayoritarios en disolución informa sobre los procesos de alteración o disolución de las fases minerales menos estables, la precipitación de nuevas fases y las reacciones de intercambio catiónico producidas en la puzolana activada.

En este estudio, el consumo de  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  en la disolución se asocia con la reacción puzolánica, donde MK, procedente de la caolinita natural y de las mezclas activadas a 600°C/2h y 750°C/2h, reacciona con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la fase acuosa, disponibles en el medio alcalino para formar, principalmente, geles sin aluminio (CSH) y con aluminio (CASH). Los geles se encuentran con frecuencia como fases metaestables en este tipo de reacciones, disminuyendo su estabilidad con el incremento de la temperatura en la reacción. En algunos casos actúan como precursores de la formación de otras fases estables tales como stratlingita o zeolitas (De Silva y Glasser, 1993).

El pH es el parámetro que controla la concentración de  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  en la disolución. A medida que la reacción evoluciona, el pH disminuye y el sistema alcanza el estado estacionario en un tiempo variable hasta 28 días (edad que se recoge como límite en la normativa de cementos aplicable en este supuesto).

## Capítulo 5.

Para poder fijar las condiciones experimentales se diseña, inicialmente, un experimento piloto que incluye caolinita natural calcinada a 600°C/2h y tratada con disolución saturada de cal durante 1, 7, 28, 90 y 360 días. En las fases acuosas resultantes para cada tiempo de reacción se midieron el pH y la concentración acuosa de  $\text{Ca}^{2+}$  (determinada por la valoración con EDTA) en laboratorio inmediatamente después de cada extracción, al cesar la reacción de hidratación. Como la reacción se produce a una temperatura constante de 40°C y la medida en el laboratorio se determina a temperatura ambiente, el  $\text{Ca}^{2+}$  acuoso se determinó también por ICP-MS a temperatura ambiente. Las diferencias en ambas medidas de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  se vinculan con la dependencia de la temperatura en condiciones de pH alto.

En la Figura 5.52 se representa la evolución de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  en función de los valores experimentales de pH obtenidos para cada tiempo de reacción por ambos métodos (valoración con EDTA e ICP-MS), y a su vez, las variaciones de pH con respecto a las concentraciones medidas de  $\text{Ca}^{2+}$ , para cada tiempo de reacción de forma experimental y mediante el programa PHREEQC.

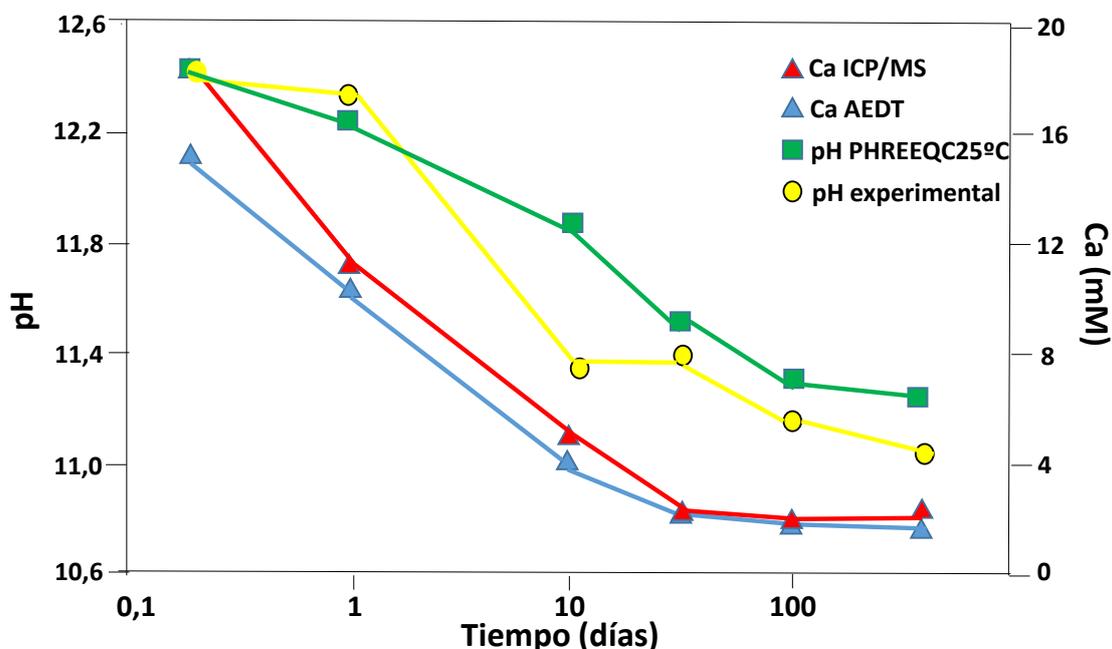


Figura 5.52. Evolución de las concentraciones de Ca en medio acuoso y pH medidas de diferentes maneras.

No se aprecian diferencias significativas en cuanto a la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  determinada por ambos métodos, a excepción de la primera medida, realizada a las 6 horas de reacción, que difiere en más de 3 unidades (mM), lo cual indica la dependencia, por parte de ambas medidas de  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  de la temperatura, en condiciones de pH alto (Figura 5.52). Además, se puede observar que la reacción puzolánica finaliza al cabo de 28 días, ya que la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  se mantiene, desde ese momento, constante en la disolución.

Dado que las medidas por ICP-MS se consideran más precisas (el rango de error es sólo de un 1% a 2%) que las correspondientes a la valoración con EDTA, la especiación química determinada

por aquel método fue la que se introdujo en el programa PHREEQC, con el fin de optimizar las medidas de pH a temperatura constante de 25°C.

El pH calculado teóricamente mediante el método PHREEQC disminuye progresivamente hasta 28 días de reacción, en un orden de magnitud, de 12,4 a 11,4, para luego mantenerse en el rango de 11,4/11,3. La observación está conforme con las determinaciones realizadas de  $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$  y confirma que la disponibilidad del ion, controla la reacción. Sin embargo, el pH determinado experimentalmente en el laboratorio, no indica el cese de la reacción de hidratación ni justifica valores para largos tiempos de curado (28, 90 y 360 días) cuyos pHs se diferencian del calculado en la medida realizada después de 7 días de reacción (Figura 5.52).

A la vista de estos resultados ICP-MS es el método utilizado para las medidas de las concentraciones de los iones considerados en este trabajo a una temperatura ambiente constante y la especiación química determinada por este método fue la que se introdujo en el programa PHREEQC con el fin de optimizar las medidas de pH a 25°C.

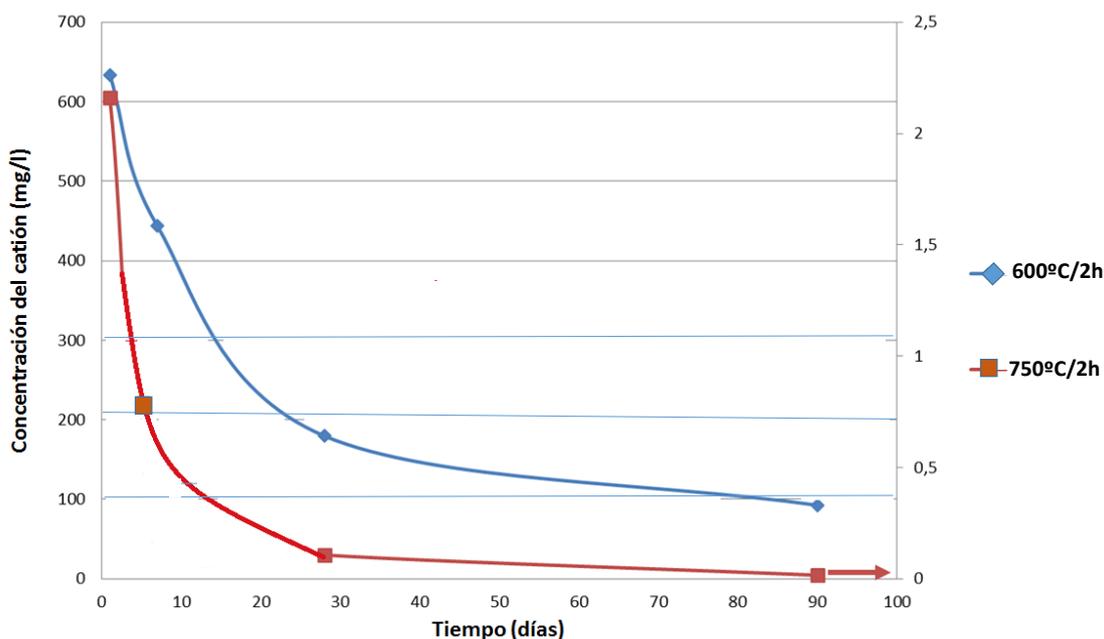


Figura 5.53. Evolución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  con el tiempo de reacción a 600°C/2h y 750°C/2h.

Fijadas las condiciones experimentales para la caracterización de los iones en la fase acuosa se explican, a continuación, los resultados de la evolución de los iones en disolución para los sistemas caolinita natural y mezcla calcinadas a 600°C/2h y 750°C/2h con una disolución saturada de cal, a diferentes tiempos de reacción (1, 7, 27, 90 y 360 días).

La Figura 5.53 representa la evolución de los iones calcio en disolución con el tiempo de reacción para los sistemas caolinita natural calcinada a 600°C/2h y 750°C/2h. Se observa la disminución de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución con la misma tendencia para las dos temperaturas; una disminución rápida hasta 28 días de reacción y otra, más lenta a edades largas, estabilizándose la reacción puzolánica después de 90 días, cuando el  $\text{Ca}^{2+}$  permanece casi constante en disolución. A

## Capítulo 5.

750°C/2h los contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución son menores para cada tiempo de reacción (Figura 5.53).

En ambas temperaturas la bajada rápida en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  se puede explicar porque a tiempos de reacción cortos se produce la incorporación de estos iones en las estructuras de las fases metaestables como geles C-S-H y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

A tiempos de reacción largos 28, 90 y 360 días estas estructuras metaestables se reorganizan evolucionando hacia fases estables. En estos mecanismos la incorporación de iones calcio a las fases estables es menor, lo que explicaría la disminución más lenta de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución. La temperatura de calcinación a 750°C/2h potencia la reacción puzolánica, lo que se refleja en pequeños contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución para todos los tiempos.

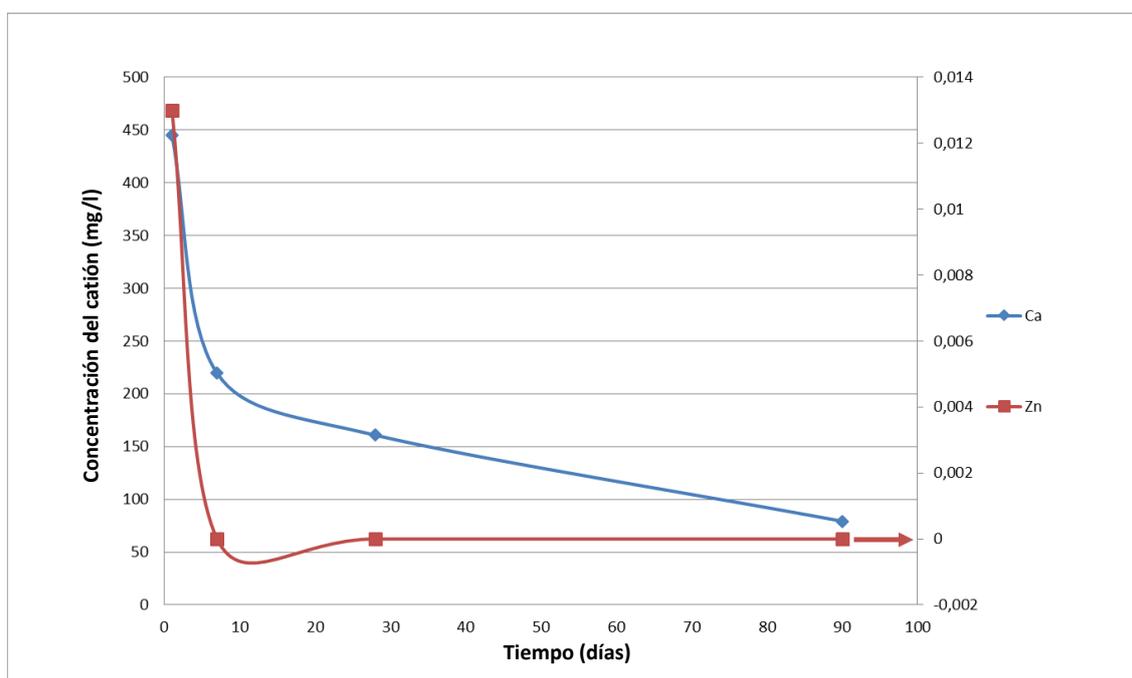


Figura 5.54. Evolución en la mezcla a 600°C/2h de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  con el tiempo de reacción.

La presencia de ZnO en la mezcla a 600°C/2h disminuye ligeramente la proporción de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  en disolución, aunque se mantiene la misma tendencia en cuanto a su evolución con el tiempo de reacción. La adición del activador químico ZnO en proporciones de 1%, muestra para el  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  un comportamiento similar al  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ , pero con contenidos menores en disolución (Figura 5.54).

La presencia de ZnO en la mezcla a 750°C/2h disminuye ligeramente la proporción de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  y  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  en disolución, aunque se mantiene la misma tendencia en cuanto a su evolución con el tiempo de reacción y por esa razón no se representa gráficamente.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos hasta el momento mediante SEM en donde se pone de manifiesto que la presencia de ZnO favorece la incorporación de calcio y cinc en los productos de la reacción puzolánica. Este comportamiento puede explicar la disminución de iones calcio en la disolución, respecto a las muestras sin cinc e incluso, que los iones cinc que

acompañan a los iones calcio tengan un comportamiento similar, pero con contenidos menores en disolución. El aumento de temperatura y tiempo de reacción, potencia estos efectos, puesto que crece la reactividad de los filosilicatos activados.

La sílice y la alúmina acuosa proporcionan información complementaria sobre las reacciones de las fases de aluminosilicatos. A 600°C/2h y 750°C/2h, la sílice acuosa aumenta en disolución hasta 28 días de reacción y luego, disminuye en todos los casos. Sin embargo, el rango de concentración sigue siendo inferior a 0,1 mM en cualquier momento, valor muy bajo en comparación con el supuesto contenido de sílice con capacidad para reaccionar procedente del MK y del resto de minerales silicatados susceptibles de transformarse en los productos de la reacción puzolánica. Estos datos sugieren un rápido proceso de nucleación de geles CSH sobre la superficie reactiva de MK, con escasa liberación de sílice a la disolución. El aumento de temperatura y la presencia de un activador químico no parecen influir en el comportamiento de la sílice acuosa (Figuras 5.55 y 5.56).

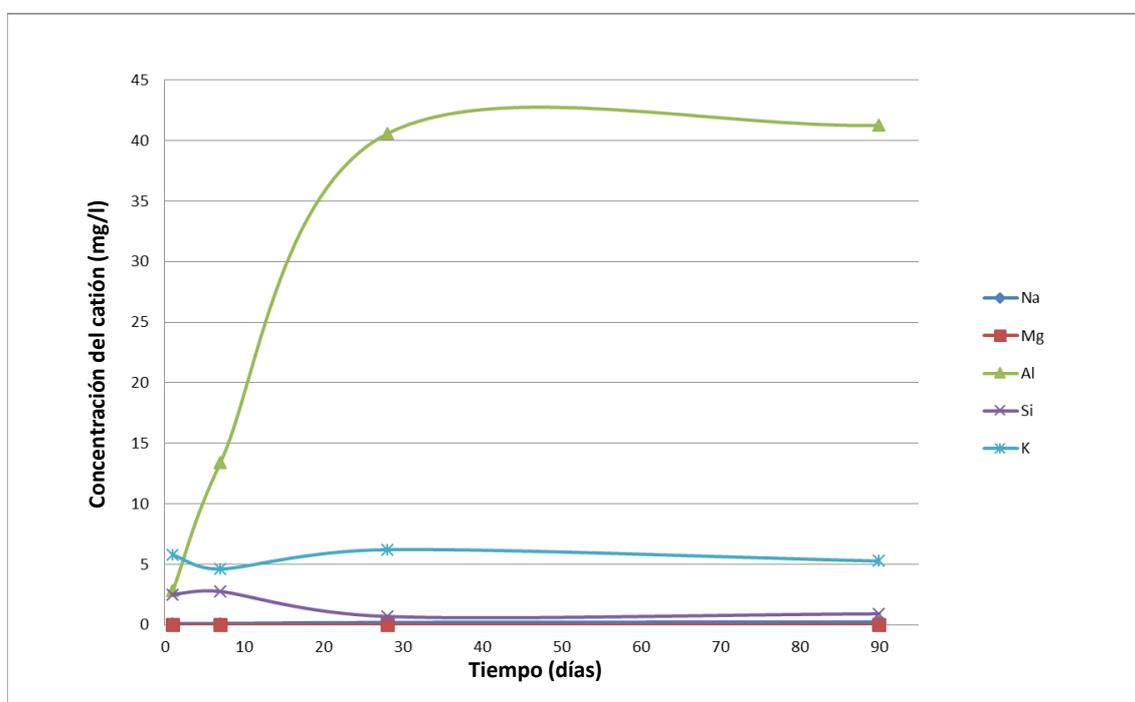


Figura 5.55. Evolución de los iones con el tiempo de reacción a 600°C/2h.

A 600°C/2h y 750°C/2h, la alúmina acuosa aumenta en disolución, durante los primeros 28 días y permanece casi constante en el rango de 1,3/1,5 mM a tiempos más largos. La presencia de activador químico en proporción de 1% no influye en el comportamiento de la alúmina en disolución. La evolución de la alúmina acuosa en el tiempo y la alta concentración en disolución sugiere, además de una fuerte degradación de los minerales primarios, la dificultad de la especie de alúmina acuosa ( $\text{AlO}_2^-$  en el medio alcalino), para ser incorporada en los minerales secundarios formados.

## Capítulo 5.

El  $K^+$  acuoso aumenta su concentración con el tiempo haciendo pensar en la sustitución de potasio por calcio en la región interlaminar de los filosilicatos 2:1, considerados como las únicas fases minerales que contienen este ion en la caolinita natural y mezcla calcinadas.

La evolución del ion K en disolución sugiere que el proceso se ve favorecido por la temperatura y el tiempo de reacción. Los contenidos de  $K^+$  acuoso confirman que no se precipita en ninguna forma secundaria. Cualquier sal soluble que pueda estar presente en la muestra sólida inicial se excluye, debido a la corrección realizada con las disoluciones en el blanco de referencia. La presencia de cinc favorece la sustitución de potasio interlaminar por calcio y cinc, que se incorpora a la estructura del filosilicato 2:1.

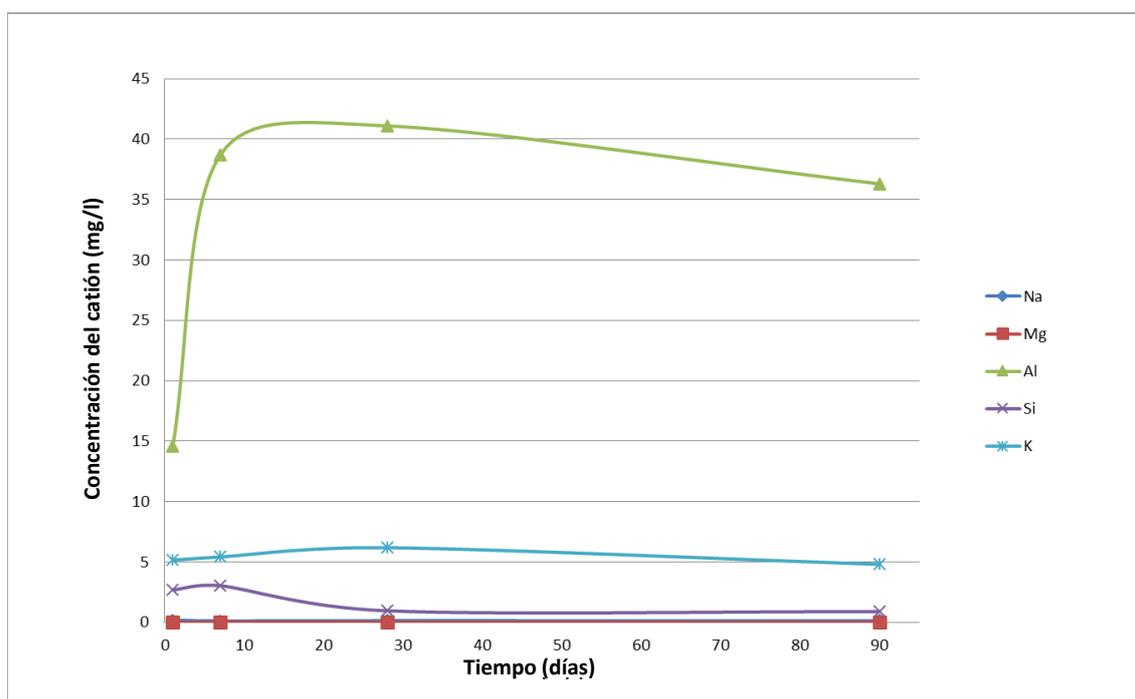


Figura 5.56. Evolución de los iones con el tiempo de reacción en la mezcla a 600°C/2h.

$Mg^{2+}$  y  $Na^+$  acuosos, aunque determinados por ICP-MS, no muestran información relevante ya que su concentración permanece ínfima.

Las reacciones de disolución/precipitación de calcita, determinan la concentración de carbonatos y bicarbonatos en disolución y, por tanto, la contribución de estas especies a la alcalinidad, por ello, el análisis de carbonatos se ha obviado en este estudio. Se asume que el contenido en calcita presente en la muestra, puede tener su influencia en la química de la disolución, básicamente, amortiguando el pH y como fuente de iones  $Ca^{2+}$ , equilibrando parcialmente la carga positiva en la disolución. También, se debe considerar que la exposición de la disolución a la atmósfera, producida durante la manipulación de las muestras, conduce a la carbonatación parcial de la disolución.

#### 5.4.2. Especiación química de las fases acuosas. Uso del código PHREEQC.

La especiación química de una fase acuosa consiste en el cálculo de las actividades de las especies en disolución y se considera la base para establecer los criterios de estabilidad termodinámica de los minerales en un sistema.

En la reacción de disolución (ecuación 5.1) de un mineral del tipo:



Se define constante de equilibrio (K) de la reacción de disolución (ecuación 5.2), al producto de actividad iónica en la fase acuosa teórica cuando se logra el equilibrio termodinámico con el mineral:

$$K = a_{A,eq}^x \cdot a_{B,eq}^y \quad (\text{ecuación 5.2})$$

Donde,  $a_{i,eq}$  es la actividad de la especie i en equilibrio con el mineral en condiciones de presión y temperatura dadas. Por definición, la actividad del sólido puro es la unidad.

El grado de desequilibrio de la reacción se evalúa mediante el índice de saturación (IS) (ecuación 5.3), definido como el logaritmo del cociente entre el producto de actividad iónica en la fase acuosa experimental ( $PAI = a_A^x \cdot a_B^y$ ) y la constante de equilibrio de la reacción de disolución (K):

$$IS = \log (Q/K) \quad (\text{ecuación 5.3})$$

Según su definición, valores positivos del índice de saturación indican la posibilidad del mineral hacia la precipitación (la fase acuosa está sobresaturada con respecto al mineral), por su parte valores negativos del índice de saturación, revelan la tendencia de la fase a la disolución (la fase acuosa está subsaturada con respecto al mineral) y valores próximos a cero, sugieren que la disolución está en equilibrio con el sólido.

La especiación química de las fases acuosas obtenidas tras los ensayos de disolución saturada de cal con la caolinita natural y las mezclas activadas a 600°C/2h y 750°C/2h a los diferentes tiempos de tratamiento (1, 7, 28, 90 y 360 días), así como los cálculos de solubilidad del sistema, se realizaron mediante el código de transporte reactivo PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). A partir del análisis químico de estas disoluciones, el modelo evalúa la distribución de especies químicas disueltas para calcular sus coeficientes de actividad termodinámica.

Finalmente, el código calcula los índices de saturación desde las constantes de equilibrio de las reacciones de disolución disponibles en su base de datos. Ésta combina referencias de diferentes fuentes, siendo la del código geoquímico PHREEQC una de las más completas para estudiar el estado de equilibrio de mezclas minerales complejas, en disoluciones acuosas.

Los datos de partida utilizados en el programa para realizar los cálculos de especiación-solubilidad fueron el pH y las concentraciones analíticas totales obtenidas mediante ICP-MS a una temperatura constante (25°C) de las especies disueltas:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  de cada disolución del ensayo puzolánico. Las medidas de  $\text{Mg}^{2+}$  realizadas por ICP-MS mostraron cantidades del mismo por debajo de la escala de  $\mu\text{M}$ . Con el fin de normalizar su concentración, se estableció la de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{M}$  en todo momento.

#### 5.4.3. Composición mineral de los sistemas caolinita natural y mezclas activadas a 600°C/2h/cal y 750°C/2h/cal.

Para obtener una buena predicción de la estabilidad de los productos de la reacción como función del tiempo, los índices de saturación de los minerales capaces de encontrarse en estado disuelto o precipitado en el sistema, se calcularon con el código PHREEQC y la base de datos termodinámicos, incluida en el mismo, LLNL (Lawrence Livermore National Laboratories). Los minerales cristalinos hidratados no incluidos en LLNL, se añadieron desde la base de datos THERMODDEM para obtener, así, un buen ajuste composicional (Blanc y col., 2007). De este modo, las composiciones seleccionadas de los minerales a estudiar son:

Compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato):  $\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}$

Stratlingita:  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10}$

Moscovita:  $\text{K}_1\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$

Geles CSH Ca/Si = 0,8:  $\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8}$

Geles CSH Ca/Si = 1,2:  $\text{Ca}_{1,2}\text{SiO}_{3,2}$  y

Geles CSH Ca/Si = 1,6:  $\text{Ca}_{1,6}\text{SiO}_{3,6}$

Las reacciones de disolución de minerales adquiridas desde la base THERMODDEM, se adaptaron, adecuadamente, para ajustarse al mismo formato de las especies acuosas de la base LLNL (en este caso  $\text{SiO}_2$  en lugar de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). La carga electroquímica en disolución fue equilibrada con el pH, mientras que el carbonato acuoso, no determinado en la disolución, se equilibró con calcita.

En las Figuras 5.57 y 5.58 se compara la evolución de los índices de saturación de los productos neoformados en la reacción puzolánica a los diferentes tiempos de reacción 1, 7, 28, 90 y 360 días para la caolinita natural y las mezclas activadas a 600°C/2h y 750°C/2h.

Stratlingita, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y moscovita con índices de saturación positiva, son los minerales con tendencia a precipitar, coincidiendo con las observaciones experimentales. Las fases de geles CSH con relaciones Ca/Si más altas, termodinámicamente se prevé que son más estables a corto plazo (1 día) siendo más inestables a largo plazo (7, 28, 90 y 360 días), lo que se justifica con la concentración de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  en disolución. Así, a corto plazo, cuando la concentración de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  es alta, los geles CSH con relaciones Ca/Si altas ven favorecida su formación. Al ir evolucionando la reacción, se reduce la disponibilidad de  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio

acuoso y, por tanto, la formación de geles CSH con relaciones Ca/Si menores son los existentes desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, si se tuviera en cuenta las consideraciones cinéticas, los geles CSH con relaciones Ca/Si más bajas se formarían más rápidamente, incluso permitiendo la incorporación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en un gel CSH ya formado.

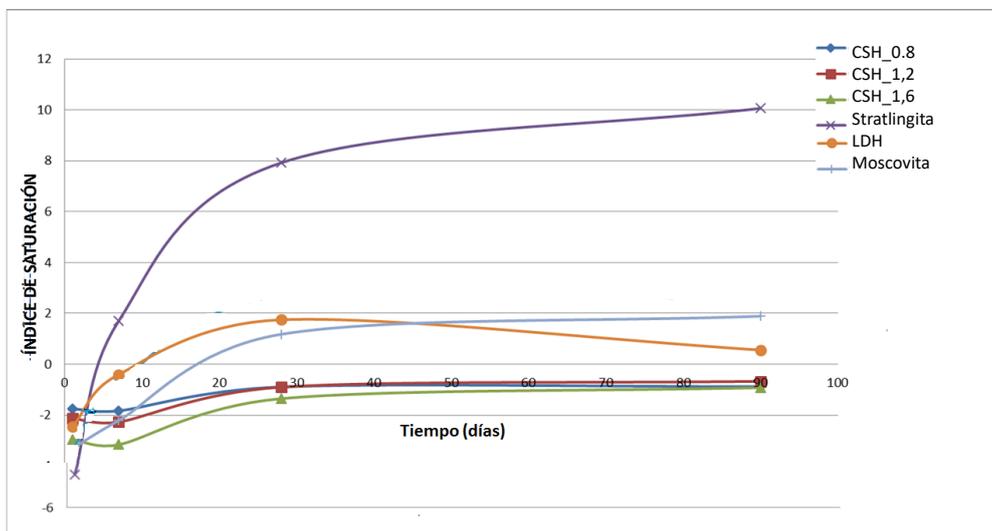


Figura 5.57. Índices de saturación de la caolinita natural activada a 600°C/2 horas y 750°C/2h.

Aunque el análisis termodinámico descrito no predice la precipitación de geles CSH, las tres fases consideradas de los mismos están cerca del equilibrio, por lo tanto, su precipitación se atribuye a factores cinéticos.

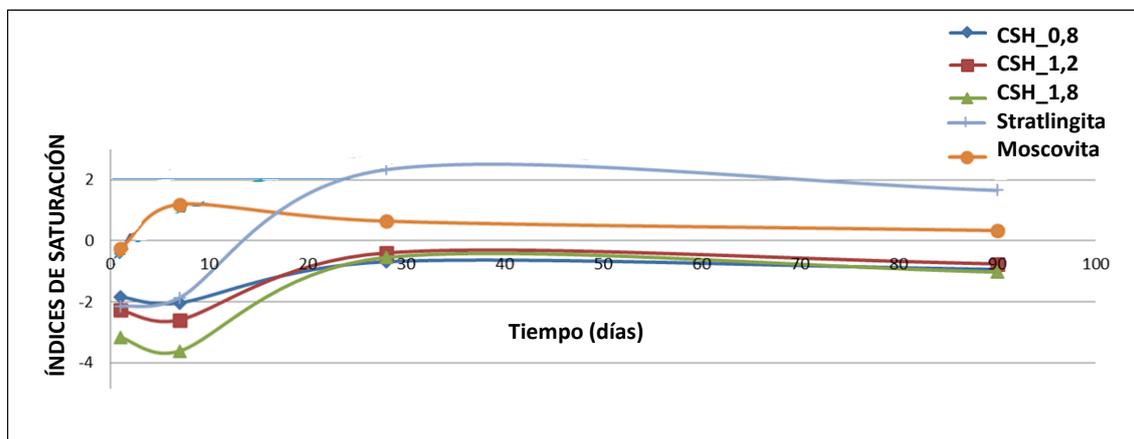


Figura 5.58. Índices de saturación de las mezclas activadas a 600°C/2 horas y 750°C/2h.

Por otro lado, las simulaciones de las mezclas activadas a 600°C/2h y 750°C/2h (Figura 5.58), tienen un comportamiento similar para stratlingita, moscovita y geles CSH al observado en la caolinita natural. Sin embargo, la presencia de óxido de zinc afecta a la estabilidad de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), con índices de saturación negativos y no se detectan en esas condiciones.

#### 5.4.4. Cálculo de los campos de estabilidad mediante el programa de modelización SUPCRT92.

Desde la evolución temporal de los índices de saturación obtenidos tras la especiación química de las fases acuosas experimentales, se definió la asociación más estable en el sistema, considerando las fases neoformadas en la reacción puzolánica de la caolinita natural y mezcla activada a 600°C/2h y 750°C/2h.

Como criterio se estableció que, los minerales más estables son aquellos que presentan índices de saturación positivos, es decir, los que están sobresaturados en las fases acuosas analizadas, es decir, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) ( $\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}$ ), stratlingita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10}$ ), moscovita ( $\text{K}_1\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ ). En el caso de los geles CSH, constituyentes de la fase amorfa cuantificada mediante difracción de rayos X, se consideran más estables los que se encuentran próximos al equilibrio. Pese al signo negativo se estableció que presentaban mayor probabilidad de formación los que poseen relaciones  $\text{Ca/Si} = 0,83$  del tipo tobermorita y composición  $\text{Ca}_{0,83}\text{SiO}_2(\text{OH})_{1,66}$ .

Se evalúan los campos de estabilidad de la asociación mineral formada por los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) / stratlingita y geles CSH para los productos de las reacciones puzolánicas de caolinita activada a 600°C/2h y 750°C/2h.

Para las mezclas de caolinita natural con 1% de ZnO calcinadas a 600°C/2h y 750°C/2h se evalúan los campos de estabilidad de la asociación mineral formada por moscovita / stratlingita y geles CSH, para los productos de las reacciones puzolánicas puesto que en estas condiciones se inhibe la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato).

Las estabilidades químicas de las disoluciones experimentales en los sistemas se evaluaron sobre la base de sus campos de estabilidad mineral con el programa de simulación SUPCRT92 (Johnson y col., 1992). Las propiedades termodinámicas estándar necesarias para calcular las constantes de equilibrio de cada reacción ( $\Delta G^\circ/\text{mol}$ ,  $\Delta H^\circ/\text{mol}$ ,  $S^\circ/\text{molK}$  y  $V^\circ/\text{cm}^3/\text{mol}$ ) y los coeficientes de Maier-Kelly ( $a/\text{J/molK}$ ,  $b/\text{J/molK}^2$  y  $c/\text{JK/mol}$ ) (Lothenbach y col., 2008).

En los sistemas caolinita natural activada/cal se evalúan los campos de estabilidad de la asociación mineral, considerando las reacciones de equilibrio entre 1º) compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato y stratlingita, 2º) compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato y geles CSH y, 3º) stratlingita y geles CSH. Se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones en función de las actividades de los cationes en fase acuosa, determinadas, previamente, con el código PHREEQC (Figura 5.59).

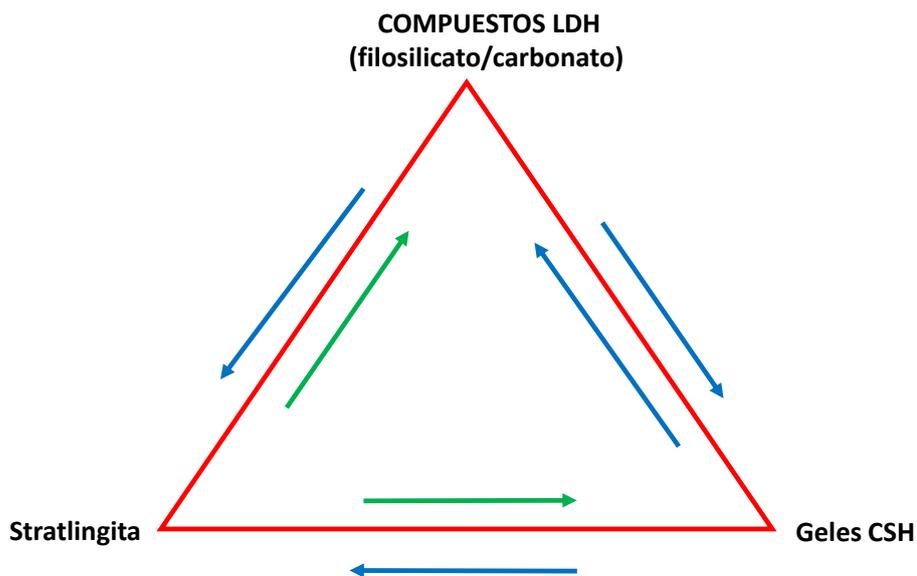


Figura 5.59. Esquema de la evaluación de los campos de estabilidad.

En la Figura 5.60 se representan los campos de estabilidad para el sistema LDH/stratlingita/gel CSH de caolinita natural calcinada a 600°C/2h y 750°C/2h. Las disoluciones a 1 día de reacción se ubican en el campo de estabilidad de los geles CSH, mientras que para el resto de los tiempos de reacción (7, 28, 90 y 360 días), estas mismas disoluciones evolucionan hacia el campo de la stratlingita. Las zonas de representación son prácticamente coincidentes en las dos temperaturas.

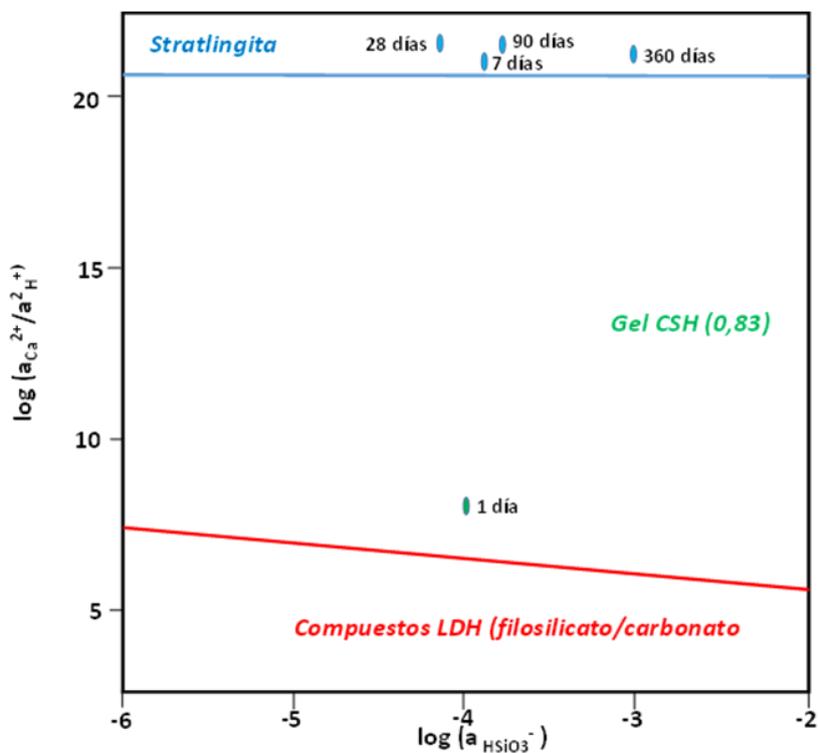


Figura 5.60. Diagrama de los campos de estabilidad para el sistema compuestos LDH (filosilicato/carbonato)/stratlingita/gel CSH a 40°C en sistemas a 600°C/2h y 750°C/2h.

Capítulo 5.

Las consideraciones cinéticas han sido desestimadas en este estudio debido a la falta de datos validados, pero es de esperar que participen también, de manera acusada, en la reactividad. En los sistemas mezcla activada/cal se evalúan los campos de estabilidad de la asociación mineral considerando las reacciones de equilibrio entre 1º) geles CSH y stratlingita, 2º) moscovita y geles CSH y, 3º) stratlingita y moscovita. Se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones en función de las actividades de los cationes en la fase acuosa, determinadas previamente con el código PHREEQC.

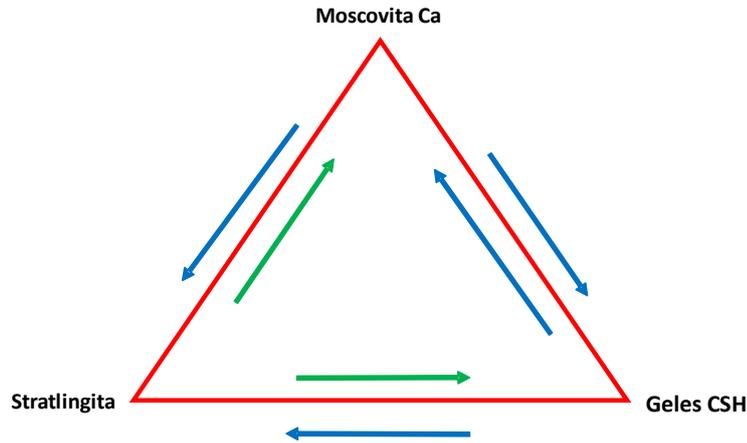


Figura 5.61. Esquema de la evaluación de los campos de estabilidad.

En la Figura 5.61 se representan los campos de estabilidad para el sistema moscovita/stratlingita/gel CSH correspondientes a las reacciones puzolánicas de las mezclas de caolinita natural con 1% ZnO calcinadas a 600°C/2h y 750°C/2h. Las disoluciones a 1 día de reacción se localizan en el campo de estabilidad de la moscovita, mientras que, para el resto de los tiempos de reacción (7, 28, 90 y 360 días las disoluciones se sitúan en el campo de la stratlingita. A 750°C/2h todas las disoluciones representativas de los tiempos de reacción se agrupan en el campo de estabilidad de los geles CSH.

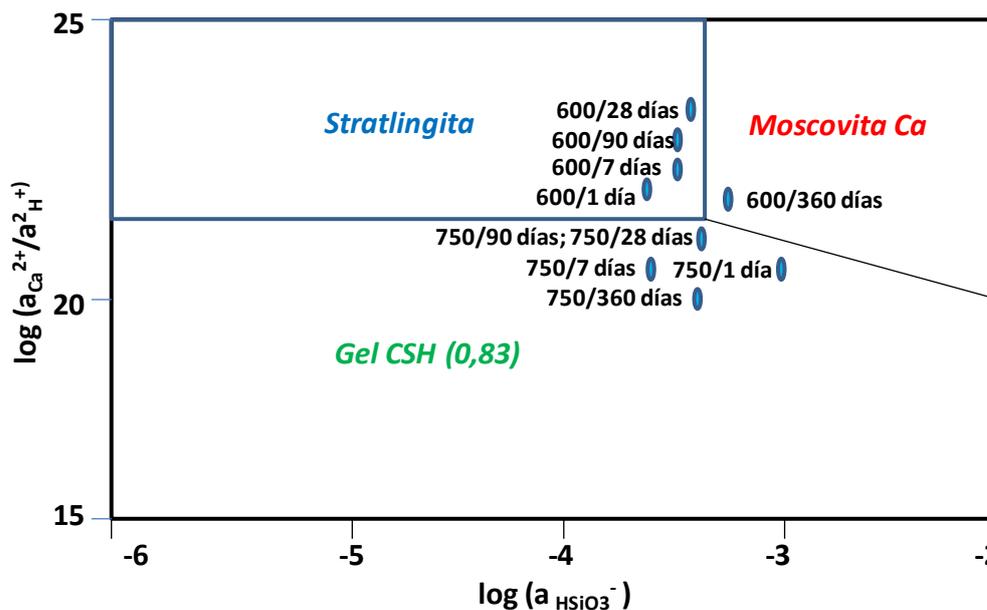


Figura 5.62. Campos de estabilidad para el sistema moscovita/stratlingita/gel CSH para mezclas con 1% de ZnO a 600°C/2h y 750°C/2h.

### 5.5. Estudio de la actividad puzolánica a 28 días de reacción en los sistemas caolinita natural y mezclas caolinita/calcita.

La incorporación de puzolanas de naturaleza silico-aluminosa a matrices cementantes está, desde hace décadas, rodeada de cierta incertidumbre por la posible formación de fases metaestables, las cuales pueden evolucionar dependiendo de las condiciones de curado, hacia fases cúbicas estables, lo que puede originar la pérdida de prestaciones de resistencias mecánicas y durabilidad en los cementos.

En este contexto, diferentes autores (Murat, 1983; Serry, 1984; Santos Silva y col., 2014; Frías y Cabrera, 2001) confirman que las fases hidratadas formadas en la reacción puzolánica de sistemas puros MK-cal dependen de la relación MK/cal, temperatura y tiempo de reacción. Así, los productos de la reacción a temperatura ambiente pueden ser geles CSH,  $C_4AH_{13}$ ,  $C_2ASH_8$  y  $C_4A\dot{C}H_{11}$  en función del resto de factores. Los contenidos altos de MK favorecen la formación de  $C_2ASH_8$  (Sabir y col., 2001). La formación de  $C_4AH_{13}$  depende de la saturación de hidróxido de calcio en la fase acuosa y de la abundancia de calcita y escasez de MK en la fase sólida (Atkins y col., 1991).

La presencia de estas fases hidratadas mejora las resistencias mecánicas, microporosidad y durabilidad de las matrices de cemento (Frías y Cabrera, 2000, Mleza y Haijaji, 2012, Sabir y col., 2001, Siddique y Klaus, 2009). Cuando el sistema MK/ cal se somete a altas temperaturas de curado, se identifican, además, las fases cúbicas de la serie de los granates, presentando los geles CSH,  $C_2ASH_8$  y  $C_4AH_{13}$  inestabilidad termodinámica en esas condiciones (Klimeshch y Ray, 1998; Cabrera y Frías, 2001; Rios y col., 2009). La presencia de fases cúbicas a largo plazo, produce una disminución de volumen en torno al 13%, un aumento de la porosidad y pérdida de resistencias de las matrices de cemento (Amboise y col., 1985).

Debido a este hecho, diferentes trabajos llevados a cabo por Frías (2006) y Frías y col. (2002, 2003, 2006,) profundizaron en el sistema MK/ cal (1:1 en peso) para estudiar la influencia del tiempo en los productos de la reacción. Sin embargo, hasta el momento existe una laguna sobre la influencia de calcita en distintas proporciones sobre la naturaleza de los productos de la reacción. Por este motivo, se aborda, a continuación, el estudio de los productos de reacción con disolución saturada de cal después de 28 días, que es el tiempo de curado para el cemento fijado por la normativa, en los sistemas caolinita natural y mezclas caolinita/calcita en proporciones (1:1), (1:2), (1:3), (2:1) y (3:1) activadas térmicamente a 600°C/2h y 750°C/2h,

#### 5.5.1 Caracterización de la fase líquida. Actividad puzolánica.

La Figura 5.63 recoge la evolución de los contenidos de cal fijada por las puzolanas activadas térmicamente (600°C/2h y 750°C/2h), caolinita natural y mezclas caolinita/calcita (1:1), (1:2), (1:3), (2:1) y (3:1).

Claramente, se aprecia que la activación térmica, genera un aumento de la reactividad de todas las mezclas con el hidróxido cálcico de la disolución saturada de cal. Este aumento de la

reactividad se puede explicar por la transformación de caolinita y moscovita en puzolanas activas y por la mayor desagregación que se observa en los agregados, después del tratamiento térmico.

En las muestras sin activar térmicamente, la incorporación de calcita en cualquiera de las proporciones testadas claramente inhibe la capacidad de fijar cal, observándose reducciones de cal fijada (Figura 5.63). La calcinación a 600°C/2h y 750°C/2h potencia la reacción puzolánica y aumenta la cal fijada; en cuanto a la presencia de calcita, se observa el mismo comportamiento que el descrito para las mezclas sin tratar térmicamente.

El aumento de la actividad puzolánica con la temperatura, se ha indicado anteriormente, que es consecuencia de la deshidroxilación de los filosilicatos 1:1 y 2:1 y de la pérdida de cohesión entre los agregados presentes en la caolinita natural que favorece el aumento de la superficie reactiva, factor que controla la reacción puzolánica. La presencia de calcita inhibe la actividad puzolánica

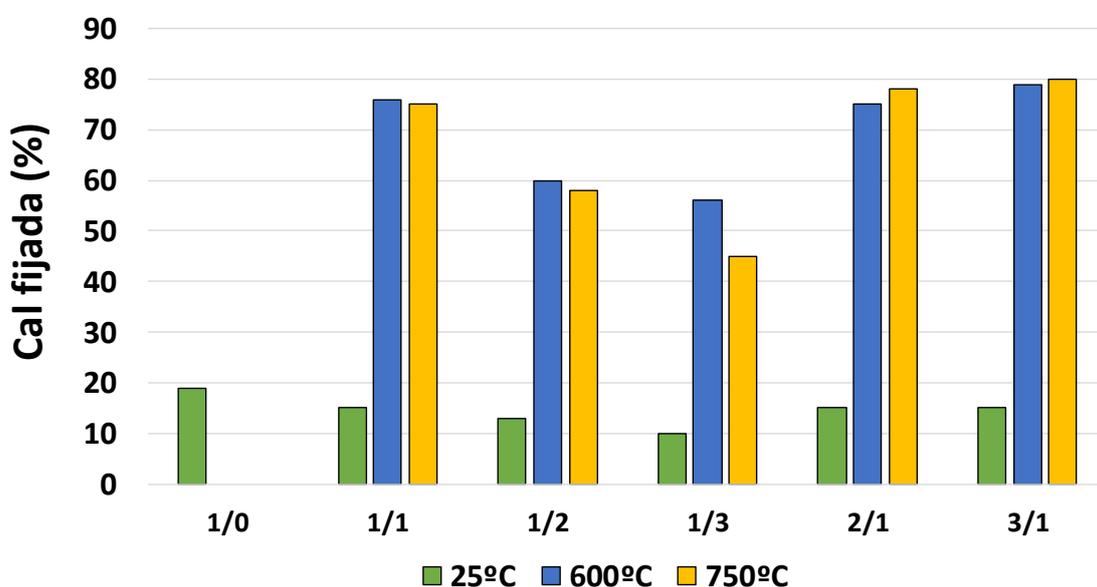


Figura 5.63. Evolución de la cal fijada (%) en caolinita natural y mezclas a 28 días de reacción.

### 5.5.2. Caracterización de la fase sólida mediante difracción de rayos X y SEM/EDX.

En los sistemas puzolana/cal siendo la puzolana, la caolinita y las mezclas caolinita-calcita a temperatura ambiente, después de 28 días de reacción, se observa, además de calcita, la reestructuración de moscovita 2M<sub>1</sub> en moscovita 3T con espaciados a (9,97Å, 3,34Å y 2,61 Å), la formación de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y de aluminato tetracálcico trece hidratado C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> (Figura 5.64). En la Tabla 5.16 se detecta la influencia de las proporciones de calcita en sus diferentes proporciones, sobre la frecuencia de cada fase hidratada; así, moscovita 3T y LDH (filosilicato/carbonato) son los productos de la reacción dominantes en las mezclas caolinita/calcita con proporción más elevada de caolinita (1:0), (2:1) y (3:1) respectivamente. La proporción (1:1) favorece la formación de LDH (filosilicato/carbonato). En las mezclas

caolinita/calcita con cantidad mayor de calcita (1:2) y (1:3), se potencia la formación del aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ).

Los productos de la reacción dependen de la relación metacaolinita/hidróxido de calcio (MK/CH) (Khatib y col., 1996; Wild y col., 1998). A temperatura ambiente, la caolinita sin activar condiciona unos productos de reacción caracterizados por la reestructuración de moscovita  $2M_1$  a moscovita  $3T$ , principalmente, y por la ausencia de stratlingita ( $C_2ASH_8$ ); en las mezclas la abundancia de calcita induce la formación del aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) (Tabla 5.16).

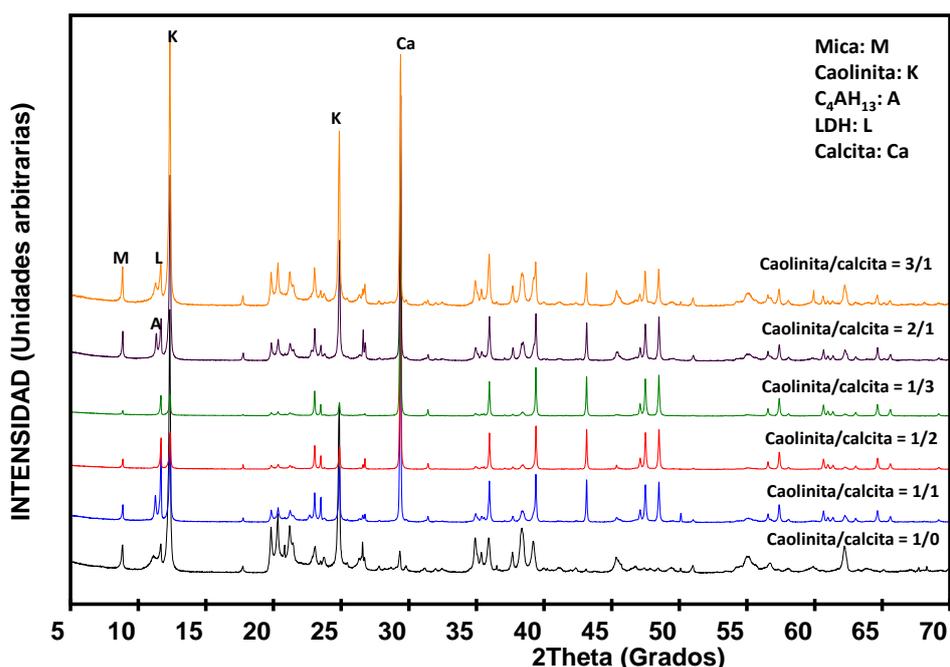


Figura 5.64. DRX de caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita en diferente proporción, a 28 días de tratamiento, en disolución saturada de cal.

Tabla 5.16. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas/ $Ca(OH)_2$  a 28 días.

K/Ca ratio	Temperatura (°C)	$R_B$	$X^2$	Calcita (%)	LDH (%)	Moscovita (%)	Cuarzo (%)	Caolinita (%)	$C_4AH_{13}$ (%)	Material amorfo (%)
1:0	25	7,23	7,3	6	6	23	3	28	n.d	34
1:1	25	6,59	6,9	30	12	19	trazas	14	3	22
1:2	25	8,18	8,2	39	8	17	trazas	12	3	21
1:3	25	6,29	5,3	45	6	15	trazas	9	4	21
2:1	25	9,17	6,4	25	5	21	trazas	22	trazas	24
3:1	25	8,65	8,9	20	4	22	n.d.	24	n.d	30

$R_B$  y  $X^2$ : factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

En la Figura 5.65 y Tabla 5.17 se muestran los resultados de DRX para los sistemas puzolana/cal siendo la puzolana, la caolinita y las mezclas caolinita-calcita activadas a  $600^\circ C/2h$ , después de 28 días de reacción con  $Ca(OH)_2$ .

Tabla 5.17. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas activadas a 600°C/2h/ Ca(OH)<sub>2</sub> a 28 días de reacción puzolánica.

K/Ca ratio	Temperatura (°C)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>	Calcita (%)	LDH (%)	Moscovita (%)	Cuarzo (%)	Stratlingita (%)	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (%)	Material amorfo (%)
1:0	600	5,26	3,5	21	4	19	7	30	n.d.	19
1:1	600	6,12	4,9	22	6	trazas	trazas	12	7	53
1:2	600	4,78	3,7	17	10	trazas	trazas	8	9	56
1:3	600	3,52	5,2	19	9	trazas	n.d.	6	11	55
2:1	600	5,41	6,9	21	5	3	n.d.	13	3	55
3:1	600	4,19	5,3	20	4	4	n.d.	16	trazas	56

R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>: factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

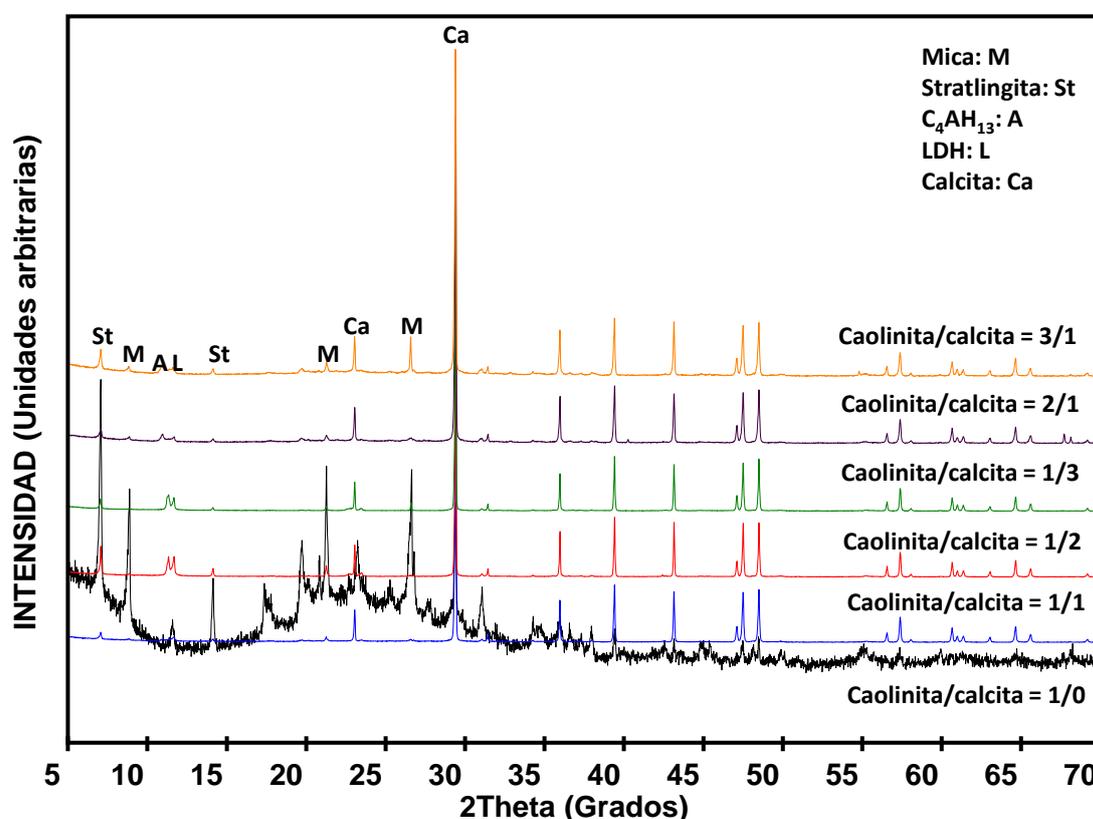


Figura 5.65. DRX de caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita activadas a 600°C/2h a 28 días de reacción puzolánica.

En los espectros de difracción además de moscovita 2M<sub>1</sub> presente en el material originario, se observan stratlingita (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>), aluminato tetracálcico trece hidratado (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>), compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y calcita. En los sistemas a 600°C 2h/Ca(OH)<sub>2</sub>, la abundancia de MK y de capas tetraédricas y octaédricas procedentes de la deshidroxilación parcial de las moscovitas 2M<sub>1</sub> provoca la reorganización de estructuras de moscovita 2M<sub>1</sub> hacia moscovita 3T como uno de los productos, siendo la stratlingita (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) la fase estable de la reacción puzolánica. Sin embargo, en las mezclas con predominio de calcita (1:2) y (1:3) son los productos

aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) y LDH (filosilicato/carbonato) (Tabla 5.17), los predominantes.

Los resultados de XRD correspondientes a los sistemas puzolana/cal, siendo la puzolana, la caolinita y las mezclas caolinita-calcita activadas a  $750^{\circ}C/2$  horas, después de 28 días de reacción con  $Ca(OH)_2$  aparecen en la Figura 5.66 y Tabla 5.18.

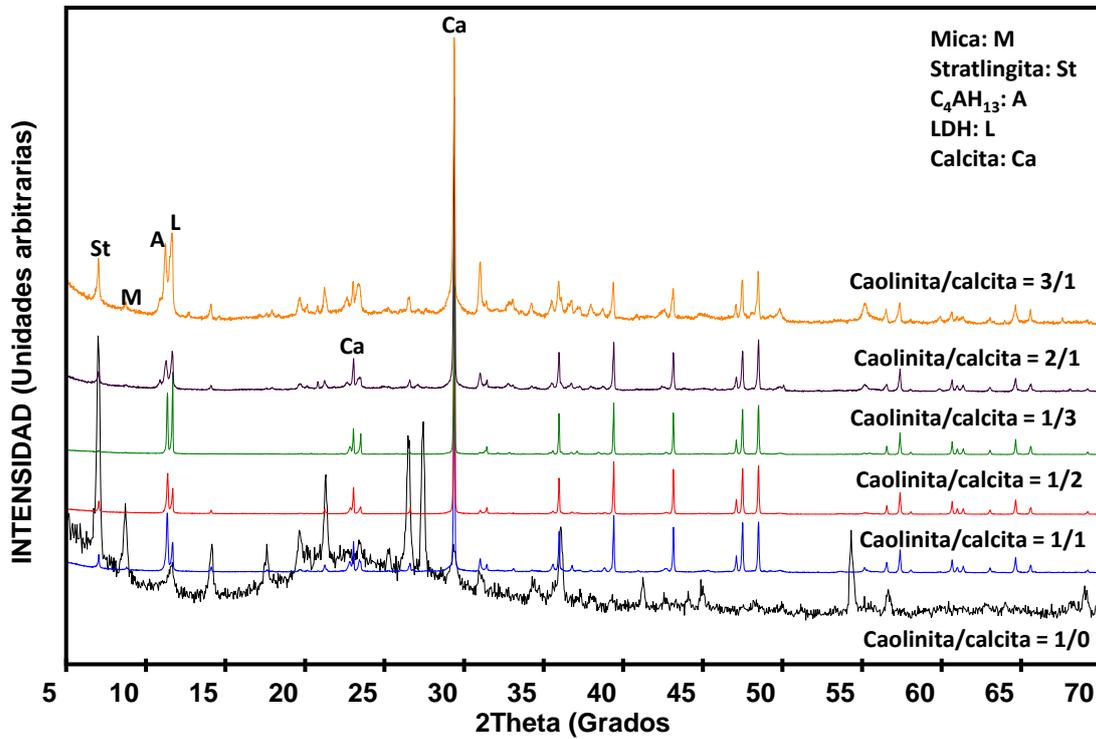


Figura 5.66. DRX de caolinita inicial y mezclas caolinita-calcita activadas a  $750^{\circ}C/2h$  a 28 días de reacción puzolánica.

Tabla 5.18. Cuantificación Rietveld de caolinita y mezclas activada  $750^{\circ}C/2h/ Ca(OH)_2$  a 28 días de la reacción puzolánica.

K/Ca ratio	Temperatura (°C)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>	Calcita (%)	LDH (%)	Moscovita (%)	Stratlingita (%)	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (%)	Material amorfo (%)
1:0	750	4,27	5,9	12	13	21	24	n.d.	30
1:1	750	5,18	6,4	36	16	n.d.	4	n.d.	44
1:2	750	6,22	7,2	39	15	n.d.	trazas	14	32
1:3	750	5,74	6,8	33	21	n.d.	trazas	18	28
2:1	750	4,39	7,6	32	24	4	12	15	13
3:1	750	6,43	7,9	24	26	5	14	19	12

R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>: factores de acuerdo; n.d. = no detectado.

En los sistemas caolinita y mezclas a  $750^{\circ}C$  2 horas/ $Ca(OH)_2$  se pone de manifiesto cómo la proporción de calcita determina la frecuencia de cada fase hidratada; así, la mezcla (1:1) favorece la formación de LDH (filosilicato/carbonato) e inhibe la stratlingita ( $C_2ASH_8$ ) y

Capítulo 5.

moscovita, fases que se vuelven a potenciar al aumentar la proporción de caolinita en las mezclas (2:1) y (3:1).

Cuando predomina calcita (1:2) y (1:3) y caolinita (2:1) y (3:1), se forma aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) y compuestos LDH (filosilicato/carbonato). Los productos de la reacción se representan en la Figura 5.67, en función de las proporciones de caolinita/calcita y la temperatura de calcinación.

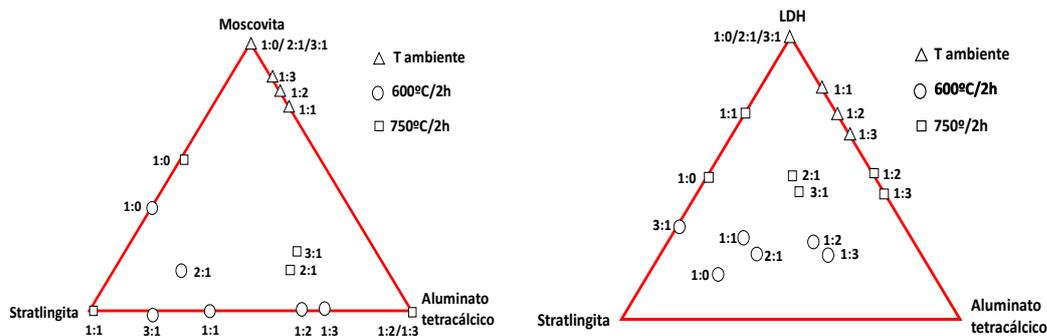


Figura 5.67. Diagramas triangulares para las mezclas a 28 días de reacción puzolánica, según los componentes mayoritarios.

Se aprecia el predominio de moscovita y LDH a temperatura ambiente en las mezclas ricas en caolinita. Cuando la calcita es mayor se forma, además, el aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ). A 600°C/2h y 750°C/2h, aparece stratlingita, además de moscovita y LDH, en mezclas con predominio de caolinita y la formación de aluminato tetracálcico trece hidratado, en mezclas con predominio de calcita.

Mediante SEM/EDX, después de 28 días de reacción puzolánica, en los sistemas a temperatura ambiente, hay geles CSH que se desarrollan sobre los defectos y fracturas estructurales de los filosilicatos, y que sirven como sustrato de crecimiento; la relación CaO/SiO<sub>2</sub> de 1,37 que presentan estos geles, los incluye en el grupo de geles CSH tipo I según la clasificación de Taylor, aunque cabe destacar la presencia alta de aluminio (23,51%) en su composición (Figura 5.68 y Tabla 5.19).

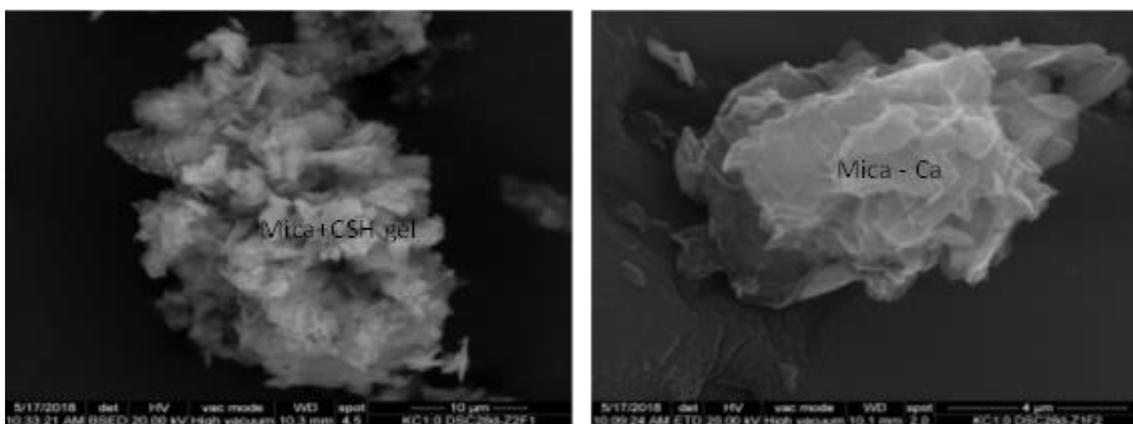


Figura 5.68. Izda.) Formación de CSH gel sobre mica. Dcha.) Mica – Ca, aspecto superficial.

Tabla 5.19. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana/Ca(OH)<sub>2</sub> a 28 días.

Óxidos (%)	CSH gel	LDH	Moscovita-Ca	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>
MgO	1,09 ± 0,07	n.d.	n.d.	n.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,51 ± 0,76	22,45 ± 1,18	39,63 ± 1,23	22,45 ± 1,18
SiO <sub>2</sub>	31,48 ± 1,37	29,27 ± 0,79	44,77 ± 1,58	29,27 ± 0,79
K <sub>2</sub> O	0,7 ± 0,09	0,56 ± 0,11	0,72 ± 0,19	n.d.
CaO	43,3 ± 0,43	47,08 ± 1,89	14,32 ± 0,82	48,28 ± 2,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 ± 0,26	0,65 ± 0,34	0,56 ± 0,12	n.d.

n.d. = no detectado.

Acompañando a los geles y sobre los mismos sustratos de crecimiento, hay moscovita enriquecida en calcio, con forma de microláminas arrugadas y curvadas (Figura 5.69 y Tabla 5.19) y estructuras laminares correspondientes a LDH (filosilicato/carbonato) y a aluminato tetracálcico trece hidratado C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>.

Después de la calcinación a 600°C/2h se forma stratlingita debido a la presencia de MK. En las mezclas con calcita (1:1), (1:2) y (1:3) los cristales de calcita depositados sobre los sustratos de filosilicatos reactivos actúan como núcleos de crecimiento ayudando a la formación de geles CSH con aspecto microlaminar arrugado y curvado, que recubren a calcita (Figura 5.70 y Tabla 5.20).

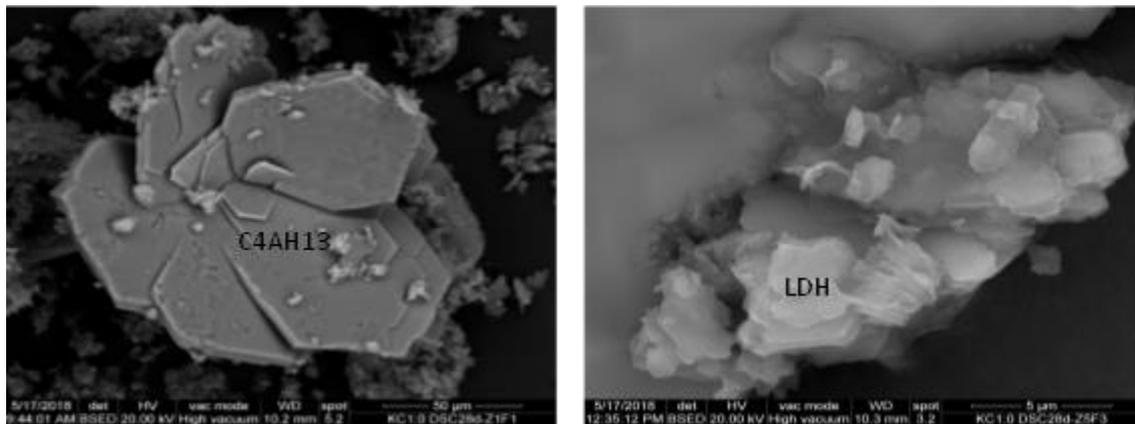


Figura 5.69. Izda.) Láminas de C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. Dcha.) Formación de LDH sobre mica.

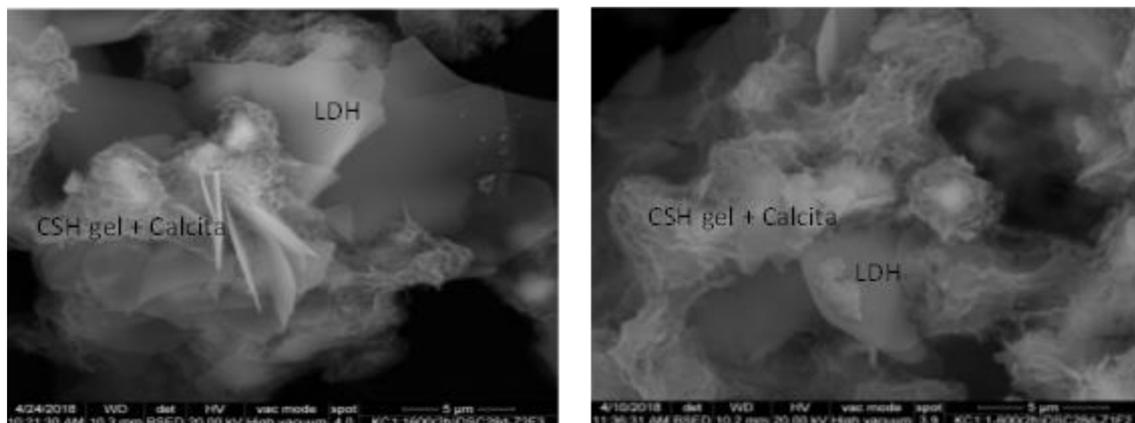


Figura 5.70. Izda.) CSH gel sobre calcita. Dcha.) Formación de LDH sobre CSH gel.

Capítulo 5.

La relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de estos geles (1,48) aumenta ligeramente respecto, a los geles formados en las muestras sin tratar térmicamente, aunque se siguen incluyendo en el grupo de geles CSH tipo I, según la mencionada clasificación de Taylor. Estos geles, a su vez, sirven de sustrato para el crecimiento de láminas LDH (filosilicato/carbonato) y de stratlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ). Al aumentar la proporción de calcita (1.2) y (1:3) aparecen láminas del aluminato tetracálcico trece hidratado ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) (Figura 5.71 y Tabla 5.20).

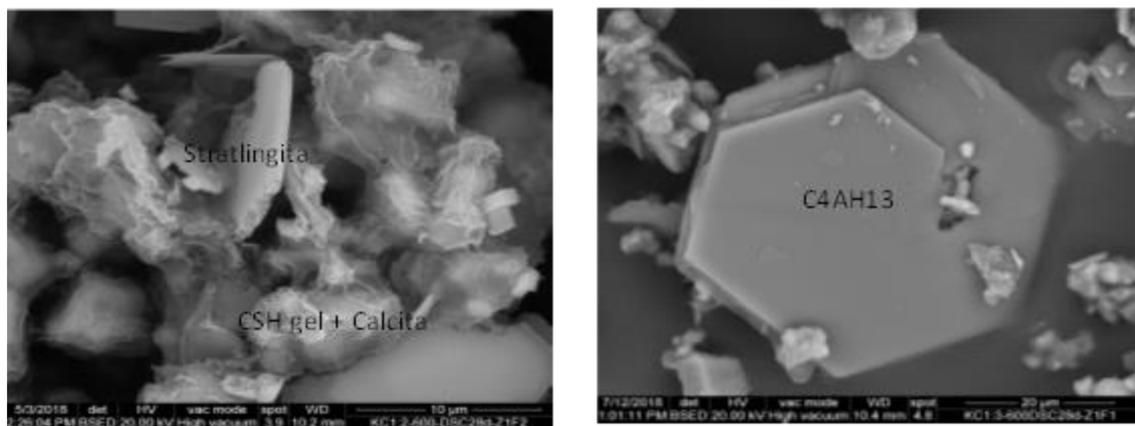


Figura 5.71. Agregado de CSH gel sobre calcita y stratlingita. Lámina de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

Tabla 5.20. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana  $600^\circ\text{C}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 28 días.

Óxidos (%)	CSH gel	CSH gel + Calcita	LDH	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$22,22 \pm 0,54$	$12,87 \pm 0,62$	$20,50 \pm 1,32$	$33,56 \pm 1,48$	$32,35 \pm 1,29$
$\text{SiO}_2$	$31,36 \pm 1,82$	$17,65 \pm 0,53$	$22,97 \pm 1,68$	$25,07 \pm 1,12$	$1,37 \pm 0,36$
<b>CaO</b>	$46,42 \pm 1,39$	$69,48 \pm 1,72$	$56,53 \pm 1,91$	$41,38 \pm 1,67$	$66,28 \pm 1,85$

Por SEM/EDX se comprueba como la calcinación a  $750^\circ\text{C}/2\text{h}$  favorece la formación de geles CSH recubriendo los cristales de calcita y a expensas de ellos, el crecimiento de las láminas de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) (Figura 5.72 y Tabla 5.21).

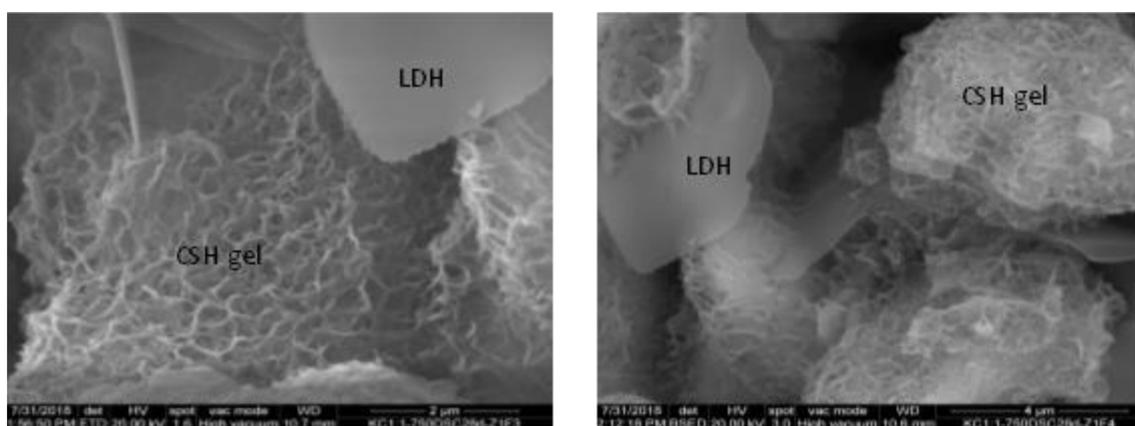


Figura 5.72. Agregado de CSH gel sobre calcita y formación de LDH.

Al crecer la proporción de calcita en las mezclas (1:2) y (1:3), los agregados de geles tienen aspectos más redondeados y compactos, hecho que dificulta el crecimiento de láminas sobre su superficie. Destaca en estas condiciones la formación de láminas de aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) (Figura 5.73 y Tabla 5.21).

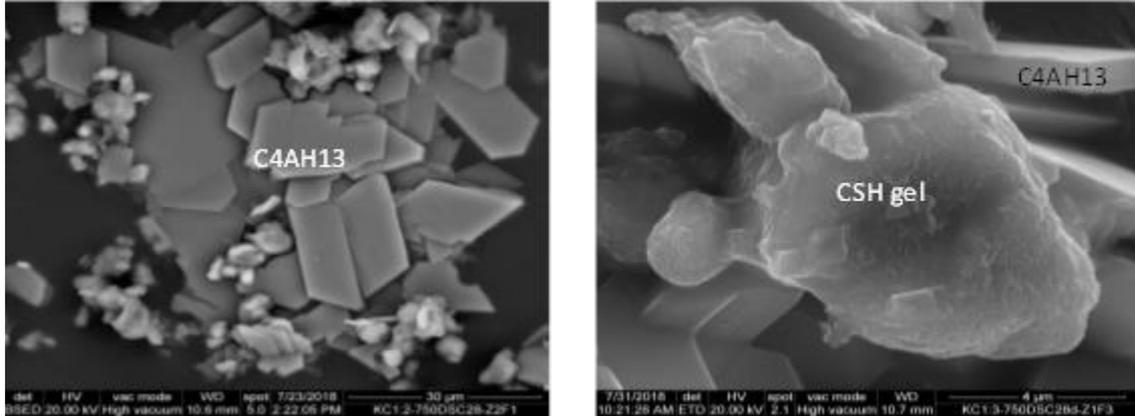


Figura 5.73. Izda.) Agregado de  $C_4AH_{13}$ . Dcha.) Detalle agregado de CSH gel.

La presencia de MK y moscovita ligeramente deshidroxilada, después de la calcinación a  $600^\circ C/2h$  y  $750^\circ C/2h$ , ayuda en la formación de stratlingita, como producto de reacción dominante en ausencia de calcita. La calcita en las muestras (1:1) hace que los geles CSH se desarrollen recubriendo cristales formando agregados con aspecto microlaminar arrugado y curvado que induce el desarrollo de láminas sobre su superficie. Sin embargo, el aumento de calcita en las mezclas (1:2) y (1:3) hace que los geles CSH tiendan a ser más esféricos y compactos, dificultando la formación de láminas sobre su superficie. En estas condiciones el aumento de calcita lleva a la formación de  $C_4AH_{13}$ .

Tabla 5.21. Análisis químico por EDX en sistemas puzolana  $750^\circ C/Ca(OH)_2$  a 28 días.

Óxidos (%)	CSH gel + Calcita	LDH	$C_2ASH_8$	$C_4AH_{13}$
$Al_2O_3$	$4,19 \pm 0,52$	$18,83 \pm 1,62$	$29,45 \pm 1,94$	$31,78 \pm 1,36$
$SiO_2$	$7,91 \pm 0,36$	$34,22 \pm 1,47$	$23,19 \pm 2,14$	$2,61 \pm 0,27$
$CaO$	$87,90 \pm 2,57$	$46,97 \pm 1,72$	$47,36 \pm 1,75$	$65,61 \pm 1,93$

En las mezclas con calcita, los geles CSH la recubren y forman agregados microlaminares arrugados. Estos geles son el sustrato de crecimiento de los productos laminares de la reacción puzolánica debido a su forma esponjosa, con alta superficie reactiva, sobre la que crecen las láminas. El aumento de calcita en las mezclas (1:2) y (1:3) a  $600^\circ C/2h$  no modifica, de forma sustancial, el aspecto de los agregados de geles CSH, sin embargo, en las mezclas a  $750^\circ C/2h$ , el aumento en las proporciones de calcita transforma el aspecto de los geles CSH existentes que tienden a ser más esféricos y compactos, inhibiendo la formación de láminas sobre su superficie.



## Capítulo 6. CONCLUSIONES

### Respecto a la caracterización de la caolinita natural.

La caolinita natural está compuesta principalmente por  $\text{SiO}_2$  (45,04%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39,35%). Destaca la baja proporción  $\text{CaO}$  (0,05%) comparada con las puzolanas de residuos industriales. El valor de 13,13% debido a la pérdida por calcinación (PPC) se debe a los procesos de deshidroxilación de los filosilicatos 1:1 caolinita y 2:1 moscovita.

La mineralogía de la caolinita natural se compone de caolinita (45%), moscovita (30%), cuarzo (18%) y material amorfo (7%). La forma de los registros de difracción de rayos X, pone de manifiesto un alto grado de cristalinidad para caolinita y moscovita y un grado de cristalinidad muy bajo para cuarzo. Cabe destacar la ausencia de calcita.

La morfología de la caolinita natural está constituida por agregados de caolinita y moscovita con tamaños variables, desde la escala nanométrica hasta las 100  $\mu\text{m}$ . Las superficies son compactas mostrando el aspecto laminar típico de estos filosilicatos. Además, las superficies son rectas, uniformes, con escasos defectos superficiales, bordes de agregados bien definidos y un incipiente grado de degradación, observado por la falta de continuidad en algunos puntos.

El análisis químico superficial indica una composición de silicio y aluminio en la caolinita que se ajusta a la fórmula estructural ideal del filosilicato 1:1 dioctaédrico. En la mica, además de silicio y aluminio, el análisis químico superficial detecta hierro, potasio, titanio y magnesio, ajustándose la fórmula estructural al filosilicato dioctaédrico 2:1 en el que se han producido sustituciones isomórficas de los cationes tetraédricos,  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , y octaédricos,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

La caracterización microestructural de la caolinita natural indica que, en las fases, el aluminio se puede encontrar en coordinación tetraédrica y octaédrica, mientras que el silicio solamente se puede encontrar en coordinación tetraédrica.

## Capítulo 6.

El intervalo de transformación de la caolinita a metacaolinita (MK), mediante un proceso de deshidroxilación, se inicia a 430°C y se completa a 650°C, siendo 480°C la temperatura de máxima transformación. La destrucción total de la estructura de MK y el inicio del proceso de deshidroxilación de la moscovita, se produce a 950°C.

### **Respecto a la caracterización de la caolinita natural y mezcla calcinadas.**

La caolinita natural activada está constituida, principalmente, por SiO<sub>2</sub> (54,04%-53,52%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43,25%-42,74%). En la mezcla se detecta, además, el catalizador químico añadido (1% ZnO). El aumento en la temperatura de calcinación produce mayor proporción de SiO<sub>2</sub> y menor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de pérdida de peso por calcinación (PPC). Este último parámetro se asocia con los procesos de deshidroxilación de los filosilicatos presentes en la caolinita natural.

La calcinación a 600°C/2h origina la deshidroxilación total de la caolinita y parcial de la moscovita. La caolinita se transforma en MK, fase que mantiene la unión de capa tetraédrica y octaédrica. La moscovita da lugar a fases de transición con ruptura parcial de la red cristalina. La calcinación a 750°C/2h produce la eliminación total de MK, formando SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la reorganización de la moscovita dando fases parcialmente deshidroxiladas. En las mezclas el ZnO no se detecta como fase cristalina.

Morfológicamente la calcinación produce en los agregados de filosilicatos: ruptura, formas fibrosas, bordes mal definidos, presencia de oquedades y descamación superficial. Esta degradación se favorece al aumentar la temperatura a 750°C/2h. En las mezclas, el óxido de zinc (ZnO) potencia el proceso de desagregación y se fija sobre la superficie de los agregados rellenando oquedades y bordes.

La calcinación mantiene el silicio en coordinación (IV) tetraédrica, aumenta en la capa tetraédrica la sustitución de silicio por aluminio, potencia en la capa octaédrica la existencia de aluminio en coordinación (V) y su transformación a la coordinación de aluminio (VI) octaédrico, más estable. El óxido de zinc no se modifica estructuralmente con el tratamiento térmico empleado y su presencia en las mezclas, no produce ningún cambio en los resultados obtenidos.

La calcinación y la presencia de óxido de zinc (ZnO) aumentan el área superficial de los agregados debido al proceso de desagregación estructural que potencian estos factores en los filosilicatos, originando un aumento de la porosidad y de la superficie reactiva. Este comportamiento es más acusado al aumentar la temperatura de calcinación a 750°C/2h.

### **Respecto a la actividad puzolánica.**

La caolinita natural y mezcla activadas logran alta actividad puzolánica hasta alcanzar su valor máximo a los 90 días de reacción. La temperatura y el ZnO aumentan la reactividad de la puzolana al favorecer la desagregación de sus constituyentes microgranulares. A 750°C/2h y tiempo de reacción máximo (360 días), disminuye la reactividad de la puzolana por formación de óxidos dobles libres junto con los productos de la reacción.

**Respecto a la cinética de reacción de los sistemas caolinita natural y mezcla activadas/cal.**

Los productos de la reacción en los sistemas caolinita natural activada/cal fueron fases amorfas de geles CSH y CSAH junto con las fases cristalinas moscovita 3T, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), stratlingita y calcita. La calcinación produce deshidroxilación del filosilicato 1:1 y del 2:1 que, inicialmente, reaccionan formando fases metaestables (compuestos LDH (filosilicato/carbonato) y moscovita 3T, respectivamente). Estas fases evolucionan hacia la formación de la fase estable, stratlingita.

La calcinación a 750°C/2h aumenta los contenidos de las fases reactivas y potencia la formación y evolución de los productos de la reacción. En estas condiciones las fases amorfas aumentan a edades largas. Para las dos temperaturas de calcinación (600°C/2h y 750°C/2h) la reacción puzolánica se completa a los 90 días de tratamiento.

En la mezcla activada a 600°C/2h y 750°C/2h, stratlingita y moscovita 3T son los productos cristalinos de reacción observados en todos los tiempos analizados, siendo la stratlingita la fase estable de la reacción puzolánica. La calcita aparece a todas las edades. A 750°C/2h, el cuarzo solo se detecta a edades cortas y destaca el aumento de fases amorfas en todos los casos.

La presencia de ZnO en la mezcla inhibe la formación de los compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) que son las fases metaestables de la reacción puzolánica cuando existe abundancia de capas tetraédricas y octaédricas parcialmente deshidroxiladas. El aumento de la temperatura a 750°C/2h no influye en los resultados de la cinética de reacción.

Los estudios morfológicos ponen de manifiesto que el mecanismo de formación de los productos de la reacción es la nucleación heterogénea, puesto que las estructuras de los materiales formados se desarrollan y crecen sobre un sustrato (agregado) que ejerce de soporte o núcleo de cristalización.

Microagregados de filosilicatos muy porosos es el soporte sobre el que nuclean geles de CSH y CSAH. Al aumentar el tiempo de reacción, el tamaño y la proporción de los mencionados geles se incrementa. La calcinación a 750°C/2h favorece la reacción puzolánica y como consecuencia el tamaño y la proporción de los geles CSH, es mayor para cada tiempo de reacción.

Tanto los microagregados de filosilicatos y geles CSH y CSAH actúan como soporte de cristalización para los productos de la reacción con texturas hexagonales laminares, como moscovita 3T, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y stratlingita.

Los estudios morfológicos por SEM para las dos temperaturas de calcinación estudiados indican que los productos de la reacción son los mismos, crecen sobre los sustratos de filosilicatos deshidroxilados y el tamaño es directamente proporcional al tiempo y la temperatura. Los análisis químicos por EDX indican la presencia de calcio en la moscovita 3T y de hierro y potasio en las estructuras LDH, induciendo a que participan en los sustratos de nucleación.

## Capítulo 6.

La presencia de ZnO condiciona la ruptura de los agregados y favorece la incorporación de calcio y cinc en los productos de la reacción. Como consecuencia se inhibe la aparición de compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato), la stratlingita forma maclas con el eje trigonal como ley de macla y la moscovita 3T se separa en láminas por la región interlaminar (001). El aumento de temperatura y tiempo potencia estos efectos.

Se detectan grupos carbonato en la estructura de la calcita y grupos carbonato en región interlaminar que neutralizan la carga positiva de esta región en las estructuras tipo LDH (filosilicato/carbonato). En todos los productos de hidratación el silicio está en coordinación tetraédrica, mientras que el aluminio se presenta en coordinación tetraédrica y octaédrica.

### **Respecto al análisis termodinámico de la estabilidad de los productos de reacción puzolánica.**

La disponibilidad de iones calcio en la disolución acuosa, que depende del pH, es la responsable de la evolución de la reacción puzolánica. La ausencia de variaciones significativas y la mayor precisión de ICP-MS respecto a las valoraciones con EDTA condicionan la selección de la técnica de ICP-MS para la determinación de las concentraciones de los iones en disolución acuosa a temperatura ambiente constante. Su especiación química se efectúa mediante el programa PHREEQC para optimizar las medidas de pH a 25°C.

Los iones calcio en disolución se incorporan a las estructuras de las fases metaestables de forma rápida hasta 28 días de reacción, y de forma lenta a edades largas, a las fases estables, estabilizándose la reacción puzolánica a partir de 90 días de reacción. El aumento de temperatura y la presencia de activador químico en las mezclas, ayuda en la incorporación de los iones calcio y cinc en las estructuras de las fases estables.

Los contenidos bajos de sílice acuosa sugieren un rápido proceso de nucleación de fases metaestables con escasa liberación de sílice a la disolución. La concentración elevada de alúmina acuosa y su evolución en disolución indican la alta degradación de los minerales primarios y la dificultad de la especie de alúmina acuosa, para incorporarse en los minerales secundarios. El incremento de temperatura y la presencia de un activador químico no influyen en el comportamiento de estos iones en disolución

El tiempo de reacción facilita la sustitución de potasio por calcio en la región interlaminar de los filosilicatos 2:1. Este proceso se ve favorecido, además, por la temperatura. La presencia de cinc potencia la sustitución del potasio interlaminar de los filosilicatos 2:1, con la inclusión, en la estructura, de calcio y cinc. Las concentraciones de magnesio y sodio acuosos son muy bajas.

El análisis de estabilidad para el sistema caolinita natural activada/cal evidencia que las fases de geles CSH son termodinámicamente estables a un día de reacción, evolucionando el sistema al campo de estabilidad de la stratlingita para el resto de los tiempos analizados. En el sistema mezcla activada/cal a 600°C/2h, moscovita es la fase termodinámicamente estable a un día de reacción, evolucionando el sistema al campo de estabilidad de la stratlingita para el resto de los

tiempos analizados. A 750°C/2h las fases de la reacción termodinámicamente estables son los geles CSH.

**Respecto a la cinética de reacción de los sistemas caolinita natural y mezclas con calcita activadas/cal.**

Claramente, se aprecia que la activación térmica, genera un aumento de la reactividad de todas las mezclas con el hidróxido cálcico de la disolución saturada de cal. Este aumento de la reactividad se puede explicar por la transformación de caolinita y moscovita en puzolanas activas y por la mayor desagregación que se observa en los agregados, después del tratamiento térmico. La presencia de calcita inhibe la actividad puzolánica

Los productos de la reacción después de 28 días en los sistemas caolinita natural y mezclas con calcita fueron, además de los geles CSH, moscovita 3T, compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) y aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ). A temperatura ambiente, moscovita 3T y LDH (filosilicato/carbonato) son los productos de la reacción predominantes en las mezclas. La contribución mayor de calcita favorece la presencia de aluminato tetracálcico trece hidratado ( $C_4AH_{13}$ ). La misma proporción de caolinita y calcita potencia la aparición de LDH (filosilicato/carbonato).

En las mezclas con la misma proporción caolinita/calcita, la calcinación a 600°C/2h lleva hacia stratlingita como fase dominante de la reacción, mientras que a 750°C/2h lo hace hacia LDH (filosilicato/carbonato). En el resto de las mezclas se favorece la formación del  $C_4AH_{13}$  y del LDH (filosilicato/carbonato), en todas las condiciones de calcinación.

Los geles CSH se desarrollan sobre los defectos estructurales de los filosilicatos que actúan como sustrato de crecimiento. En las mezclas con calcita, los geles CSH recubren la calcita formando agregados microlaminares arrugados, con alta superficie reactiva sobre la que nuclean los productos laminares de la reacción puzolánica. En las mezclas a 750°C/2h, la mayor proporción de calcita, modifica el aspecto de los geles CSH hacia formas esféricas y compactas, evitando la formación de láminas sobre su superficie.

Como **conclusión final** y de acuerdo a los resultados, se puede establecer que el material obtenido tras activación química y térmica de la caolinita natural presenta una alta actividad puzolánica y es idóneo para ser utilizado como material cementante suplementario en la fabricación de mezclas comerciales de cemento.

Desde un punto de vista energético, económico y medioambiental, la calcinación a 600°C/2h y la adición del 1% de ZnO suponen las condiciones óptimas de activación térmica y química, mejorando la reacción puzolánica y favoreciendo la formación de los productos estables de la reacción, lo que influye, de manera directa en las propiedades mecánicas y de durabilidad del material.



## Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA

A-COM (2010). CE. EUROPA 2020. Una estrategia para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador. Oficemen Homepage. Disponible online: [www.oficemen.com](http://www.oficemen.com) (consultado el 9 de septiembre de 2019).

Álvarez-Fernández García, R., Fernández-Iglesias, N., López-Chaves, C., Sánchez-González, C., Llopis, J., Montes-Bayón, M., Bettmer, J. (2019). Complementary techniques (ICP-MS, TEM, and HPLC-ICP-MS) reveal the degradation of 40 nm citrate-stabilized Au nanoparticles in rat liver after intraperitoneal injection. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 55, 1–5. DOI: 10.1016/j.jtemb.2019.05.006.

Ambroise, J., Murat, M., Pera, J. (1985). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related mineral. VI. Experimental conditions for strength. *Cement and Concrete Research* 15, 83-88. DOI: 10.1016/0008-8846(85)90011-0.

Ambroise, J., Murat, M., Pera, J. (1986). Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals. *Silicates Industries* 7(8), 99-107.

Amos, W.B., White, J.G. (2003). How the confocal laser scanning microscope entered biological research. *Biology of the cell* 95, 335-342. DOI: 10.1016/s0248-4900(03)00078-9.

Aprianti, E., Shafiqh, P., Bahri, S., Farahani, J.N. (2015). Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials* 74, 176–187. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010.

Aras, A., Kristaly, F. (2019).  $\alpha$ -Cristobalite formation in ceramic tile and sewage pipe bodies derived from Westerwald ball clay and its effect on elastic-properties. *Applied Clay Science* 178, 105126. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105126.

Atkins, M., Glasser, F.P., Kindness, A. (1991). Phase relations and solubility modelling in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system for application in blended cements, pp. 215-20. En: *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, vol. 212. Materials Research Society (ed.), Pittsburgh PA, USA.

Bailey, S.W. (1980). Structures of layer silicates. En: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Brindley, G.W. y Brown, G. (eds.). Mineralogical Society, London, 1- 123.

Bailey, S.W. (1984). Review of cation ordering in micas. *Clay and Clay Minerals* 32, 81-92. DOI: 10.1346/CCMN.1984.0320201.

Banfill, P.F.G., Rodríguez, O., Sánchez de Rojas, M.I., Frias, M. (2009). Effect of activation conditions of a kaolinite based waste on rheology of blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* 39, 843-848. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.06.010.

## Capítulo 7.

Bich, Ch., Ambroise, J., Péra, J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44, 194-200. DOI: 10.1016/j.clay.2009.01.014.

Bish, D.L., Howard, S.A. (1988). Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography* 21, 86-91. DOI: 10.1107/S0021889887009415.

Bloss, D.F. (1989). *An Introduction of the Methods of Optical Crystallography*. Ed. Omega. Madrid, Spain.

Bosch, E. (2004). Sir Godfrey Newbold Hounsfield y la Tomografía Computada, su contribución a la medicina moderna. *Revista Chilena de Radiología, versión On-line*, 10 (4), 127-134.

Boschian, G., Caramella, D., Saccà, D., Barkai, R. (2019). Are there marrow cavities in Pleistocene elephant limb bones, and was marrow available to early humans? New CT scan results from the site of Castel di Guido (Italy). *Quaternary Science Reviews* 215, 86-97. DOI: 10.1016/j.quascirev.2019.05.010.

Bouabid, R., Nater, E. A., Bloom, P. R. (1995). Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX. *Geoderma* 66, 137-149. DOI: 10.1016/0016-7061(94)00060-N.

Brindley, G. W., Brown, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society Monograph nº 5. London, UK.

Brown, J.M., Newton, C.J. (1994). Quantified three-dimensional imaging of pitted aluminium surfaces using laser scanning confocal microscopy. *British Corrosion Journal* 29 (4), 261-269. DOI: 10.1179/000705994798267476.

Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Ceramic Society* 60 (2), 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

Calzado, A., Geleijns, J. (2010). Tomografía Computarizada. Evolución, principios técnicos y aplicaciones. *Revista Física Medica* 11 (3), 163-180.

Cangiotti, M., Batistelli, M., Salucci, S., Falcieri, E., Mattioli, M., Giorgani, M. (2018). Electron paramagnetic resonance and transmission electron microscopy study of the interactions between asbestiform zeolite fibers and model membranes. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 80 (3), 171-187. DOI: 10.1080/15287394.2016.1275901.

Carsana, M., Canonico, F., Bertolini, L. (2018). Corrosion resistance of steel embedded in sulfoaluminate-based binders. *Cement and Concrete Composites* 88, 211-219. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.01.014.

Cavalcante, D.G., dos Santos Marques, M.G., de Almeida Melo Filho, J., Pereira de Vasconcelos, R. (2018). Influence of the levels of replacement of Portland cement by metakaolin and silica extracted from rice husk ash in the physical and mechanical characteristics of cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 94, 296-306. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.001.

Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic caliz: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11 (2), 173-301. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.

- Chainet, F., Desprez, A., Carbonneaux, S., Ayouni, L., Milliand, M.L., Lienemann, C.P. (2019). Investigation of the potential of the ICP-MS/MS for total and speciation analysis in petroleum fractions. *Fuel Processing Technology* 188, 60–69. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.01.013.
- Chang, H.W., Krishna, P.G, Chien, S.C., Ou, C.Y., Wang, M.K. (2010). Electro-osmotic chemical treatments: effects of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration on the mechanical strength and pH of kaolin. *Clays and Clay Minerals* 58 (2), 154–163. DOI: 10.1346/CCMN.2010.0580202.
- Chaunsali, P., Uvegi, H., Traynor, B., Olivetti, E. (2019). Leaching characteristics of biomass ash-based binder in neutral and acidic media. *Cement and Concrete Composites* 100, 92–98. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.04.001.
- Chaunsali, P., Uvegi, H., Osmundsen, R., Laracy, M., Poinot, T., Ochsendorf, J., Olivetti, E. (2018). Mineralogical and microstructural characterization of biomass ash binder. *Cement and Concrete Composites* 89, 41-51. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.011.
- Christopher, F., Bolatito, A., Ahmed, S. (2017). Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. *International Journal of Sustainable Built Environment* 6, 675–692. DOI: 10.1016/j.ijsbe.2017.07.004.
- Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., Kiattikomol, K. (2009). Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. *Construction and Building Materials* 23, 3352–3358. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.030.
- COM (2014) 15 'Change our Energy System - Decarbonisation Energy Supply System - A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030', [http://ec.europa.eu/clima/policies/2030/documentation\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/2030/documentation_en.htm) (consultado el 15 de enero de 2020).
- Cordeiro, G.C., Kurtis, K.E. (2017). Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. *Cement and Concrete Research* 97, 41–49. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.03.008.
- Courtecuisse, F., Karasu, F., Allonas, X., Croutxé-Barghorn, C., van der Ven, L. (2016). Confocal Raman microscopy study of several factors known to influence the oxygen inhibition of acrylate photopolymerization under LED. *Progress in Organic Coatings* 92, 1–7. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.11.020.
- Danner, T., Norden, G., Justnes, H. (2018). Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science* 162, 391–402. DOI: 10.1016/j.clay.2018.06.030.
- De Silva, P.S., Glasser, F.P. (1993). Phase relations in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  relevant to MK-Calcium Hydroxide. *Cement and Concrete Research* 23, 627-639. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90014-Z.
- De Soares, M.L.G., Schaeffer-Novelli, Y. (2005). Above-ground biomass of mangrove species. I. Analysis of models. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 65 (1-2), 1-18. DOI: 10.1016/j.ecss.2005.05.001.
- De Yoreo, J.J., Velikov, P.G. (2003). Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54 (1), 57-93. DOI: 10.2113/0540057.

## Capítulo 7.

Dinh, N., van der Ent, A., Mulligan, D.R., Nguyen, A.V. (2018). Zinc and lead accumulation characteristics and in vivo distribution of Zn<sup>2+</sup> in the hyperaccumulator *Noccaea caerulea* elucidated with fluorescent probes and laser confocal microscopy. *Environmental and Experimental Botany* 147, 1–12. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2017.10.008.

Draenert, G.F., Doeblinger, M., Draenert, M., Gosau, M. (2009). High-density polyethylene facial implants show surface oxidation in SEM and EDX examination: A pilot study. *Acta Biomaterialia* 5, 1158–1162. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.11.027.

Espitia Mendoza, Ó.J., Mejía Melgarejo, Y.H., Arguello Fuentes, H. (2016). Tomografía computarizada: proceso de adquisición, tecnología y estado actual. *Revista Tecnura* 20 (47), 119-135. DOI: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.1.

Farokhian, D., Azin, R., Ranjbar, A. (2019). Application of medical and dental CT scan technologies for determining porosity distribution of the Persian Gulf coastal zone and Zagros basin core samples. *Journal of African Earth Sciences* 150, 96-106. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2018.10.009.

Ferreiro, S. (2010). Activación térmica del lodo de papel estucado para su valorización como adición puzolánica en la industria cementera. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla La Mancha, 262 páginas.

Frías, M. (2006). The effect of MK on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature. *Advances in Cement Research* 18, 1-6. DOI: 10.1680/adcr.2006.18.1.1.

Frías, M. (2006). Study of hydrated phases present in a MK-lime cured at 60 degrees C and 60 months of reaction. *Cement and Concrete Research* 36, 827-831. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.01.001.

Frías, M., Cabrera, J. (2000). Pore size distribution and degree of hydration of MK-cement pastes. *Cement and Concrete Research* 30, 551-560. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00321-1.

Frías, M., Cabrera, J. (2001). Influence of MK on the reaction kinetic in MK/lime and MK/blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete Research* 31, 519-527. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00465-8.

Frías, M., Rodríguez, O., Nebreda, B., García, R., Villar-Cociña, E. (2010). Influence of activation temperature of kaolinite-based clay wastes on the pozzolanic activity and kinetic parameters. *Advances in Cement Research* 22 (3), 135-142. DOI: 10-1680/adcr.2010.22.3.135.

Frías, M., de la Villa, R.V., Sánchez de Rojas, M.I., Medina, C., Valdés, A.J. (2012). Scientific aspects of kaolinite based coalmining wastes in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> system. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 386–391. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04985.x.

Frías, M., Vigil de la Villa, R., García, R., Sánchez de Rojas, M. I., Juan Valdés, A. (2013). The influence of slate waste activation conditions on mineralogical changes and pozzolanic behavior. *Journal of the American Ceramic Society* 96, 1 -7. DOI: 10.1111/jace 12387.

Frías, M., Vigil, R., García, R., de Soto, I., Medina, C., Sánchez de Rojas, M.I. (2014). Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement and Concrete Composites* 48 19-25. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.01.002.

Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., Rodríguez, O. (2015). Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials* 74 37-48. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.007.

Frías, M., Caneda-Martínez, L., Sánchez de Rojas, M.I., Tenazo, C., Flores E. (2020). Scientific and technical studies on eco-efficient binary cements produced with thermally activated ichu grass: Behaviour and properties. *Cement and Concrete Composites*. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103613.

Frost, R.L., Horváth, E., Makó, E., Kristóf, J. (2004). Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 337-345. DOI: 10.1021/la001453k.

Gamble, J.A., Brooke Milne, S. (2018). Using LEXT laser-scanning confocal microscopy to identify enamel surface defects in archaeological caribou dentition: A pilot study from Southern Baffin Island, Nunavut, Canada. *Journal of Archaeological Science Reports*, 18, 847-857. DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.12.033.

Gao, L., Liu, M., Wang, Z., Xie, J., Jia, S. (2019). Correction of texture depth of porous asphalt pavement based on CT scanning technique. *Construction and Building Materials* 200, 514-520. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.154.

García, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I. (2008). The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials* 22, 1484-1490. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.033.

García, R., de la Villa, R.V., Rodríguez, O., Frías, M. (2010). Study of hydrated phases present in calcined paper sludge (metakaolinite)/saturated CaO dissolution system cured at 40°C and 28 days of reaction. *Material Science Engineering A* 527, 3936–3941. DOI: 10.1016/j.msea.2010.02.075.

García, R., Vigil de la Villa, R., Frías, M., Rodríguez, O., Martínez-Ramírez, S., Fernández-Carrasco, L., de Soto, I.S., Villar Cociña, E. (2015). Mineralogical study of calcined coal waste in a pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> system. *Applied Clay Science* 108, 45–54. DOI: 10.1016/j.clay.2015.02.014.

Gerardin, C., Sundaresan, S., Benzinger, J., Navrotsky, A. (1994). Structural investigation and energetics of mullite formation from sol-gel precursors. *Chemical Materials* 6, 160-170. DOI: 10.1021/cm00038a011.

Gessner, W., Muller, D. (1989). Festkörper-NMR-Untersuchungen am Gehlenithydrat 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. *Zefrische Chemical* 29, 344-345.

Giese, R.F. (1984). Electrostatic energy models of micas. En: *Review in Mineralogy*, Bailey, S.W. (ed.), vol. 13, 105-141.

Gjønnnes, L. (1996). The application of laser scanning confocal microscopy to tribological research. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27, 2338–2346. DOI: 10.1007/BF02651888.

## Capítulo 7.

González-Carreño, T., Sobrados, I., Sanz, J. (2007). Formation of mullite and spinel phases from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gels prepared by spray pyrolysis technique. A <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR study. *Chemistry of Materials* 19, 3694-3703. DOI: 10.1021/cm070593d.

Goñi, S., Guerrero, A., Puertas, F., Hernández, M.S., Palacios, M., Dolado, J.S. (2011). Textural and mechanical characterization of C-S-H gels from hydration of synthetic T1-C3S, b-C2S and their blends. *Materiales de Construcción* 61 (302), 169-183. DOI: 10.3989/mc.2011.02.190.

Granizo, M. L. (1998). Activación alcalina del metacaolín: desarrollo de nuevos materiales cementantes. Tesis Doctoral, Universidad Complutense. Madrid.

Grim, R. (1951). *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, 4ª ed. 1962.

Gualtieri, A., Ferrari, S., (2006). Kinetics of illite dehydroxylation. *Physical Chemical Minerals* 33, 490-501. DOI: 10.1007/s00269-006-0092-z.

Guillem Monzonis, C., Guillem Villar, M.C. (1988). Materias primas cerámicas. Yacimientos de arcillas y caolines. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 27 (4), 201-206.

Hamada, H.M., Jokhio, G.A., Yahaya, F.M., Humada, A.M., Gul, Y. (2018). The present state of the use of palm oil fuel ash (POFA) in concrete. *Construction and Building Materials* 175, 26–40. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.227.

Hanlon, D.N., Todda, I., Peekstok, E., Rainforth, W.M., van der Zwaag, S. (2001). The application of laser scanning confocal microscopy to tribological research. *Wear* 251, 1159–1168. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00727-X.

Hay, R., Ostertag, C.P. (2020) Acidification at rebar-concrete interface induced by accelerated corrosion test in aggressive chloride environment. *Cement and Concrete Composites* 110, 103573. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103573.

Henley, J.L (1970). Application of the muscovite-paragonite geothermometer to a staurolite-grade schist from Sulitjelma, north Norway. *Mineralogical Magazine* 37, 693-704. DOI: 10.1180/minmag.1970.037.290.07.

Hewlett, P.C (2006). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4ª Edición, Elsevier Ltd, Oxford, U.K., 1992 páginas.

Hidalgo, A., Petit, S., Domingo, C., Alonso, C., Andrade, C. (2007). Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 37, 63-70. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.10.002.

Humphrey, O.S., Young, S.D., Bailey, E.H., Crout, N.M.J., Ander, E.L., Hamilton, E.M., Watts, M.J. (2019). Investigating the use of microdialysis and SEC-UV-ICP-MS to assess iodine interactions in soil solution. *Chemosphere* 229, 41-50. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.215.

Ilčíková, M., Danko, M., Doroshenko, M., Best, A., Mrlík, M., Csomorová, K., Šlouf, M., Chorvát Jr., D., Koynov, K., Mosnáček, J. (2016). Visualization of carbon nanotubes dispersion in composite by using confocal laser scanning microscopy. *European Polymer Journal* 79, 187–197. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.02.015.

- Ismail, N.A., Abdullah, N., Noor, M.H.M., Lai, P.S., Shafie, M.S., Nor, F.M. (2019). Accuracy and reliability of virtual femur measurement from CT scan. *Journal of Forensic and Legal Medicine* 63, 11-17. DOI: 10.1016/j.jflm.2019.02.010.
- Jauberthie, R., Rendell, U.F., Tamba, S., Cisse, I. (2000). Origin of the pozzolanic effect of rice husks. *Construction and Building Materials* 14, 419-423. DOI: 10.1016/S0950-0618(00)00045-3.
- Jenkins, R (2001). Landmarks in the development of powder diffraction instrumentation. *Journal of Chemical Edition* 78, 601-606. DOI: 10.1021/ed078p601.1.
- Jovanovic, M., Arcon, I., Kovac, J., Novak Tusar, N., Obradovic, B., Rajic, N. (2016). Removal of manganese in batch and fluidized bed systems using beads of zeolite as adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials* 226, 378-385. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.02.026.
- Juenger, M.C.G., Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research* 78, 71-80. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.03.018.
- Kadri, E., Kenai, S., Ezziane, K., Siddique, R., De Schutter, G. (2011). Influence of MK and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Applied Clay Science* 53, 704-708. DOI: 10.1016/j.clay.2011.06.008.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E. (2001). Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20, 73-80. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00040-0.
- Khatib, J.M., Sabir, B.B., Wild, S. (1996). Some properties of metakaolin paste and mortar. In: Dhir RK, Dyer TD, editors. *International Congress, Concrete in the Service of Mankind-Concrete for Environmental Enhancement and Protection. Theme 6 Waste Materials and Alternative Product* University of Dundee. London, E & F N Spon, 637-644.
- Klimeshch, D.S., Ray, A., (1998). Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred MK-lime-quartz slurries. *Cement and Concrete Research* 28, 1109-1117.
- Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1954). *X-ray Diffraction procedures. For polycrystalline and Amorphous Materials*, John Willey and Sons, New York, USA, 410-439.
- Kozatsas, J., Kotsakis, K., Sagris, D., David, K. (2018). Inside out: Assessing pottery forming techniques with micro-CT scanning. An example from Middle Neolithic Thessaly. *Journal of Archaeological Science* 100, 102-119. DOI: 10.1016/j.jas.2018.10.007.
- Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers* 68 (12), 1625–1638. DOI: 10.2478/s11696-014-0624-9.
- Kus, J. (2015). Application of confocal laser-scanning microscopy (CLSM) to autofluorescent organic and mineral matter in peat, coals and siliciclastic sedimentary rocks. A qualitative approach. *International Journal of Coal Geology* 137, 1–18. DOI: 10.1016/j.coal.2014.10.014.
- Kwan, S., La Rosa, C.J., Grutzeck, W.H. (1995). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MASNMR Study of Stratlingite. *Journal of the American Ceramic Society* 78 (7), 1921-1926. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08910.x.

## Capítulo 7.

Kwieceńska, B., Pusz, S., Valentine, B.J. (2019). Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *International Journal of Coal Geology* 211, 103203. DOI: 10.1016/j.coal.2019.05.010.

Lambert, J.F., Millman, W.S., Fripiat, J.J. (1989). Revisiting kaolinite dihydroxylation. A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR study. *Journal of the American Chemical Society* 111 (10), 3517-3522. DOI: 10.1021/ja00192a005.

Li, Y., Li, Y., Guan, Z., Ding, Q. (2018). Elastic modulus damage model of cement mortar under salt freezing circumstance based on X-ray CT scanning. *Construction and Building Materials* 191, 1201-1209. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.097.

Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G y Glasser, F.P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 38, 1-18. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.017.

Love, C.A., Richardson, L.G., Brough, A.R. (2007). Composition and structure of CSH in white Portland cement 20% metakaolin pastes hydrated at 25°C. *Cement and Concrete Research* 37 (2), 109-117. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.11.012.

Lv, H., Zhang, Y., Sun, Y., Duan, Y. (2019). Elemental characteristics of Sanqi (*Panax notoginseng*) in Yunnan province of China: Multielement determination by ICP-AES and ICP-MS and statistical analysis. *Microchemical Journal* 146, 931–939. DOI: 10.1016/j.microc.2019.02.035.

MacKenzie, K.J.D., Meinhold, R.H., Brown, I.W.M. (1996). The formation of mullite from kaolinite under various reaction atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society* 15, 115-119. DOI: 10.1016/0955-2219(95)00143-3.

Malek, M.A., Eom, H.J., Hwang, H., Hur, S. D., Hong, S., Hou, S., Ro, C.U. (2019). Single particle mineralogy of microparticles from Himalayan ice-cores using SEM/EDX and ATR-FTIR imaging techniques for identification of volcanic ash signatures. *Chemical Geology* 504, 205–215. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.11.010.

Man, C., Dong, C., Kong, D., Wang, L., Li, X. (2019). Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless Steel. *Corrosion Science* 151 (1), 108-121. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.02.020.

Martirena, F., Monzó, J. (2018). Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research* 114, 57–64. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.015.

Maruyama, K., Henmi, A., Okata, H., Sasano, Y. (2016). Analysis of calcium, phosphorus, and carbon concentrations during developmental calcification of dentin and enamel in rat incisors using scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). *Journal of Oral Biosciences* 58, 73–179. DOI: 10.1016/j.job.2016.08.003.

Massiot, D., Dion, P., Alcover, J.F., Bergaya, F. (1995).  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* 78, 2940-2944. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x.

Migliorini, A.S., Bailo, P., Boracchi, M., Crudele, G.D.L., Gentile, G., Zoja, R. (2019). Forensic – Pathological SEM/EDX analysis in prosecution of medical malpractice. *Legal Medicine* 40, 43–46. DOI: 10.1016/j.legalmed.2019.07.005.

- Mleza, Y., Hajjaji, M. (2012). Microstructural characterization and physical properties of cured thermally activated clay-lime blend. *Construction and Building Materials* 26, 226-232. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.014.
- Moenke, H. (1974). Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. En: Farmer, V.C. (ed.). *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society of London, 365–382, UK.
- Moore, M., Reynolds, R.C. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press. U.K.
- Moreno, S., Poncelet, G. (1997). Dealumination of small- and large-pore mordenites: a comparative study. *Microporous Materials* 12, 197-222. DOI: 10.1016/S0927-6513(97)00067-9.
- Murat, M. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. *Cement and Concrete Research* 13, 259-266.
- Nakanishi, E.Y., Frías, M., Martínez-Ramírez, S., Santos, S.F., Rodrigues, M.S., Rodríguez, O., Savastano Jr., H. (2014). Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> pastes. *Construction and Building Materials* 73, 391–398. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.078.
- Neißer-Deiters, A., Scherb, S., Beuntner, N., Thienel, K. (2019) Influence of the calcination temperature on the properties of a mica mineral as a suitability study for the use as SCM *Applied Clay Science* 179, 105168. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105168.
- Newman, A.C.D (1987). *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society. Monograph Nº. 6, Ed. Wiley, USA.
- Nezerka, V., Slizkova, Z., Tesárek, P., Plachy, T., Frankeova, D., Petraňova, V. (2014). Comprehensive study on mechanical properties of lime, based pastes with additions of metakaolin and brick dust. *Cement and Concrete Research* 64, 17-29. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.06.006.
- Nocete, F., Sáez, R., Navarro, A.D., San Martín, C., Gil-Ibarguchi, J.I. (2018). The gold of the Carambolo Treasure: New data on its origin by elemental (LA-ICP-MS) and lead isotope (MC-ICP-MS) analysis. *Journal of Archaeological Science* 92, 87-102. DOI: 10.1016/j.jas.2018.02.011.
- O'Farrell, M., Sabir, B.B., Wild, S. (2006). Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments. *Cement and Concrete Composites* 28, 790-799. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2006.05.014.
- Oh, J., Kim, G., Lee, J., Cheon, M., Park, Y., Kim, S., Yi, J., Lee, H.Y. (2017). Automated detection of bone metastatic changes using serial CT scans. *Computerized Medical Imaging and Graphics* 58, 62-74. DOI: 10.1016/j.compmedimag.2016.11.007.
- Ovchinnikov, R.O., Sorokin, A.A., Kovach, V.P., Kotov, A.B. (2019). Geochemical features, sources, and geodynamic settings of accumulation of cambrian sedimentary rocks of the Mel'gin trough (Bureya Continental Massif). *Geochemistry International* 57 (5), 540-555. DOI: 10.1134/S0016702919050094.

## Capítulo 7.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. En: T.R.W.R.I. 99-4259 (Ed.), U.S. Geological Survey, Reston, VA, 312 páginas, USA.

Pauling, L. (1930). The structure of micas and related minerals. *Proc. Nation. Acad. Sci. USA.*, 16, 123-129.

Pawley, J.B. (1999). *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum Press, New York. USA.

Pedrosa Diniz, A., Rodrigues Kozovits, A., de Carvalho Lana, C., Trópia de Abreu, A., García Praça Leite, M. (2019). Quantitative analysis of plant leaf elements using the LA-ICP-MS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 435, 251–258. DOI: 10.1016/j.ijms.2018.10.037.

Pellicer, E., Rossinyol, E., Rosado, M., Guerrero, M., Domingo-Roca, R., Suriñach, S., Castell, O, Baró, M.D., Roldán, M., Sort, J. (2013). White-light photoluminescence and photoactivation in cadmium sulfide embedded in mesoporous silicon dioxide templates studied by confocal laser scanning microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 407, 47–59. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.06.022.

Pengfei, S., Xingping, L. (2019). Influence of CT scanning parameters on rock and soil images. *Journal of Visual Communication and Image Representation* 58, 642-650. DOI: 10.1016/j.jvcir.2018.12.014.

Pera, J., Amrouz, A. (1998). Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. *Advances Cement Based Materials* 7 (2), 49–56.

Pera, J., Ambroise, J. (1998). Pozolanic properties of metakaolin obtained from paper sludge. *ACI Special Publication*, 17B.

Pera, J., Ambroise, J., Chabannet, M. (2001). Transformation of wastes into complementary cementing materials. En: Malhotra, V.M. (ed.) *Seventh CANMET/ACI/JCI Int. Conf. On fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, 459-475.

Périard, Y., Gumiere, S.J., Long, B., Rousseau, A.N., Caron, J. (2016). Use of X-Ray CT scan to characterize the evolution of the hydraulic properties of a soil under drainage conditions. *Geoderma* 279, 22-30. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.05.020.

Pesce, G.L., Bowen, C.R., Rocha, J., Sardo, M., Allen, G.C., Walker, P.J., Denuault, G., Serrapede, M., Ball, J. (2014). Monitoring hydration in lime-MK composites using electrochemical impedance spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Clay Minerals* 49, 341-358. DOI: 10.1180/claymin.2014.049.3.01.

Petit, S., Madejova, J. (2013). Fourier transform infrared spectroscopy. Capítulo 2.7 del libro. *Handbook of clay science. Second edition. Developments in clay science – Volume 5B Part B: Techniques and applications*. Bergaya, F. y Lagaly, G. (eds.). Elsevier.

Portillo, H., Zuluaga, M., Ortega, L., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., Martínez-Salcedo, A. (2018). XRD, SEM/EDX and micro-Raman spectroscopy for mineralogical and chemical characterization of iron slags from the Roman archaeological site of Forua (Biscay, North Spain). *Microchemical Journal* 138, 246–254. DOI: 10.1016/j.microc.2018.01.020.

Prinetto, F. Ghiotti, G. Graffin, P. Tichit, D. (2000). Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (1-2), 229-247. DOI: 10.1016/S1387-1811(00)00197-9.

Ptacek, P., Frajkorova, F., Soukal, F., Opravil, T. (2014). Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology* 264, 439-445. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.047.

Ramírez Fernández, M. (2016). Estudio de la cristalografía y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento. Tesis Doctoral. UAM. Madrid.

Ramírez Giraldo, J.C., Arboleda Clavijo, C., McCollough, Cynthia H. (2008). Tomografía computarizada por rayos X: fundamentos y actualidad. *Revista ingeniería Biomédica*, 2 (4), 215-222.

Rashad, S.A.M. (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. *Construction and Building Materials* 41, 303-318. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.

Richard, A.N., Ronald, O.K. (1973). *Infrared spectra of inorganic compounds*. Ed. Academic Press, Inc., 78-79.

Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.

Rinaldi, R., Sacerdoti, M., Passaglia, E. (1990). Stratlingite: crystal structure, chemistry and a re-examination of its polytype vertumnite. *European Journal of Mineralogy* 2, 841-849. DOI: 10.1127/ejm/2/6/0841.

Rios, C.A., Willians, C.D., Fullen, M.A. (2009). Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: a comparative study. *Applied Clay Science* 43, 228-237. DOI: 10.1016/j.clay.2008.09.014.

Rocha, J., Adams, J.M., Klinowski, J. (1990). The rehydration of metakaolinite to kaolinite: Evidence from solid-state NMR and cognate techniques. *Journal of Solid State Chemistry* 89, 260-274. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90267-2.

Rocha, J., Klinowski, J. (1990). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physic and Chemistry Mineral* 17, 179-186. DOI: 10.1007/BF00199671.

Rodríguez, O. (2007). Valorización de un residuo industrial procedente de la industria papelera como material puzolánico. Tesis Doctoral, UAM, Madrid.

Rov, R. (2006). Decomposition and resynthesis of the micas. *Journal of the American Ceramic Society* 32 (6), 202 – 209. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1949.tb19769.x.

Ruan, C.D., Ward, C.R. (2002). Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods. *Applied Clay Science* 21, 227-240. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00103-X.

## Capítulo 7.

Rucandio Sáez, M.I. (2008). Espectrometría óptica de emisión. En: Curso de Técnicas espectroscópicas de análisis. Ciemat 2008, Madrid.

Sabir, B. B, Wild, S, Bai, J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites* 23, 441-454. DOI: 10.1016/S0958-9465(00)00092-5.

Saikia, N.J., Sengupta, P., Gogoi, P. K., Borthakur, P.C. (2002). Cementitious properties of metakaolin-normal Portland cement mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge. *Cement and Concrete Research* 32 (11), 1717-1724. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00865-7.

Sánchez, I., Ramírez, M., Casas, M., Vigil de la Villa, R., García-Giménez, R., Bomati, O.; Zapardiel, A. (2019). Characterization of LDH (phyllosilicate/carbonate) type compounds formed in the pozzolanic reaction of phyllosilicate-rich industrial waste. *Journal of the American Ceramic Society* 100, 1-9. DOI: 10.1111/jace.16354.

Sánchez de Rojas, M.I., Marín, F., Rivera, J., Frías, M. (2006). Morphology and properties in blended cement with ceramic wastes as a pozzolanic material. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (12), 3701-3705. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01279.x.

Santos Silva, A., Gameiro, A., Grillo, J., Veiga, R., Velosa, A. (2014). Long-term behaviour of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. *Applied Clay Science*, 88-89, 49–55. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.016.

Sanz-Medel, A. (2003). Revolución en la Espectrometría Atómica Analítica: ¿Fotones o iones, átomos o moléculas?. *Anales de la Real Sociedad española de Química. Segunda época*, 231-243.

Sayanam, R.A., Kalsotra, A.K., Mehta, S.K., Sing, R.S., Mandal, G. (1989). Studies on thermal transformations and pozzolanic activities of clay from Jammu region (India). *Journal of Thermal Analysis* 35, 9-106. DOI: 10.1007/BF01914268.

Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Agresti, D.G., Czaja, A.D., Wdowiak, T.J. (2005). Raman imagery: a new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils. *Astrobiology* 5, 333–371. DOI: 10.1089/ast.2005.5.333.

Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B. (2009). Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Research* 173, 39–49. DOI: 10.1016/j.precamres.2009.02.007.

Scoutaris, N., Vithani, K., Slipper, I., Chowdhry, B., Douroumis, D. (2014). SEM/EDX and confocal Raman microscopy as complementary tools for the characterization of pharmaceutical tablets. *International Journal of Pharmaceutics* 470, 88–98. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2014.05.007.

Senthil Kumar, R., Rajkumar, P. (2014). Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. *Physics & Technology* 67, 30–41. DOI: 10.5194/acpd-13-22221-2013.

Serry, M.A., Taha, A.S., El-Hemaly, S.A.S., El-Didamony, H. (1984). Metakaolin-lime hydration products. *Termochimica Acta*. 79, 103-110. DOI: 10.1016/0040-6031(84)87097-5.

Shi, C., Grattan-Bellew, P.E., Stegemann, J.A (1999). Conversion of a waste mud into a pozzolanic material. *Construction and Building Materials* 13, 279-84.

Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G.S., Shter, G.E. (2003). The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* 33, 405-417. DOI: S0008884602009754.

Siddique, R., Klaus, J. (2009). Influence of MK on the properties of mortar and concrete: a review. *Applied Clay Science* 43, 392-400. DOI: 10.1016/j.clay.2008.11.007.

Skarżyński, Ł., Tejchman, J. (2019). Experimental investigations of damage evolution in concrete during bending by continuous micro-CT scanning. *Materials Characterization* 154, 40-52. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.05.034

Skibsted, J., Hjorth, J., Jakobsen, H.J. (1990). Correlation between <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts and mean Si-O bond lengths for calcium silicates. *Chemical Physical Letters*, 172, 279-283. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85403-Y.

Snellings, R., Van Haren, T., Machiels, L., Mertens, G., Vandenberghe, N., Elsen, J. (2008). Mineralogy, geochemistry, and diagenesis of clinoptilolite tuffs (miocene) in the central simav graben, western Turkey. *Clays and Clay Minerals* 56 (6), 622–632. DOI: 10.1346/CCMN.2008.0560603.

Stark, A. (2011). Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research* 41 (7), 666-678. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.028.

Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry*, Academic Press, London. U.K., 439 pp.

Taylor-Lange, S., Riding, K., Juenger, M. (2012). Increasing the reactivity of MK cement blends using zinc oxide. *Cement and Concrete Composite* 34, 835-847. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.03.004.

Thomas, B.S. (2018). Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 3913–3923. DOI: 10.1016/j.rser.2017.10.081.

Tian, W., Han, Nv. (2018). Pore characteristics (>0.1mm) of non-air entrained concrete destroyed by freeze-thaw cycles based on CT scanning and 3D printing. *Cold Regions Science and Technology* 151, 314-322. DOI: 10.1016/j.coldregions.2018.03.027.

Trezza, M.A., Lavat, A.E. (2001). Analysis of the system 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 31, 869-872. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00502-6.

Trolard, F., Bourrie, G. (2011). On fougérite reply. *Clays Clay Minerals* 59, 10-12. DOI: 10.1346/CCMN.2011.0590103.

Tunes, M.A., Schön, C.G., Greaves, G. (2019). Radiation-induced precipitation with concurrent bubbles formation in an austenitic stainless Steel (AISI-348). *Materialia* 7, 100408. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100408.

## Capítulo 7.

Uchima, J.S., Restrepo, O.J., Tobón, J.I. (2015). Pozzolanicity of the material obtained in the simultaneous calcination of biomass and kaolinitic clay. *Construction and Building Materials* 95, 414–420. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.104.

Uchima, J.S., Restrepo-Baena, O.J., Tobón, J.I. (2016). Mineralogical evolution of Portland cement blended with metakaolin obtained in simultaneous calcination of kaolinitic clay and rice husk. *Construction and Building Materials* 118, 286–293. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.063.

UNE-EN 196-5 (2006). Métodos de ensayo de cementos. Parte V: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos.

UNE-EN 197-1:2000/A1. (2005). Cemento. Parte I: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

Van der Marel, H.W., Beutelspacher, H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Ed. Elsevier., pp. 57, 172-174 y 243.

Vázquez, T. (1976). Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento Portland por espectroscopia infrarroja. III. Estudio por espectroscopia IR de los procesos de hidratación del cemento Portland hasta una edad de 4 años. *Materiales de construcción* 163, 51-63.

Vegas, I., Ureta, J., Frías, M., Rodríguez, O., García, R., Vigil, R. (2006). Scientific and technical aspects on the use of thermally-treated paper sludges in cement. Wascon, Lyon, Francia, 519-530.

Victor, G., Pison, Y., Moncoffre, N., Béreud, N., Esnouf, C., Douillard, T., Gentils, A. (2019). In situ TEM observations of ion irradiation damage in boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society* 39, 726–734. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.011.

Vigil, R., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., Vegas, I., García, R. (2007). Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. *Applied Clay Science* 36 (4), 279-286. DOI: 10.1016/j.clay.2006.10.001.

Vigil de la Villa, R., Fernández, R., García, R., Villar Cociña, E., Frías, M. (2009). Pozzolanic activity and alkaline reactivity of a mordenite-rich tuff (2009). *Microporous and Mesoporous Materials* 126, 125 -132. DOI: 10.1007/s10853-012-7101-z.

Vigil de la Villa, R., Rodríguez, O., García, R., Frías, M. (2010). Mineral phases in an activated kaolinitic waste blended cement system. *Applied Clay Science* 50, 137–142. DOI: 10.1016/j.clay.2010.07.016.

Vigil de la Villa, R., Fernández, R., Rodríguez, O., García, R., Villar-Cociña, E., Frías, M. (2013). Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite. *Journal of Materials Science* 48, 3213-3224. DOI: 10.1007/s10853-012-7101-z.

Vigil de la Villa, R., Frías, M., García Giménez, R., Martínez Ramírez, S., Fernández-Carrasco, L. (2014). Chemical and mineral transformations that occur in mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination. *International Journal of Coal Geology* 132, 123–130. DOI: 10.1016/j.coal.2014.07.014.

- Vigil de la Villa, R., García, R., Martínez-Ramírez, S., Frías, M. (2017). Effects of calcination temperature and the addition of ZnO on coal waste activation: A mineralogical and morphological evolution. *Applied Clay Science* 150, 1- 9. DOI: 10.1016/j.clay.2017.08.031.
- Vilaseca, N., Eppers, K.O. (2001). Ventajas y limitaciones en el análisis de Niobio y Tantalio por plasma inductivamente acoplado (ICP - OES). *Revista metalúrgica UTO* 22, 12-18.
- Villar-Cociña, E., Frías, M., Valencia Morales, E., Sánchez de Rojas, M.I. (2006). An evaluation of different kinetic models for determining the kinetic coefficients in sugar cane Straw-clay ash/lime system. *Advances in Cement Research* 18 (1), 27-26. DOI: 10.1680/adcr.2006.18.1.17.
- Villar-Cociña, E., Valencia Morales, E., Santos, S.F., Savastano Jr., H., Frías, M. (2011). Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites* 33, 68–73. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.003.
- Vineyard, M.F., LaBrake, S.M., Ali, S.F., Nadareski, B.J., Safiq, A.D., Smith, J.W., Yoskowitz, J.T. (2015). Characterization of atmospheric aerosols in the Adirondack Mountains using PIXE, SEM/EDX, and Micro-Raman spectroscopies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 350, 77–80. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.12.079.
- Vizcayno, C., Castell, R., Ranz, I., Calvo, B. (2005). Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order. *Thermochimica Acta* 428, 173-187. DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.012.
- Wang, S., Baxter, L., Fonseca, F. (2008). Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis. *Fuel* 87, 372–379. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.05.024.
- West, S., Horn, H., Hijnen, W.A.M., Castillo, C., Wagner, M. (2014). Confocal laser scanning microscopy as a tool to validate the efficiency of membrane cleaning procedures to remove biofilms. *Separation and Purification Technology* 122, 402–411. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.11.032.
- Wild, S., Khatib, J., Roose, L.J. (1998). Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin pastes. *Advances in Cement Research* 10 (3), 109-119. DOI: 10.1680/adcr.1998.10.3.109.
- Yadav, M., Kumar, S., Sinha, R.R., Bahadur, I., Ebenso, E.E. (2015). New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids* 211, 135–145. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.063.
- Yagüe, S., Sánchez, I., Vigil de la Villa, R., García-Giménez, R., Zapardiel, A., Frías, M. (2018). Coal-Minings Tailings as a pozzolanic Material in Cement Industry. *Minerals* 8, 46-59. DOI: 10.3390/min8020046.
- Yhosiyama, T., Kurosaki, A., Ogata, H., Sasaki, Y., Okumura, O. (2019). Limited benefit of CT scans in tuberculosis contact tracing. *Journal of Infection and Chemotherapy* 25 (10), 764-768. DOI: 10.1016/j.jiac.2019.03.023.
- Yan, X., Xu, Q., Liu, B. (2017). Numerical simulation of dendrite growth in nickel-based superalloy and validated by in-situ observation using high temperature confocal laser scanning microscopy. *Journal of Crystal Growth* 479, 22–33. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2017.09.020.

## Capítulo 7.

Yin, H., Emi, T., Shibata, H. (1998). Determination of free energy of  $\delta$ -ferrite/ $\gamma$ -austenite interphase boundary of low carbon steels by in-situ observation. *ISIJ International* 38 (8), 794–801. DOI: 10.2355/isijinternational.38.794.

Yin, H., Emi, T., Shibata, H. (1999). Morphological instability of  $\delta$ -ferrite/ $\gamma$ -austenite interphase boundary in low carbon steels. *Acta Materialia* 47 (5), 1523–1534. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00022-1.

Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X. (2004). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near, mid and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (3), 742-748. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x.

Yuki, N., Shibata, H., Emi, T. (1998). Solubility of MnS in Fe-Ni alloys determined by *in-situ* observation of precipitation of MnS with a confocal scanning laser microscope. *ISIJ International* 38, 317–323. DOI: 10.2355/isijinternational.38.317.

Zaitsev, V.A., Elizarov, D.V., Bychkova Y.V., Senin, V.G., Baynova, T.B. (2018). First Data on the geochemistry and age of the Kontay intrusion in Polar Siberia. *Geochemistry International* 56 (3), 211-25. DOI: 10.1134/S0016702918030102.

Zevin, L.S., Kimmel, G. (1995). *Quantitative X-ray Diffractometry*, Springer, New York. USA.

Zhang, Z.Y., Huang, L., Liu, F., Kuang, M., Wang, M.K., Fu, Q.L., Zhu, J. (2017). The properties of clay minerals in soil particles from two ultisols, China. *Clays and Clay Minerals* 65 (4), 273–285. DOI: 10.1346/CCMN.2017.064064.

Zhang, B., Guo, H., Yuan, P., Li, Y., Wang, Q., Deng, L., Liu D. (2020). Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: Dependence of microstructures on precalcination. *Applied Clay Science* 185, 105375. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105375.

Zhou, H., Abdelhady, A., Liang, X., Wang, H., Yang, B. (2019). Experimental investigation on the effect of pore characteristics on clogging risk of pervious concrete based on CT scanning. *Construction and Building Materials* 212, 130-139. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.310.