

ANÁLISIS COMPARATIVO DE CAOLINES DE DIFERENTES FUENTES PARA LA PRODUCCION DE METACAOLÍN

Janneth Torres^{1*}, Ruby M. de Gutiérrez², Ricardo Castelló³, Carmina Vizcayno³

1: Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Colombia

2: Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Colombia

3: Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC, Madrid, España.

* E-mail: [E-mail: jtorrera@unal.edu.co](mailto:jtorrera@unal.edu.co)

Recibido: 06-May-2010; Revisado: 02-Jun-2010; Aceptado: 04-Jun-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se presenta un estudio comparativo de cinco Caolines procedentes de diferentes regiones de Colombia y disponibles a nivel comercial, con la finalidad de producir Metacaolín (MK), una puzolana de alto desempeño para ser utilizada en el sector de la construcción. La caracterización química y microestructural de los Caolines se llevó a cabo por medio de la aplicación de las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido. Los caolines de partida fueron sometidos a un tratamiento térmico a condiciones controladas para obtener MK, proceso que fue evaluado mediante la técnica de DRX. El índice de actividad puzolánica de los productos obtenidos se determinó por métodos mecánicos en mezclas de mortero con cemento portland, mediante la aplicación de la técnica ASTM C311. Del estudio se concluye, que aunque la calidad del metacaolín es función de las características iniciales del material de partida, es factible obtener MK con características puzolánicas óptimas con caolines del orden del 50% de pureza en caolinita.

Palabras Claves: Caolín, Metacaolín, tratamiento térmico, actividad puzolánica, morteros.

Abstract

The present work is a comparative study between five different Kaolins from various regions of Colombia. The main purpose of this study was to produce Metakaolin (MK), a high performance pozzolan to be used in the construction sector. The Kaolins were characterized by X-Ray Fluorescence (XRF), Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). After the characterization, a thermal treatment was carried out to the Kaolins with the aim of transform them into MK. An evaluation of the MK was done by using XRD and it was found that the conversion to MK is a function of the mineralogy of the raw material. Furthermore, the pozzolanic activity was evaluated for the thermally treated materials through the compressive strength. It can be concluded from this study that the reactivity of the materials is function of the amount of Kaolinite present in the original sample.

Keywords: Kaolin, Metakaolin, thermal treatment, pozzolanic activity, mortars.

1. INTRODUCCION

Los Caolines son rocas formadas fundamentalmente por minerales del grupo del Caolín como son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita, acompañados por impurezas de cuarzo, mica, anatasa, rutilo, ilmenita y pequeñas cantidades de turmalina, zircón y otros minerales pesados. Para su utilización en algunas de sus aplicaciones, deben ser refinados y procesados, para aumentar su blancura, pureza u otras características comerciales importantes.

La Caolinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, corresponde estructuralmente a un mineral de la arcilla del tipo

1:1, es decir, formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas. Esta estructura en ocasiones es altamente compleja como resultado de un gran número de defectos de empaquetamiento que pueden ocurrir durante su periodo de formación y crecimiento. Para su estudio se han empleado las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (IR), las cuales con cierto grado de precisión permiten identificar el denominado "índice de cristalinidad" del material [1]. La medida de estos índices puede estar afectada,

por la presencia de otros minerales como feldespatos, cuarzo o fases amorfas de Fe y Si, o por otros minerales de la arcilla en combinación con la Caolinita [2,3].

En Colombia, estudios realizados por el Instituto Geológico Minero (Ingeominas) reportan a nivel nacional yacimientos de caolines y arcillas caoliníticas, distribuidas particularmente en los departamentos de Antioquia, Boyacá, Cauca, Cundinamarca, Norte de Santander, Risaralda y Santander; sin embargo, un número apreciable de estas minas no están siendo explotadas comercialmente [4,5]. Estos materiales tradicionalmente han sido utilizados en la fabricación de porcelana y dadas sus características de finura y opacidad, en industrias tales como las de plásticos, cauchos, pinturas, química (cumpliendo funciones de relleno y carga entre otras), y por sus demás propiedades en la industria de los refractarios y la de cerámica en general.

De acuerdo con Moya [6], el tratamiento térmico de la caolinita da lugar a transformaciones estructurales, que llevan a la obtención de Metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). De estos productos, el Metacaolín (MK), es un aluminosilicato de carácter amorfo y alta reactividad, que mezclado con cal o cemento actúa como puzolana y les concede a los morteros y concretos excelentes propiedades cuando se adiciona al cemento, tal como una resistencia a la compresión superior y excelentes propiedades de durabilidad. Así mismo, su color blanco lo hace muy interesante para aplicaciones arquitectónicas [7,8].

En el presente trabajo se reportan los resultados de un estudio cuyo objetivo fue la producción de Metacaolín a partir del tratamiento térmico de caolines de diferentes fuentes a nivel nacional. La calidad del Metacaolín obtenido se relaciona con las características químicas y mineralógicas de los materiales de partida.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Para el estudio se seleccionaron cinco Caolines procedentes de diferentes Departamentos de Colombia. En la tabla 1 se presenta la composición química de cada uno de ellos.

Comparando las características químicas de los Caolines presentadas en la Tabla 1 con las de un Caolín (45,73% SiO_2 , 37,36% Al_2O_3 , 0,79% Fe_2O_3 , 13,91% de pérdida al fuego) cuyo porcentaje de

pureza es del 97% en Caolinita [9], se observa una composición bastante similar para las muestras 1 y 3, a diferencia de las restantes.

Tabla 1. Composición química de los caolines del estudio.

Composición (%)	1	2	3	4	5
SiO_2	47,9	69,0	45,5	62,5	65,4
Al_2O_3	37,0	18,2	38,9	28,5	22,8
Fe_2O_3	1,50	1,69	1,30	0,77	0,7
Pérdida al fuego	13,3	3,22	14,0	5,17	9,2

Para llevar a cabo el análisis comparativo de los Caolines del estudio, se aplicaron técnicas instrumentales de análisis tales como Infrarrojo por transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Microscopía Electrónica de Barrido.

Tabla 2. Características del cemento utilizado.

Composición Química, (%)	
SiO_2	21,14
Al_2O_3	4,52
Fe_2O_3	0,30
CaO	66,47
MgO	0,62
SO_3	2,64
R.I.	0,23
Pérdida por Ignición	2,95
Finura Blaine, m^2/Kg	527,7
Composición Potencial:	
C_3S : 63,8, C_2S : 12,6, C_3A : 11,0, C_4AF : 1,0	

Una vez realizada la caracterización, los Caolines se trataron térmicamente con el fin de producir Metacaolín. A los productos resultantes se les determinó su carácter amorfo a partir de la técnica de Difracción de Rayos X. También se les determinó la actividad puzolánica aplicando la norma ASTM C311, para lo cual se utilizó un cemento Portland cuyas características se incluyen en la Tabla 2.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Caracterización de las muestras de Caolín

3.1.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico Diferencial, se llevó a cabo en un equipo Universal V2.5H de TA Instruments (SDT 2960) a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en flujo de aire de 100ml/min hasta una temperatura máxima de 1200°C. En la Figura 1 se presentan las gráficas de ATD para cada uno de los caolines estudiados.

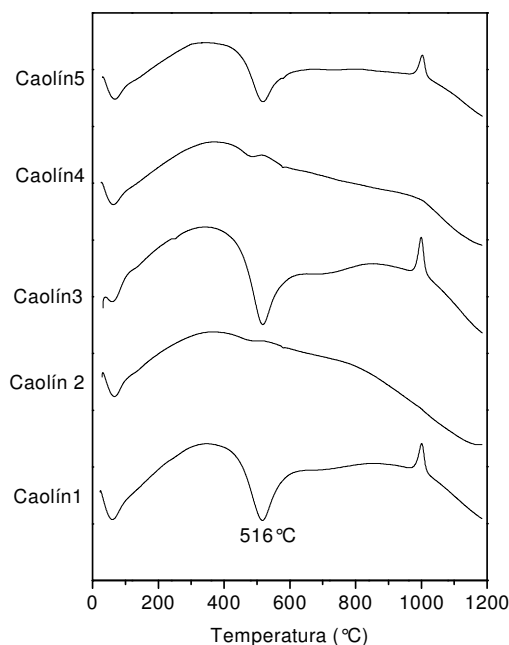
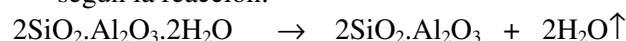


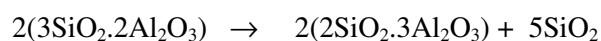
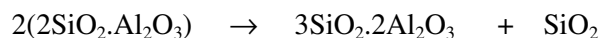
Figura 1. Curvas ATD para los Caolines del estudio.

Específicamente, la identificación de un mineral presente en un material arcilloso, está basado en la naturaleza hidratada del material que lo hace térmicamente activo en el rango de temperatura de un ensayo de ATD, el cual puede estar entre 100°C y 1500 °C [10]. En la Figura 1 se aprecia:

- Un pequeño pico ubicado entre la temperatura ambiente y 100°C, que corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la muestra.
- Un pico endotérmico, asociado a la pérdida de peso, ubicado en 516 °C, que corresponde al proceso de deshidroxilación, es decir la conversión de Caolinita en Metacaolín [6], según la reacción:



- Un pico exotérmico ubicado en 1000 °C asociado a la transformación de la fase Metacaolín en fase espinel [6], la cual permitirá finalmente la nucleación de la mullita acorde a las reacciones:



Los resultados obtenidos, el tipo de gráfico y la correspondiente ubicación de los picos son altamente coincidentes con los reportados en otros estudios [11-13]. Con base en esta información el rango de temperatura óptimo para la deshidroxilación de la Caolinita y su correspondiente transformación a Metacaolín se estima que se encuentra entre 450 y 600 °C.

La figura 1 indica características similares para los Caolines 1, 3 y 5; sin embargo, en la muestra 5 los picos son un poco más pequeños, hecho que se puede atribuir al menor contenido de Caolinita en comparación con las demás muestras.

Los espectros ATD de las muestras 2 y 4 no presentan los picos mencionados. Cabe anotar que todas las muestras analizadas son distribuidas comercialmente como caolines, a nivel nacional. En general, lo observado en el análisis térmico coincide con lo reportado en DRX y FTIR, como podrá observarse en los apartados siguientes.

3.1.2 Estudio por Difracción de Rayos X (DRX)

El ensayo de DRX se realizó en un Difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200; las condiciones de operación utilizadas fueron: Tubo de rayos X: Cu, velocidad de escaneo: 5 grados/min., paso: 0,020 grados, Rango: 3,0 a 70,0 grados, Voltaje: 40kV y Amperaje: 30 mA. Para el análisis se tuvieron en consideración las posiciones características para los componentes de mayor importancia. Entre ellos el de más interés para este estudio es el correspondiente a la Caolinita, en la cual los picos más intensos aparecen en las posiciones (2θ, ángulo doble) de 12,4 y 24,9, donde sus intensidades (cps) son proporcionales a la cantidad de mineral presente en la muestra [14]. En la Tabla 3 se presentan las señales características de los minerales presentes en las muestras, tales como Cuarzo, Caolinita e Illita. En la figura 2 se presentan los difractogramas de los

Caolines.

Tabla 3. Posiciones características de algunos minerales.

MINERAL	ANGULO DOBLE (2θ)
Cuarzo (Q)	20,85 – 26,65 – 50,13 – 59,9 – 68,3 – 39,45
Caolinita 1Md (K)	12,4 – 20,1 – 24,9 – 38,6 – 55,1 – 62,3
Illita 2M1 (I)	8,83 – 17,65 – 26,66 – 29,87 – 31,94 – 45,18 – 61,11

En la Figura 2 se aprecia un mayor contenido de Caolinita para las muestras 1 y 3, seguidas de la muestra 5, la cual presenta un contenido superior de cuarzo. Con base en el contenido de Caolinita las muestras pueden ordenarse como:

$$M3 \sim M1 > M5 \gg M4 \gg M2$$

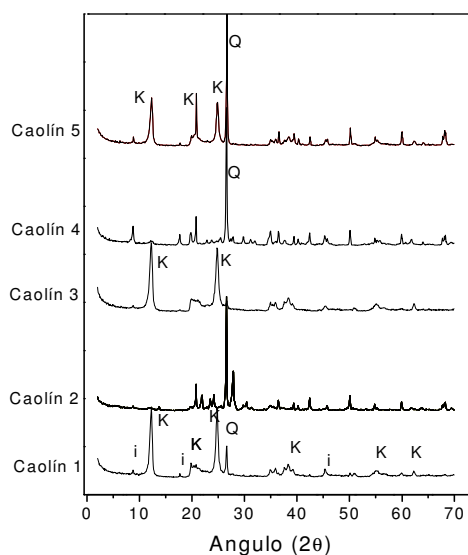


Figura 2. Difractograma de Rayos X de los Caolines. Q: cuarzo, K: caolinita, i: Illita.

Estos resultados coinciden con los encontrados en el análisis térmico diferencial.

Las muestras 2 y 4 por el contrario además de los bajos niveles de Caolinita presentan otros minerales tales como Illita, Feldespato y trazas de Rutilo.

A partir de un análisis semicuantitativo de los minerales presentes, utilizando la técnica de polvo desorientado por DRX, se obtuvo la siguiente información:

- *Muestra 1:* Caolinita con impurezas de Mica y Cuarzo.
- *Muestra 2:* Caolinita (2%), Mica (2%), Cuarzo (41%), Feldespato (54%).
- *Muestra 3:* Caolinita (97%), Mica (3%).
- *Muestra 4:* Caolinita (4%), Mica (22%), Cuarzo (61%), Feldespato (13%).
- *Muestra 5:* Caolinita (48%), Mica (4%), Cuarzo (48%).

En cuanto a la cristalinidad de las muestras, teóricamente se ha encontrado [14], que si en el difractograma del Caolín el pico ubicado en 24,9 es ancho y difuso, y además los picos ubicados en 4.18 Å y 3,84 Å (21,2 y 23,1; 2θ) están pobremente definidos, indica un incremento en el desorden estructural. Esto ocurre con las muestras 1, 3 y 5, y en más alto grado para las dos primeras, por lo cual se puede afirmar que estos Caolines presentan un mayor desorden o baja cristalinidad.

3.1.3 Análisis por Infrarrojo (IR)

El análisis de los Caolines por medio de Espectroscopia de Infrarrojo se realizó en un equipo SHIMADZU FTIR 8400 con pastilla de KBr. En la Figura 3 se presentan las gráficas obtenidas para cada muestra de Caolín.

Las bandas IR asociadas a la Caolinita corresponden a las vibraciones de los enlaces de su estructura, Si-O de los tetraedros de Silicio, Al-O y Al-O-H de los octaedros de Aluminio y Si-O-Al de las uniones SiO₄ – AlO₄. En el caso que esté contaminada por Cuarzo, se pueden presentar simultáneamente otras bandas características de este material. En general, las bandas más intensas características de la Caolinita deben aparecer en: 3694, 3621, 1100, 1032, 1008, 913, 694, 539, 471 y 431 cm⁻¹ [15]; aunque se pueden presentar variaciones, especialmente a longitudes de onda entre 3695 y 3620 cm⁻¹ debido a la baja cristalinidad de la Caolinita [14]. Lo anterior ocurre cuando el doblete ubicado en 3669 y 3652 cm⁻¹, correspondiente a los grupos OH de la superficie (por ejemplo borde de la gibsita), es reemplazado por una banda ancha en 3653 cm⁻¹. Precisamente esto se encontró para los Caolines 1, 3 y 5, por lo cual se puede afirmar que los resultados obtenidos bajo esta técnica confirman que son Caolines de baja cristalinidad.

En cuanto a las muestras 2 y 4, se observa, que las bandas características de la Caolinita ubicadas en

3694, 3620, 911 cm^{-1} , son bastante débiles en este espectro. Esto corrobora un contenido en Caolinita muy reducido para ambas muestras.

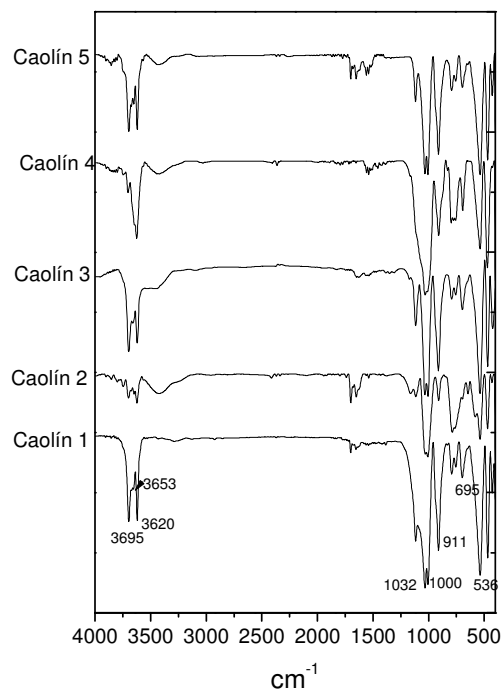


Figura 3. Espectros IR de los Caolines estudiados.

En general, con el estudio por IR se encontró para las muestras 1, 3 y 5, las bandas características de la Caolinita ubicadas en 3695, 3652 y 3260 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH tanto de los grupos Al-OH como del agua. También se aprecian bandas en 1032, 1000 y 911 cm^{-1} correspondientes a vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H, y las atribuibles al Si-O-Al ubicadas en 750, 695 y 536 cm^{-1} . Estos resultados coinciden con los reportados a partir de las técnicas anteriores de ATD y DRX.

3.1.4 Estudio por Microscopía Electrónica

Las muestras también se caracterizaron por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de Barrido (MEB). La primera de ellas se realizó en un equipo STEM LEO 910 con cámara ccd de GATAN, la cual contiene un microanalizador de la Casa Oxford modelo INCA ENERGY. La segunda mediante un microscopio ZEISS 960 DSM

(Digital Scanning Microscope), que posee un detector de electrones retrodispersados tipo Scintillator (Robinson) y un sistema de microanálisis LINK-ISIS. En la Figura 4 se presentan algunas imágenes correspondientes a los Caolines utilizados en el presente estudio; en ésta se observan las características generales de cada material.

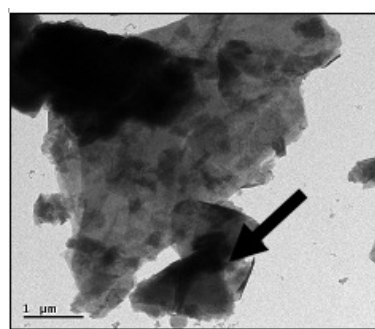
El análisis permitió corroborar la presencia de cristales de cuarzo en las muestras, lo cual no se observó en la codificada como Caolín 3. En la muestra 4 se pudo apreciar la presencia de feldespato y micas, además de cuarzo, al igual que en la muestra 2. En la muestra 5 se observó feldespato y cuarzo en pequeñas proporciones. Es de aclarar, que en las muestras 1, 3 y 5, se aprecia claramente la presencia del mineral Caolinita. La evaluación conjunta de las características evaluadas para las muestras, indican que el orden de contenido de Caolinita, es $M3 \cong M1 > M5 \gg M2, M4$. La menor relación de la muestra 5, se debe a su contenido superior en Cuarzo (Q).

3.2 Tratamiento térmico de los Caolines

A las cinco muestras se les realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 700°C por un periodo de dos horas. Los anteriores parámetros fueron seleccionados a partir de estudios anteriores [16 - 18]. Posteriormente se realizó el ensayo de DRX, con el fin de analizar la transformación de Caolín a Metacaolín. En la Figura 5 se presentan los difractogramas correspondientes.

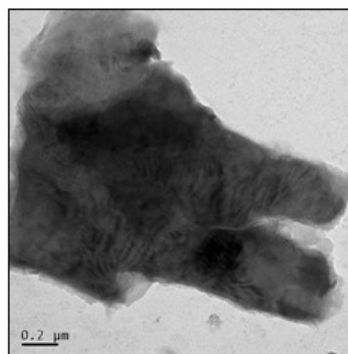
Tal como se expresó en el apartado correspondiente a ensayos de DRX para las muestras de Caolín los picos característicos de la Caolinita se ubican en 2θ : 12,4, 20,1, y 24,9. La transformación a MK ocurre cuando se presenta la desaparición de dichos picos acompañado por el levantamiento de la línea base en la región $2\theta = 20$ a 30° del difractograma de Rayos X [19]. Por tanto, el análisis de los gráficos de DRX para las muestras tratadas térmicamente se hará con base en la desaparición de estos picos y la correspondiente transformación a amorfo.

Para el Caolín 1 se observa que el pico ubicado en 12,4 (2θ), ha desaparecido por completo, y el pico en 24,9 (2θ) se redujo sustancialmente. También se observa un levantamiento en la línea base, que corresponde a la amorficidad del material, resultado del tratamiento térmico. El pico de mayor intensidad es el correspondiente a cuarzo (Q).



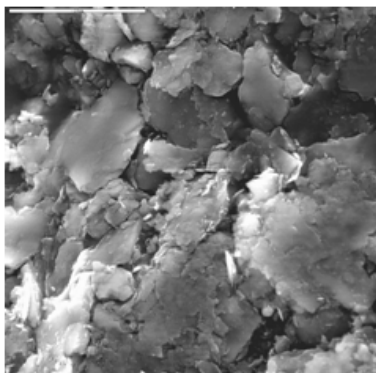
Al ₂ O ₃	40.85 %
SiO ₂	53.06 %
K ₂ O	3.69 %
FeO	2.39 %

a) Caolín 1 (MET)

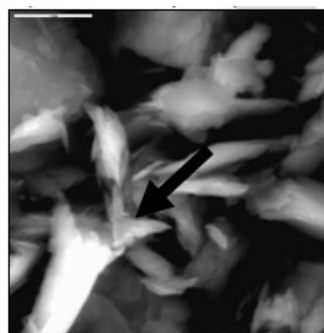


SiO ₂	52.69 %
Al ₂ O ₃	34.16%
CaO	0.84 %
FeO	3.86%
K ₂ O	5.62 %
Na ₂ O	2.83%

b) Caolín 2 (MET)

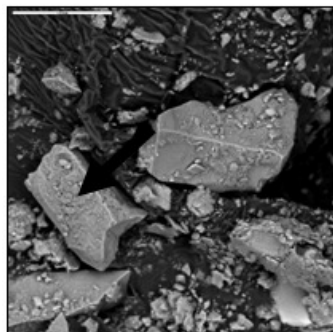


c) Caolín 3 (MEB)



Al ₂ O ₃	33.15%
SiO ₂	42.23%
Na ₂ O	0.44%
K ₂ O	20.29%
Fe ₂ O ₃	3.88%

d) Caolín 4 (MEB)



Al ₂ O ₃	2,01%
SiO ₂	97,9%

e) Caolín 5 (MEB)

Figura 4. Imágenes por MEB y MET de los Caolines estudiados.

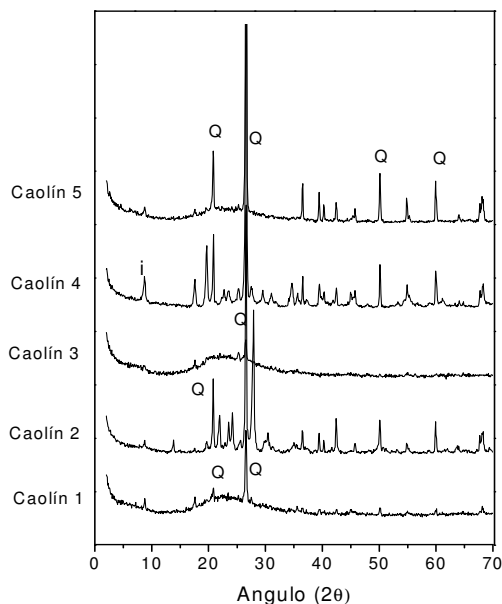


Figura 5. Diffractograma de Rayos X para los Caolines después del tratamiento térmico. Q: cuarzo, i: Illita.

Al comparar la muestra 2 original con la correspondiente tratada a 700 °C por dos horas, se aprecia que sus difractogramas son similares, con altos contenidos de cuarzo (Q). Esto confirma que el material contiene un mínimo de Caolinita, estimado en un 2%.

Para el caso del Caolín 3 tratado a 700°C, los picos típicos de la Caolinita han desaparecido en su gran mayoría; por lo tanto se puede afirmar que a 700 °C la deshidroxilación es completa, para este material.

El DRX del Caolín 4 tratado térmicamente, muestra que aunque no aparece Caolinita, su condición no es amorfa. Los picos existentes pueden estar asociados a la presencia de cuarzo (Q) e illita (I).

Para la muestra 5, la presencia de los picos del cuarzo (Q) 20,84, 26,64, 39,5, 50,16, 59,9, 68,24, no permite apreciar con claridad las características amorfas del producto.

A partir de los resultados obtenidos, se confirma para las muestras 1 y 3, y en menor proporción la muestra 5, que a 700°C la transformación a MK es completa. Para las muestras 2 y 4, debido al bajo contenido de Caolinita no fue posible la obtención de Metacaolín.

3.3 Evaluación de la Actividad Puzolánica

La actividad puzolánica de los productos obtenidos después del tratamiento térmico de los Caolines a 700°C, se determinó mediante la aplicación de la norma ASTM C311. En los ensayos se utilizó arena de Ottawa. Este análisis se llevó a cabo solamente para los Caolines 1, 3 y 5, debido a que estas tres muestras resultaron ser las de mayor proporción en Caolinita y en consecuencia las únicas que reportaron una transformación a Metacaolín luego de su tratamiento térmico. La relación agua/cementante para la mezcla control fue de 0.484 y para las mezclas con adición del Caolín tratado térmicamente, se trabajó una relación de 0,64, 0,68 y 0,62, para las muestras 1, 3 y 5 respectivamente. Este último parámetro se determinó a partir del ensayo de mesa de flujo según la norma ASTM C230.

Sobre la base de que una de las características importantes del MK producido en otros países es su elevada reactividad a edades tempranas [19-25], el estudio se realizó a edades de curado de 7 y 28 días. En la figura 6 se presentan los resultados obtenidos, expresados como índice de actividad resistente (%).

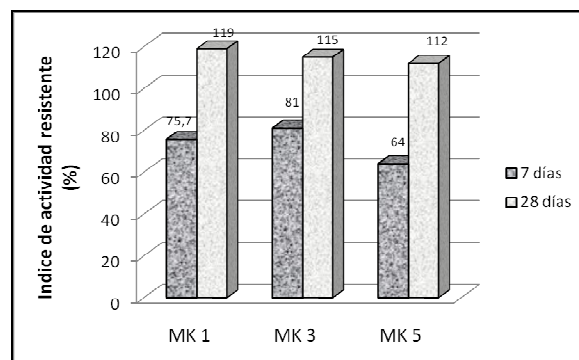


Figura 6. Illita. Índice de actividad resistente.

El índice de actividad puzolánica, se expresa como la relación entre la resistencia a la compresión del mortero adicionado en un 20% y la resistencia a la compresión de un mortero de referencia, es decir no-adicionado. La norma ASTM C618 exige, para considerar un material como puzolánico, un índice resistente igual o superior al 75% a 28 días. En la figura 6 se observa que los Caolines 1 y 3 tratados térmicamente, MK1 y MK3 respectivamente, presentaron índices mayores al 75%, sólo para 7 días de curado, demostrándose la alta reactividad de estos materiales a edades tempranas, coincidiendo con resultados encontrados por diferentes autores

para caolines de características similares [19 – 27].

La mayor actividad puzolánica, especialmente a edades cortas, reportada por los morteros adicionados con MK1 y MK3 en comparación con los correspondientes adicionados con MK5 es consecuencia de su mayor contenido en caolinita, al igual que su mayor carácter amorfo. Estos resultados concuerdan con los de otros autores [19, 22, 25]. Es de anotar, que a edades de 28 días, en todos los casos se obtienen índices superiores al 110%.

4. CONCLUSIONES

Basados en los resultados obtenidos en el presente estudio se concluye lo siguiente:

Las técnicas aplicadas para la caracterización de los Caolines, permitieron determinar de una manera semicuantitativa la calidad de los mismos. Las muestras con mayor contenido de Caolinita fueron las denominadas Caolín 1, 3 y en menor proporción, el Caolín 5. Este contenido de Caolinita y su nivel de ordenamiento en las muestras, influye sustancialmente en la actividad puzolánica de los Metacaolines producidos; de tal manera que las muestras con mayor contenido de Caolinita y mayor amorficidad presentaron los mayores índices de actividad.

Es importante anotar, que aun caolines (caolín 5) con contenidos en caolinita en ordenes del 50% tratados térmicamente, dan origen a Metacaolín de muy buena calidad; por tanto es posible la producción de esta puzolana a nivel nacional en diferentes grados de pureza para ser utilizada en la elaboración de morteros y concretos con buenas prestaciones.

AGRADECIMIENTOS

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

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Guggenheim S. *Report of Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA)*, Nomenclature Committee for 2001: Order, disorder.

[2] Aparicio A, Galán E. *Clays and Clay Minerals*. 1999; **47**: 12-27.

[3] Galán E, Aparicio P, González I, La Iglesia A. *J. Geologica Carpathica. Clays Series*. 1994; **3**: 59-75

[4] Rodríguez, A, *Exploración Geológica básica de Caolines, Arcillas, Cuarzo y Feldespatos en el Departamento del Cauca*, Ingeominas (Popayán), 1986.

[5] Núñez, A. *Recursos Minerales de Colombia, Tomo II, Minerales Preciosos, Rocas, y minerales no-metálicos*, Publicaciones Geológicas especiales de Ingeominas, 2^{da} edición, Bogotá (Colombia), 1987, p.637-659.

[6] Moya, J. S, “Últimos avances sobre el Tratamiento Térmico del Caolín: Formación o no de Puzolanas Artificiales”. En: *Memorias Congreso Puzolanas Naturales, Cenizas Volantes y Similares en la Construcción, Cemento y Hormigón*, 1998, p. 71-75.

[7] Caldarone, A, Gruber, A, Burg, G. *Conc. Int.* 1994; **16**: p. 37-41.

[8] Balogh, A. *J. Concr. Const.* 1995; **40**: 1-3.

[9] The Feldspar Corporation, Disponible en internet EPK, www.zemex.com/minerals/epk.html

[10] Programa de Cerámicos y Vítreos. En: *Memorias del Seminario Técnicas y Rutinas para la Caracterización de las Arcillas*, Cuaderno N° 1, 1992.

[11] Bain, J. A. *Lime and Alternative Cements*. United Kingdom (London): 1974; p. 60-73.

[12] Forrester, J. A. *Lime and alternative Cements*. United Kingdom (London): 1974; p 53-59.

[13] Shvarzman A, Kovler K, Grader G. S, Shter G. E. *J. Cem. Concr. Res.* 2003; **33**: 405-416.

[14] Wilson M.J. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. United States: Chapman and Hall, 1987, p. 301.

[15] Van Der Marel, H.W, Beutelspacher, S. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier, 1995, p. 65.

[16] Mejía de Gutiérrez, R, Torres, J, Guerrero, C.E. *J. Mat. de Const.* 2004; **54**: 65-72.

[17] Torres, J, Mejía De Gutiérrez R, Puertas F. *J. Mat. de Const.* 2007; **57**: 61-69.

[18] Mejía de Gutiérrez, R, Torres J, Vizcayno C, Castello R. *J. Clay Min.* 2008; **43**, 177–183.

[19] Kakali G, Perraki T, Tsvivilis S, Badogiannis E. *J. Appl. Clay Sci.* 2001; **20**: 73-80.

[20] Gruber, K. A, Sarkar, S. L. *J. World Cement*. 1996; **27**: 78-80.

- [21] Wild, S, Khatib, J.M. *J. Cem. Concr. Res.* 1997; **27**: 137-146.
- [22] Murat, M. *J. Cem. Concr. Res.* 1983; **13**: 511-518.
- [23] Ambroise, J, Martin-Calle, S, Pera J. “Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin”. En: *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, 1992, p. 731-747.
- [24] Frías, M, Sánchez De Rojas, M. I, Cabrera J. *J. Cem. Concr. Res.* 2000; **30**: 209-216.
- [25] Sánchez De Rojas, M. I, Frías M, Rivera J. *J. Mat. de Const.* 2000; **50**: 39-48.
- [26] Konan K.L, Peyratout C, Smith A, J.-P. Bonnet, Rossignol S, Oyetola S. *J. of Colloid Interf. Sci.* 2009; **339**, 103-109.
- [27] Arikan Metin, Sobolev Konstantin, Ertün Tomris, Yeğınobalı Asim, Turker Pelin. *J. Const. Build. Mat.* 2009; **23**, 62-70.