

DESARROLLO DE MICROESTRUCTURA EN PASTAS DE CEMENTO MEZCLA ELABORADOS CON ARCILLAS CAOLINITICAS DE MEDIANO GRADO

Martín N. Humberto¹, Alejandra Tironi¹, Alberto N. Scian², Edgardo F. Irassar¹

¹ Facultad de Ingeniería, Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Prov. de Bs. As. (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Av. Del Valle 5737, Olavarría, Argentina, humberto.martinnicolas@gmail.com, atironi@fio.unicen, firassar@fio.unicen.edu.ar

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CICPBA-CONICET La Plata-UNLP), Con Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina, sciana@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

El uso de arcillas calcinadas como reemplazo parcial del clinker en el cemento, contribuye a disminuir la emisión de CO₂. Cuando las arcillas caoliníticas son calcinadas desarrollan fase amorfa capaz de reaccionar con el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento, produciendo diferentes fases hidratadas. El objetivo de este trabajo es analizar cómo influye la actividad puzolánica de estas arcillas en el desarrollo de la microestructura en pastas. Se trabajó con 3 arcillas caoliníticas de mediano grado, calcinadas y molidas, de diferente reactividad. A los 2, 7 y 28 días utilizando difracción de rayos X y análisis térmico diferencial se determinaron las fases hidratadas en pastas, y mediante porosimetría la distribución de poros. La resistencia a compresión y velocidad de succión capilar se evaluó en morteros. De los resultados obtenidos se concluye que la velocidad de reacción puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas y la actividad puzolánica desarrollada a 28 días, afectan las fases hidratadas obtenidas, modificando la distribución de tamaño de poros. El uso de arcillas caoliníticas calcinadas de mediano grado, como reemplazo de un 25 % del CP, mejora la resistencia a la compresión y al transporte de agua en morteros, a 28 días.

Palabras claves: arcillas caoliníticas calcinadas, fases hidratadas, porosimetría, microestructura, pastas.

INTRODUCCIÓN

El reemplazo parcial del clinker pórtland por materiales cementicios suplementarios (SCM) contribuye a disminuir el impacto ambiental generado por la emisión de CO₂, gas de efecto invernadero, durante la producción de cemento. Cuando los SCM son utilizados en proporciones y con procedimientos adecuados pueden mejorar las propiedades mecánicas y durables, por lo que su aplicación es favorable desde el punto de vista económico y tecnológico [1, 2].

La escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria y ceniza volante); o su localización que ocasiona grandes consumos de energía, impacto ambiental negativo y costos elevados de transporte; junto con el constante aumento de la producción de cemento requiere encontrar nuevos SCM [3-5].

Las arcillas caoliníticas calcinadas y molidas se presentan como un SCM prometedor, debido a la actividad puzolánica que estas son capaces de desarrollar [6-9]. Su uso conlleva un menor consumo de energía ya que el rango de temperaturas para su activación térmica (550 °C a 800 °C) es menor a la temperatura requerida para la clinkerización (1450 °C), lo que produce una disminución en la emisión de CO₂, sumada a la menor generación de este gas al utilizar menor cantidad de clinker, en cuya producción se libera debido a la descarbonización de la caliza. Cuando este tipo de arcillas son calcinadas desarrollan una fase amorfa capaz de reaccionar con el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento, produciendo diferentes cantidad de fases hidratadas, según el contenido y grado de ordenamiento estructural que presente la caolinita en la arcilla antes de ser calcinada; el tratamiento térmico y mecánico (molienda) que se les realiza; y el porcentaje de reemplazo del cemento pórtland por arcilla calcinada cuando se elaboran los cementos mezcla [6, 7, 10-12].

En Argentina se ha estudiado el potencial puzolánico para algunos yacimientos de arcillas caoliníticas [11-13]; mientras que, para otros yacimientos ubicados en la provincia de Buenos Aires, donde se hallan arcillas con diferente composición mineralógica y estructural, su potencial puzolánico ha comenzado a estudiarse [14, 15].

El objetivo de este trabajo es analizar cómo influye la actividad puzolánica de las arcillas de mediano grado de caolinita, en el desarrollo de la microestructura en pastas: fases hidratadas y distribución de tamaño de poros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Tres muestras de arcilla, una proveniente de la provincia de Santa Cruz (T) y dos de la provincia de Buenos Aires (J y V), fueron estudiadas. La Tabla 1 muestra la composición química de las arcillas y del clinker pórtland obtenida mediante fluorescencia de rayos X. El cemento pórtland (CP) fue formulado con clinker (63,8 % C₃S; 13,7 % C₂S; 12,8 % C₄AF; 3,0 % C₃A), 5% de caliza como componente minoritario y 5,5 % de yeso empleado como modificador de fraguado. EL CP presenta una pérdida por calcinación del 3,13 %; parámetros de la curva granulométrica d₁₀, d₅₀ y d₉₀ con un valor de 2,7, 18,3 y 58,6 µm respectivamente; y una superficie específica Blaine de 337 m²/kg.

Tabla 1: Composición química de las arcillas y del clinker en porcentaje en masa.

Óxido	T	J	V	clinker
SiO ₂	65,7	60,9	67,0	21,6
Al ₂ O ₃	21,1	25,9	21,6	3,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,9	0,6	4,2
K ₂ O	0,7	0,6	0,8	1,2
TiO ₂	0,4	1,5	0,9	-
CaO	0,3	0,3	0,5	64,4
MgO	0,3	0,2	0,1	0,8
Na ₂ O	0,1	0,1	0,0	0,1
SO ₃	-	-	-	0,9
PxC	7,77	8,98	7,53	0,4

Caracterización de las arcillas

Las fases mineralógicas presentes en las arcillas se identificaron mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Bruker D2 PHASER. Luego mediante cálculo estequiométrico y utilizando la composición química (Tabla 1), se determinó el porcentaje

en masa de caolinita [11]. Este valor fue corroborado utilizando análisis térmico diferencial (DTA/TG) en equipo NETZSCH modelo STA 409C. En este ensayo se estima el porcentaje de caolinita presente en las muestras, considerando que la deshidroxilación de la caolinita pura produce una pérdida de peso del 13,76 % [10]. En base a estos ensayos se determinó el grado de ordenamiento estructural que presenta la caolinita en cada una de las muestras mediante la medición de los índices de ancho de la mitad de la altura máxima (FWHM 001), calculado como el ancho de la mitad de altura del pico ubicado a 12° en el análisis DRX [16]; y el índice Slope Ratio (SR), calculado como la relación entre la pendiente de la rama descendente del pico de deshidroxilación y la pendiente de la rama ascendente de dicho pico en la curva DTA [17].

Activación térmica y mecánica

A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis DTA/TG, se seleccionó una temperatura de calcinación de 700°C con el fin de asegurar la deshidroxilación de la caolinita y la formación de fase amorfa reactiva metacaolinita. Las tres muestras fueron calcinadas durante 30 minutos en estas condiciones en mufla Indef modelo 272. Posteriormente se llevó a cabo un análisis de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro Nicolet Magna 500, con el fin de corroborar mediante la ausencia de bandas correspondientes a los grupos $-\text{OH}$ ($3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$) la completa deshidroxilación de la caolinita y formación de fase amorfa, al comparar con el FTIR realizado a las muestras sin calcinar [11]. Finalmente, las muestras calcinadas fueron molidas en molino de bolas y se analizó la distribución de tamaño de partículas obtenida empleando un analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser en seco Malvern Mastersizer 2000E, con el fin de determinar los parámetros d_{90} , d_{50} y d_{10} .

Evaluación de actividad puzolánica

Se elaboraron cementos mezcla (CM) utilizando cemento pórtland (CP) y un reemplazo en masa del 25 % por arcillas caoliníticas calcinadas y molidas. La actividad puzolánica desarrollada fue analizada a través del ensayo de Frattini según Norma Europea EN 196-5, a las edades de 2, 7 y 28 días. En este ensayo se determina la concentración de OH^- y CaO del líquido sobrenadante en las muestras estacionadas a 40°C . El cemento mezcla es puzolánico cuando el punto que se obtiene está situado por debajo de la isoterma de solubilidad a 40°C del CH en presencia de álcalis.

Desarrollo de microestructura en pastas

Se elaboraron pastas de CM con una relación de 0,50 agua/CM, posteriormente a las edades de 2, 7 y 28 días se frenó la hidratación utilizando acetona. Mediante DRX y DTA/TG se identificaron las fases presentes en las muestras a las distintas edades de hidratación, y finalmente se determinó la distribución de poros utilizando un posímetro de intrusión de mercurio, Termo Fisher Scientific S.p.A. Mod. PA 440.

Medición de resistencia mecánica y resistencia al transporte de agua en morteros

Se elaboraron morteros con CM y arena normalizada con una relación agua/CM de 0,50. A los 2, 7 y 28 días se determinó la resistencia a la compresión siguiendo la norma IRAM 1622. El ensayo de velocidad de succión capilar se realizó por quintuplicado, siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 1871. Los prismas de mortero de sección cuadrada ($4 \times 4\text{ cm}$) fueron impermeabilizados lateralmente y posteriormente se sumergieron parcialmente en agua (2-3 mm). La variación en el peso de las mismas fue registrada a

diferentes intervalos de tiempo. Para cada tiempo (t) se determinó el incremento de masa por unidad de área (Ct) y se graficó en función de la raíz cuadrada del tiempo en segundos. Finalmente, la velocidad de succión capilar (Si) se calculó como la pendiente de la recta obtenida mediante cuadrados mínimos, de la serie de puntos comprendidos en el intervalo de tiempo entre 0,1 y 0,8 de la capacidad de succión capilar (C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las arcillas

Los difractogramas obtenidos mediante DRX permitieron identificar como principal mineral arcilloso a la caolinita y como principal impureza al cuarzo, se identificaron picos de baja intensidad asignados a las fases illita y albita. En la Tabla 2 se informa el porcentaje de caolinita calculado mediante cálculo estequiométrico, la pérdida porcentual de masa correspondiente a la deshidroxilación de la caolinita, obtenida mediante análisis DTA/TG, y el porcentaje de caolinita estimado a partir de este último valor. Ambos métodos clasifican a la J como la muestra con mayor contenido de caolinita, y a la arcilla T con el menor contenido de caolinita. Las tres arcillas por su composición se clasifican como de mediano grado de caolinita. Respecto a los índices de cristalinidad calculados (Tabla 2), ambos indican que la caolinita presenta una estructura ordenada en las muestras J y V, mientras que en la muestra T se encuentra con estructura desordenada.

Tabla 2: Porcentaje en masa de caolinita calculado mediante cálculo estequiométrico y mediante DTA/TG. Grado de orden/desorden estructural de la caolinita.

Muestra	%Caolinita (Calc. Est.)	$\Delta\%H_2O$ (DTA/TG)	%Caolinita (DTA/TG)	FWHM 001 (DRX)	SR (DTA)	Estructura caolinita
T	50,1	6,2	45,1	0,47	2,5	DESORDENADA
J	64,0	8,6	62,5	0,33	1,07	ORDENADA
V	53,0	7,4	54,0	0,35	1,06	ORDENADA

Activación térmica y mecánica

En la Figura 1 se muestran los análisis FTIR de las muestras antes y luego de ser calcinadas. A partir de los mismos se corroboró que la deshidroxilación de la caolinita debido a la ausencia de las bandas correspondientes de los grupos $-OH$ y $Al-OH$, y la transformación de las bandas $Si-O$ en una banda ancha característica de la sílice amorfa alrededor de 1100 cm^{-1} [11].

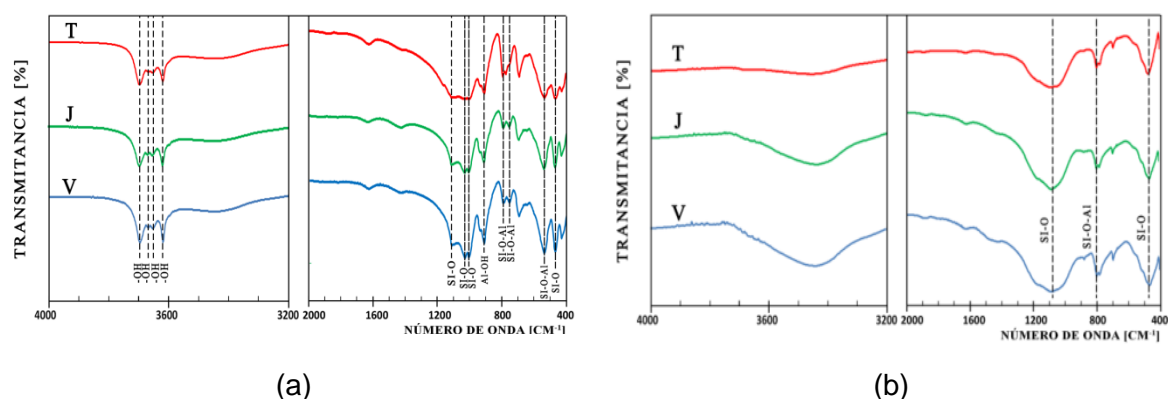


Figura 1: Análisis FTIR de las muestras sin calcinar (a) y calcinadas (b).

Los parámetros d_{90} , d_{50} , d_{10} de la distribución del tamaño de partículas para la muestra T fueron 119,7, 5,7 y 1,9 μm , respectivamente. Mientras que para la muestra J los valores fueron 58,1 para d_{90} , 14,5 para d_{50} y 2 para d_{10} . Finalmente, los parámetros de la muestra V son 54,9, 15,3 y 2,1 μm , respectivamente. El menor valor de d_{50} y d_{10} fue determinado para la muestra T, y el menor valor de d_{90} corresponde a V.

Evaluación de actividad puzolánica

Los resultados del ensayo de Fratinni (Figura 2) muestran que existe actividad puzolánica a partir de los dos días para todas las muestras. La muestra T con caolinita de estructura desordenada (Tabla 2) presenta la mayor actividad puzolánica a esta edad. A los 28 días, la mayor actividad puzolánica fue determinada para la muestra J que presenta el mayor contenido de caolinita (Tabla 2).

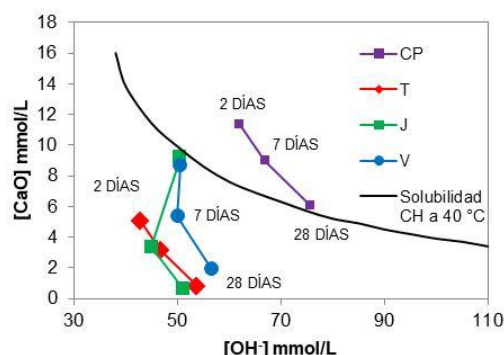


Figura 2: Actividad puzolánica de los cementos mezcla a las edades de 2, 7 y 28 días.

Desarrollo de Microestructura en pastas

Los difractogramas a los dos días de hidratación de las pastas permitieron identificar etringita y CH en todas las pastas, ambas fases cristalinas se obtienen a partir de la hidratación del CP. A los 7 días se identificó en todas las pastas elaboradas con arcillas calcinadas hemicarboaluminato cálcico (Hc), y monocarboaluminato cálcico (Mc) en las pastas J y V. El Hc se obtiene como producto de la reacción puzolánica cuando hay presencia de filler calcáreo (caliza), en este caso incorporado en la formulación del CP, y se estabiliza formando la fase Mc. A los 28 días ya es evidente el consumo de CH en las pastas elaboradas con arcillas calcinadas (menor intensidad de los picos asignados a esta fase), y la intensidad de los picos asignados al Mc es superior en estas pastas respecto a la pasta CP, y si se comparan entre ellas resultan más intensos en las pastas elaboradas con J y V.

La Figura 3 presenta los resultados del análisis DTA a 2, 7 y 28 días de hidratación de las pastas. La ettringita se descompone en yeso y fase aluminica a partir de los 40 °C. Los picos endotérmicos ubicados entre 120-400 °C corresponde a la pérdida de masa del gel C-S-H, y de las fases aluminicas cristalinas y amorfas; y el pico endotérmico observado entre 450 y 530 °C es asignado a la deshidroxilación de CH [18]. En concordancia con lo determinado mediante análisis DRX se comprobó el consumo de CH por la reacción puzolánica de la arcilla calcinada; y la formación de mayor cantidad de fases aluminicas hidratadas desde los dos días de hidratación. A los 28 días, el DTA muestra un elevado contenido de fases aluminicas (cristalinas o de baja cristalinidad) en las tres pastas hidratadas elaboradas con arcillas caoliníticas calcinadas, si bien mediante DRX se identificó mayor contenido de Mc en J y V. Se concluye que si la arcilla contiene caolinita con estructura ordenada (J y V), luego de la calcinación y molienda la velocidad de reacción es menor (Figura 2), favoreciendo la incorporación del Al reactivo en fases

crystalinas; mientras que si la arcilla contiene caolinita con estructura desordenada (T), luego de la calcinación y molienda tendrá mayor velocidad de reacción (Figura 2), y parte del Al reactivo se incorpora en el gel C-A-S-H.

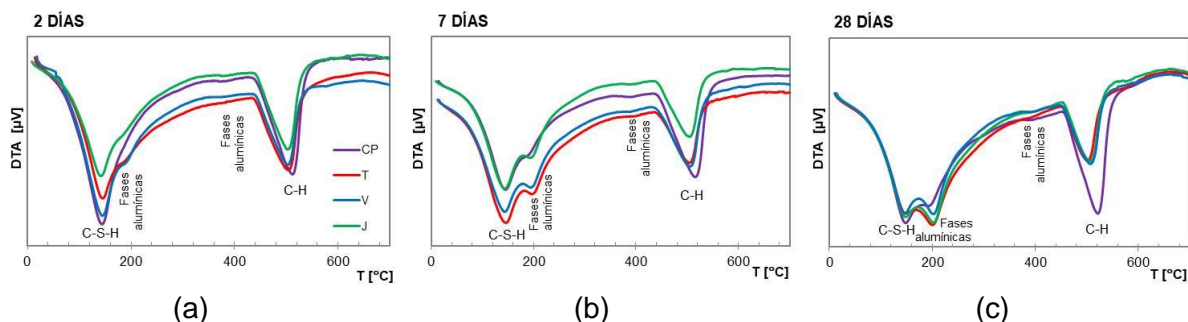


Figura 3: Análisis DTA pastas hidratadas a las edades de 2 (a), 7 (b) y 28 (c) días.

En la Tabla 3 se muestra el volumen de poros con diámetro menores a 30 nm, y mayores a 30 y 60 nm, medidos en las pastas hidratadas a diferentes edades de hidratación.

Tabla 3: Volumen de poros en pastas hidratadas en mm³/ g.

		T	V	J	CP
2 días	Volumen de poros con diámetro menor a 30 nm	54,81	39,09	37,57	27,88
	Volumen de poros con diámetro mayor a 30 nm	206,51	166,89	233,28	193,21
	Volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm	177,24	151,45	202,61	169,12
7 días	Volumen de poros con diámetro menor a 30 nm	65,19	81,01	46,94	50,84
	Volumen de poros con diámetro mayor a 30 nm	87,08	120,7	86,07	142,41
	Volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm	42,35	85,85	47,60	103,05
28 días	Volumen de poros con diámetro menor a 30 nm	105,63	98,13	110,81	69,67
	Volumen de poros con diámetro mayor a 30 nm	64,97	93,46	55,06	100,88
	Volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm	34,04	20,95	10,39	44,67

En todas las pastas el volumen de los poros mayores a 30 y 60 nm (Tabla 3) disminuye con el avance de la hidratación, y en las pastas elaboradas con arcillas caoliníticas calcinadas son menores que los del CP a partir de los 7 días debido a los productos de la reacción puzolánica [14]. La disminución de la porosidad gruesa, genera un aumento en la porosidad fina, esto se deduce del aumento en el volumen de poros con diámetro menor a 30 nm. A los 7 días, la pasta elaborada con la arcilla T con mayor velocidad de reacción (Figura 2) desarrolla el menor volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm; mientras que la pasta elaborada con la arcilla J con mayor actividad puzolánica a los 28 días según Fratini (Figura 2) es la que menor volumen de poros desarrolla a los 28 días. La diferencia en la evolución de las fases hidratadas (Figura 3) produce una distinta evolución en el desarrollo de la distribución de poros.

Medición de resistencia mecánica y resistencia al transporte de agua en morteros

Se puede observar que a medida que avanza la reacción puzolánica (Figuras 2 y 3), mejora la resistencia a compresión de los morteros elaborados con arcillas caoliníticas calcinadas (Tabla 4-SAI). A los 28 días de edad, todos los morteros elaborados con estas arcillas calcinadas superan al mortero CP en resistencia a compresión (SAI > 1). Esto se relaciona con la mayor cantidad de fases hidratadas (Figura 3) y el menor volumen de poros mayores a 60 nm (Tabla 3). El mortero elaborado con la arcilla J de mayor actividad puzolánica a los 28 días según el ensayo de Fratini (Figura 2), es el que mayor resistencia a compresión desarrolla a esta edad.

La Figura 4 muestra la capacidad de succión capilar (C_t) en función de la raíz cuadrada del tiempo, medida en morteros a los 28 días de hidratación. Se observa cómo la incorporación de arcillas caoliníticas calcinadas disminuye la capacidad succión capilar [14], aumentando la resistencia al transporte de agua. Con estos datos se calculó la velocidad de succión capilar (Tabla 4-Si)

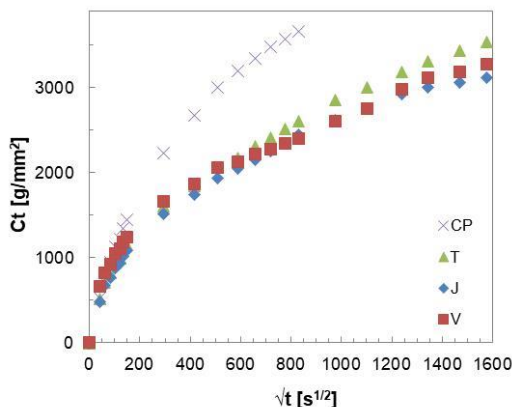


Figura 4: Capacidad de succión capilar promedio (C_t) en función de la raíz cuadrada del tiempo, medida en morteros a 28 días.

Tabla 4: Índice actividad resistente (SAI) en morteros a 2, 7 y 28 días, y velocidad de succión capilar a 28 días (S_i).

	T	V	J	CP
SAI 2 días	0,98	0,67	0,68	1,00
SAI 7 días	0,88	0,84	0,88	1,00
SAI 28 días	1,04	1,14	1,17	1,00
S_i 28d [$g/(m^2s^{1/2})$]	7,36	7,62	6,88	9,53

Analizando la capacidad de succión capilar de los morteros (Figura 4) en relación a la distribución de volumen de poros (Tabla 3), se observa que al incorporar arcillas calcinadas disminuye el volumen de poros con diámetro mayor a 30 nm, contribuyendo a aumentar la resistencia a la absorción de agua (menor valor de S_i) (Tabla 4). Esta mejora es mayor cuando se utiliza la arcilla con mayor contenido de caolinita y mayor actividad puzolánica a los 28 días (J). La arcilla T, a pesar de tener menor contenido de caolinita que V, desarrolla menor volumen de poros mayores a 60 nm a los 7 días de hidratación (Tabla 3) por lo que su resistencia a la compresión es mayor (Tabla 4); y menor volumen de poros mayores a 30 nm a los 28 días (Tabla 3), por lo que la resistencia al transporte de agua es mayor (menor S_i en Tabla 4).

CONCLUSIONES

Tres arcillas caoliníticas de mediano grado (45 a 65 % de caolinita) fueron caracterizadas, calcinadas y molidas. Los estudios de fases hidratadas y porosimetría en pastas, y de resistencia a compresión y velocidad de succión de agua en morteros, permitieron esbozar las siguientes conclusiones:

- El desarrollo de la microestructura en las pastas elaboradas con arcillas caoliníticas de mediano grado está influenciado por el porcentaje de este mineral, y por el grado de orden desorden estructural de la caolinita. La velocidad de reacción puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas (mayor grado de desorden estructural) y la actividad puzolánica desarrollada a 28 días (mayor contenido de caolinita), afectan las fases hidratadas obtenidas, modificando la distribución de tamaño de poros.

- El uso de arcillas caoliníticas calcinadas de grado medio, como reemplazo de un 25 % del CP, mejora la resistencia a la compresión y al transporte de agua en morteros, a 28 días.

- La mayor velocidad de reacción de las arcillas calcinadas obtenidas a partir de una caolinita con estructura desordenada (T), así como la mayor actividad pozzolánica desarrollada a 28 días por la arcilla caolinítica obtenida de una arcilla con mayor contenido de caolinita (J), son factores que favorecen la reducción en el volumen de poros mayores a 60 nm desde los 7 días de hidratación, mejorando la resistencia a compresión temprana; y disminuyen el volumen de poros mayores a 30 nm a los 28 días de hidratación, mejorando la resistencia al transporte de vapor de agua.

REFERENCIAS

- [1] Juenger MCG, Siddique R, "Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete". *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, (2015), 71-80.
- [2] United Nations Environment Programme, "Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry", Paris, Job Number DTI/2170/PA. (2017).
- [3] Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H, "Sustainable cement production-present and future", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011), 642-650.
- [4] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD, "Supplementary cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011), 217-229.
- [5] Scrivener K, "Issues in sustainability in cements and concrete", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 91, (2012), 47-50.
- [6] Sabir BB, Wild S, Bai J, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23, (2001), 441-454.
- [7] Siddique R, Klaus J, "Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review", *Applied Clay Science*, Vol. 43, (2009), 392-400.
- [8] Schulze SE, Rickert J, "Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 95, (2019), 92-97.
- [9] Almenares RS, Vizcaíno LM, Damas S, Mathieu A, Alujas A, Martirena F, "Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans", *Case Studies in Construction Materials*, Vol. 6, (2017), 225-232.
- [10] Shvarzman A, Kovler K, Grader GS, Sther GE, "The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, (2003), 405-416.
- [11] Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF, "Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans", *Construction and Building Materials*, Vol. 28, (2012), 276-281.
- [12] Tironi A, Castellano CC, Bonavetti V, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF, "Kaolinitic calcined clays - cement system: hydration and properties", *Construction and Building Materials*, Vol. 64, (2014), 615-621.
- [13] Tironi A, Cravero F, Scian AN, Irassar EF, "Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays", *Applied Clay Science*, Vol. 147, (2017), 11-18.
- [14] Irassar EF, Tironi A, Bonavetti VL, Trezza MA, Castellano CC, Rahhal VF, Donza HA, Scian AN, "Thermal treatment and pozzolanic activity of calcined clay and shale", *ACI Materials Journal*, Vol. 116, 4, (2018), 133-143.
- [15] Humberto MN, Tironi A, Scian AN, Irassar EF, "Cementos mezcla elaborados con arcillas de la provincia de Buenos Aires: Estudio de hidratación", *Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica (JONICER)*, 4º, (2019).
- [16] Aparicio P, Galan E, "Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements", *Clay Clay Miner.*, Vol. 47, (1999), 12-27.
- [17] Bich C, Ambroise J, Perá J, "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin", *Applied Clay Sci.*, Vol. 44, (2009), 194-200.
- [18] Kuliffayova M, Krajci L, Janotka I, Smatko V, "Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 108, (2012), 425-432.