

# **INFLUENCIA DEL GRADO DE MOLIENDA EN LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE ARCILLAS QUE CONTIENEN CAOLINITA Y HALLOYSITA**

## **INFLUENCE OF GRINDING IN POZZOLANIC ACTIVITY OF CLAYS WITH KAOLINITE AND HALLOYSITE**

**Leonardo Cabrera<sup>1</sup>, Alejandra Tironi<sup>2\*</sup>, Alberto N. Scian<sup>3</sup>, Edgardo F. Irassar<sup>2</sup>**

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, (1) Facultad de Ingeniería Olavarría, (2) CIFICEN (UNCPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, Olavarría - Argentina

(3) CETMIC (CONICET-UNLP), Cno. Centenario y 506, Gonnet - Argentina

\*atironi@fio.unicen.edu.ar

*Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 01/03/2016 - Aceptado: 23/03/2016*

### **RESUMEN**

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del grado de molienda en la actividad puzolánica de diferentes arcillas que contienen los minerales Caolinita y/o Halloysita. Se utilizaron 4 arcillas, cuantificando la fase amorfa formada durante la calcinación a 700 °C y realizando distintos procesos de molienda. Se determinó que la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas depende de la composición mineralógica y defectos superficiales, cantidad de fase amorfa y finura. La mayor actividad puzolánica fue obtenida para la arcilla con un elevado contenido de Halloysita finamente molida. La utilización de un 25% de reemplazo de cemento Portland (CP) por esta muestra permite superar la resistencia a la compresión respecto al mortero-CP a partir de los 7 días.

### **ABSTRACT**

The aim of this paper is to analyze the influence of the degree of grinding in pozzolanic activity of different clay minerals containing kaolinite and/or halloysite. Four clays were used, the amorphous phase formed during the calcination at 700 °C was quantified, and different milling processes were performed. It was determined that the pozzolanic activity of calcined clays depends on the mineralogical composition and surface defects, amount of amorphous phase and fineness. Most pozzolanic activity was obtained for the clay with a high content of halloysite and finely ground. The 25% replacement of Portland cement (PC) by this sample exceeds the compressive strength compared to mortar-PC after 7 days.

Palabras clave: arcillas calcinadas, puzolanas, finura, cemento

Keywords: calcined clays, pozzolan, fineness, cement

## INTRODUCCIÓN

Los concretos hechos con ligantes hidráulicos (casi todos basados en cemento Portland) son, por mucho, los más ampliamente utilizados, en términos de volumen, como materiales de construcción en todo el mundo. Cada año, la industria del concreto produce aproximadamente 12 billones de toneladas de concreto y usa cerca de 1.6 billones de toneladas de cemento portland a nivel mundial (Rashad, 2013).

Desde su invención, la investigación del cemento en el campo de la construcción ha continuado para lograr estructuras más resistentes, más duraderas y más económicas (Rabehi *et al.*, 2012). Hoy en día la industria del cemento se ve afectada por una problemática de nivel mundial: el cambio climático. Existe gran evidencia científica, que relaciona directamente el cambio climático con los gases de efecto invernadero, entre los cuales, destaca como el más importante el CO<sub>2</sub> (Damtoft, 2008).

Se estima que de un 5 a un 8% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> se atribuyen a la industria del cemento. Estas emisiones derivan aproximadamente en un 50% de la combustión del combustible utilizado en el horno de clinkerización y el 50% restante del desprendimiento de dicho gas en la descarbonatación de la piedra caliza. De esta manera la producción de cemento tiene asociada la emisión de casi 1 kg de CO<sub>2</sub> por cada kg de cemento producido (Damtoft, 2008).

Dada las limitaciones relacionadas con reducir el CO<sub>2</sub> utilizando combustibles alternativos en los hornos, probablemente la forma más efectiva de disminuir significativamente estas emisiones recae en el reemplazo parcial de clinker en el cemento Portland con otros materiales adecuados (Damtoft, 2008). Entre estos materiales se incluyen las puzolanas (Scrivener, 2014).

La definición de puzolana incluye a todos los materiales inorgánicos que, carentes de propiedades cementicias y de actividad hidráulica por sí solos, forman compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos cuando se mezclan con hidróxido de calcio o con materiales que pueden liberar hidróxido de calcio (clinker de cemento Portland) (Massazza, 1998).

Uno de los materiales que se pueden utilizar como puzolanas son las arcillas caoliníticas calcinadas entre 600 y 900 °C (Tironi *et al.*, 2015; Rabehi, *et al.*, 2012; Damtoft, 2008; Samet *et al.*, 2007; Siddique & Klaus, 2009). El grupo de arcillas caoliníticas esta conformado por cuatro minerales: Caolinita, Dickita, Nacrita y Halloysita. Cuando los minerales del grupo de la Caolinita son calcinados en este rango de temperatura se obtiene la fase amorfa metacaolinita (2SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que presenta características de puzolana (Samet *et al.*, 2007; Siddique & Klaus, 2009). La calcinación no afecta a las impurezas, por lo que la actividad puzolánica depende únicamente del contenido de arcilla, la estructura de la misma, así como también de las condiciones del tratamiento térmico y la superficie específica (Tironi *et al.*, 2012). Las principales impurezas determinadas en arcillas argentinas compuestas principalmente de Halloysita y Caolinita son: Tridimita-Cristobalita, Cuarzo y feldespatos (Cravero *et al.*, 2016).

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del grado de molienda en la actividad puzolánica de diferentes arcillas que contienen los minerales Caolinita y/o Halloysita. Para esto se determinaron las características de 4 arcillas argentinas, cuantificando la fase amorfa formada durante la calcinación de las mismas y posteriormente se realizaron distintos procesos de molienda con el fin de aumentar la finura.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se estudiaron 4 arcillas con diferente contenido de Caolinita y Halloysita: PA, EC, LR y PG. Las mismas fueron colectadas en diferentes regiones de Argentina. Los minerales presentes en las muestras fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Philips X'Pert PW 3710, con ánodo de cobre y monocromador de grafito operando a 40kV y 20mA. Se realizó análisis térmico diferencial combinado con análisis termo gravimétrico (DTA-TG) con un equipo NETZSCH, mod. STA 409C, a una velocidad de calentamiento de

10°C/min, hasta 1050 °C. Con los resultados se determinó la cantidad de minerales arcillosos Caolinita y Halloysita, y la cantidad de defectos superficiales de la Caolinita (SR) (Tironi *et al.*, 2014; Bich *et al.*, 2009).

Considerando los resultados del análisis DTA/TG, las arcillas fueron calcinadas a 700 °C con el fin de lograr la formación de fase amorfa, necesaria para desarrollar actividad puzolánica (Tironi *et al.*, 2014).

Se realizaron tres procedimientos diferentes de molienda: con mortero (Mortero), utilizando un molino tipo mortero (Fritsch pulverisette 2) durante 40 minutos (Molino), y con el mismo molino pero variando el tiempo de molienda hasta lograr un 80% de tamaño de partícula inferior a 75 µm (80% #200). Se determinó la distribución de tamaño de partículas para los tres tipos de molienda utilizando un analizador por difracción láser Malvern Mastersizer 2000E, con unidad de dispersión en seco Sirocco 2000M.

Los cambios estructurales después de la calcinación fueron estudiados mediante DRX. Se utilizó el método de Rietveld con un 16.66% en peso de patrón interno (TiO<sub>2</sub>, Anatasa) y el software PANalytical HighScore Plus, con el objetivo de cuantificar la cantidad de fase amorfa reactiva obtenida luego de la calcinación para cada muestra (Tironi *et al.*, 2015). Estos resultados se contrastaron con la cantidad de fase amorfa estimada mediante cálculos estequiométricos, a partir de los resultados del análisis DTA/TG.

Se evaluó la actividad puzolánica de las arcillas calcinadas a través del ensayo de Frattini. El ensayo de Frattini fue realizado según Norma Europea EN 196-5 (1988), utilizando un reemplazo del 25% de arcilla calcinada en cemento portland (CP), obteniendo de esta manera un cemento mezcla y determinando a los 2, 7 y 28 días la concentración de OH<sup>-</sup> 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 curva isoterma de solubilidad a 40 °C del Ca(OH)<sub>2</sub> en presencia de álcalis. Cuanto mayor es la distancia entre el punto obtenido y la curva isoterma de solubilidad, mayor es la actividad puzolánica de la arcilla calcinada incorporada en el cemento mezcla.

El comportamiento mecánico se evaluó mediante el ensayo de resistencia a la compresión (RC) para cementos mezcla elaborados con 25% de reemplazo en peso por arcillas calcinadas, para las muestras molidas con tamaño de partícula 80% inferior a 75 µm (80% #200). En esta instancia también se midió la fluidez. La RC se determinó en probetas (25 x 25 x 25 mm) de mortero plástico (1:3) elaborado con arena normalizada EN 196-1, y con una relación agua/cemento mezcla de 0,50 (Tironi *et al.*, 2012). El mortero se preparó por mezclado mecánico y la compactación en molde se realizó utilizando una compactadora normalizada. Las probetas en los moldes se curaron en cámara húmeda durante 24 horas, luego se desmoldaron y sumergieron en agua saturada con cal (ASTM C511-03) hasta la edad de ensayo a 20±1°C. La resistencia a compresión se midió por triplicado utilizando una prensa INSTRON 4485.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los DRX de las arcillas y se identifican los minerales presentes. Todas las muestras presentan Caolina (K), la mayor intensidad de los picos asignados a esta fase corresponde a la muestra LR. El mineral arcilloso Halloysita (H) es identificado en las muestras PA, EC y PG. Todas las muestras tienen como impureza Cuarzo (Q), y PA, EC y PG también poseen Cristobalita (C).

Los resultados del análisis DTA/TG se muestran en la Figura 2. Se identifican dos picos endotérmicos acompañados por pérdida de masa. El primero aproximadamente a 75 °C corresponde a la pérdida de las dos moléculas de agua de la Halloysita (agua de estructura entre láminas, Cravero *et al.*, 2016) y el segundo a la deshidroxilación de la Halloysita y/o Caolinita, con la formación de fase amorfa metacaolinita. Utilizando la pérdida de masa correspondiente al primer pico endotérmico se calcula el porcentaje de Halloysita, y con la del segundo pico el de Caolinita, descontando la cantidad de Halloysita cuando corresponda (Tabla 1). LR presenta el mayor contenido de Caolinita, PA de Halloysita, EC tiene un moderado contenido de Caolinita y Halloysita, y PG bajo contenido de Caolinita y moderado de Halloysita. El pico exotérmico entre 980 y 990 °C, está asociado a

la formación de fase cristalina, por lo que la temperatura seleccionada para el tratamiento térmico debe ser inferior a este valor y superior al último pico endotérmico, asegurando de esta manera la formación de la mayor cantidad de fase amorfa. La temperatura seleccionada fue de 700 °C. Analizando el ángulo correspondiente al pico endotérmico de la deshidroxilación de la Caolinita y/o Halloysita se calcula el Slope Rate (SR, Tabla 1), cuando el valor del mismo es igual a 1, el pico es simétrico por lo que el mineral arcilloso no presenta muchos defectos superficiales, cuando es igual a 2, posee gran cantidad de defectos superficiales (Bich *et al.*, 2009). La Caolinita presente en LR posee pocos defectos superficiales, en EC y PG aumentan, y finalmente PA posee la mayor cantidad de defectos superficiales.

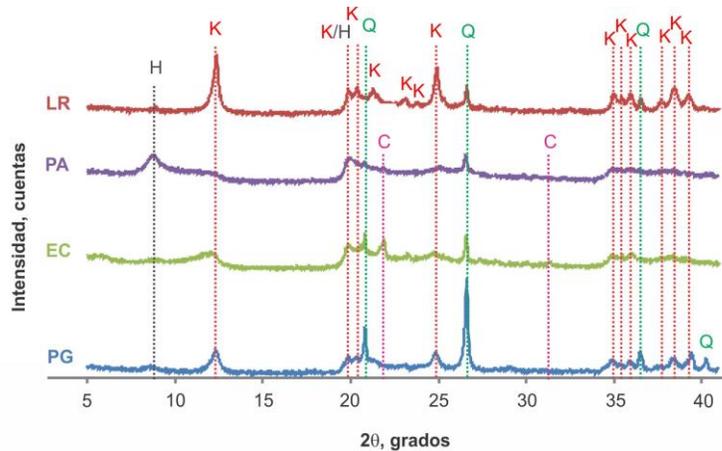


Fig. 1: DRX arcillas sin calcinar.

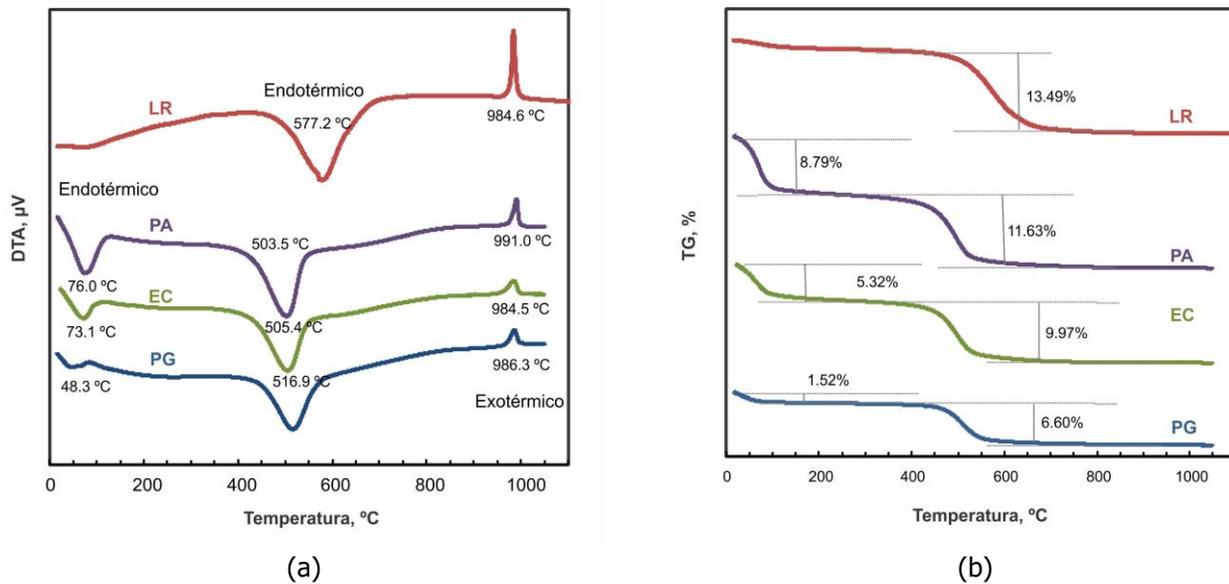


Fig. 2: Análisis DTA/TG de las arcillas sin calcinar.

En la Figura 3 se muestran los DRX de las arcillas luego de la calcinación. Los picos correspondientes a los minerales arcillosos K y H no se aprecian en las arcillas calcinadas, lo que indica la formación de fase amorfa. Las impurezas Q y C no sufren transformaciones con el tratamiento térmico realizado. En la Tabla 1 se informa el

contenido de fase amorfa estimado mediante DTA/TG a partir de la cantidad de minerales H y K presentes, y el determinado para cada arcilla calcinada mediante DRX y método de Rietveld con patrón interno, indicando los parámetros de ajuste Rwp y  $\chi^2$ . Se informa también el porcentaje de minerales Q y C. Las muestras LR, PA y EC calcinadas pueden agruparse en la categoría de elevado contenido de fase amorfa; mientras que PG calcinada tendría un mediano contenido de fase amorfa. En la Figura 4a se presenta el DRX del patrón interno utilizado (Anatasa) y en la Figura 4b a modo de ejemplo, el DRX obtenido en forma experimental para la muestra LR calcinada con patrón interno (línea de puntos) y el calculado mediante Rietveld, pudiendo apreciar la bondad del ajuste. Para todas las muestras los valores de Rwp son aceptables y el  $\chi^2$  es mayor a uno (Tabla 1).

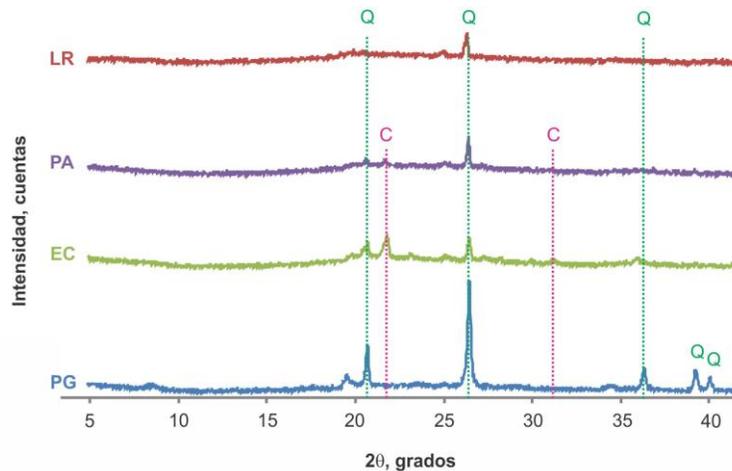


Fig. 3: DRX arcillas calcinadas.

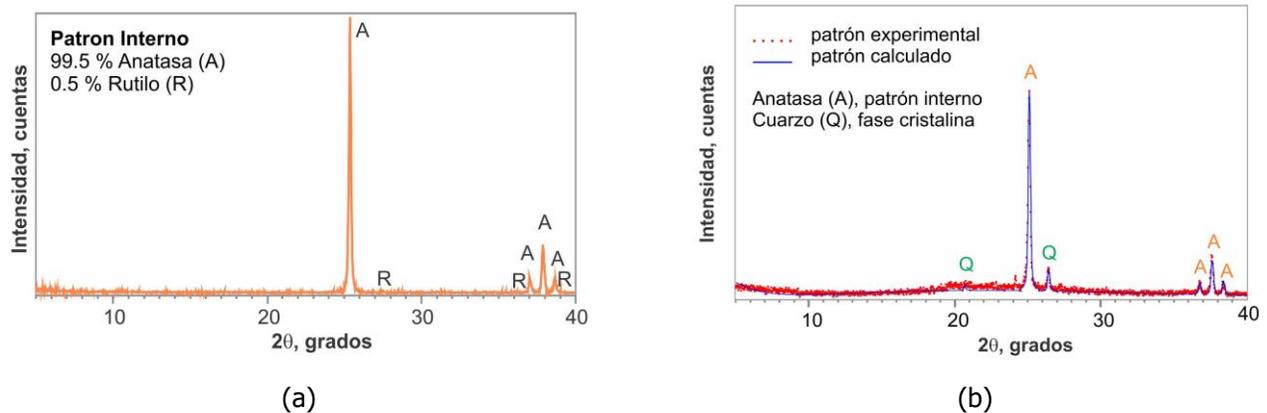


Fig. 4: DRX del patrón interno utilizado para la cuantificación de fase amorfa mediante Rietveld (a) y DRX del patrón experimental y calculado mediante Rietveld para la arcilla calcinada LR con 16.7% de patrón interno.

La Figura 5 muestra la distribución de tamaño de partículas para las arcillas calcinadas y molidas según los diferentes procedimientos. Para todas las muestras se observa un mayor volumen de partículas de menor tamaño cuando se realiza la molienda utilizando el molino de laboratorio.

Tabla 1: Porcentajes de Halloysita, Caolinita e impurezas en las arcillas sin calcinar determinados mediante DRX y DTA/TG. Índice SR de la Caolinita determinado mediante DTA. Cuantificación de fase amorfa de las arcillas calcinadas mediante DTA/TG y DRX-Rietveld, porcentajes de fases cristalinas mediante DRX-Rietveld y parámetros del ajuste por Rietveld.

Muestra	Arcillas sin calcinar				Arcillas calcinadas					
	%H	%K	%impurezas	SR	DTA/TG %amorfo	DRX-Rietveld %amorfo	DRX-Rietveld %Q	DRX-Rietveld %C	Rwp	$\chi^2$
LR	0.0	96.7	3.3	1.22	96.2	97.0	3.0	0.0	24.1	1.87
PA	71.8	20.4	7.8	2.00	90.2	90.3	5.3	4.4	30.41	3.55
EC	43.5	33.3	23.2	1.45	72.6	70.4	4.3	25.3	33.25	4.28
PG	12.4	36.4	51.2	1.50	44.3	53.1	46.6	0.3	28.34	2.91

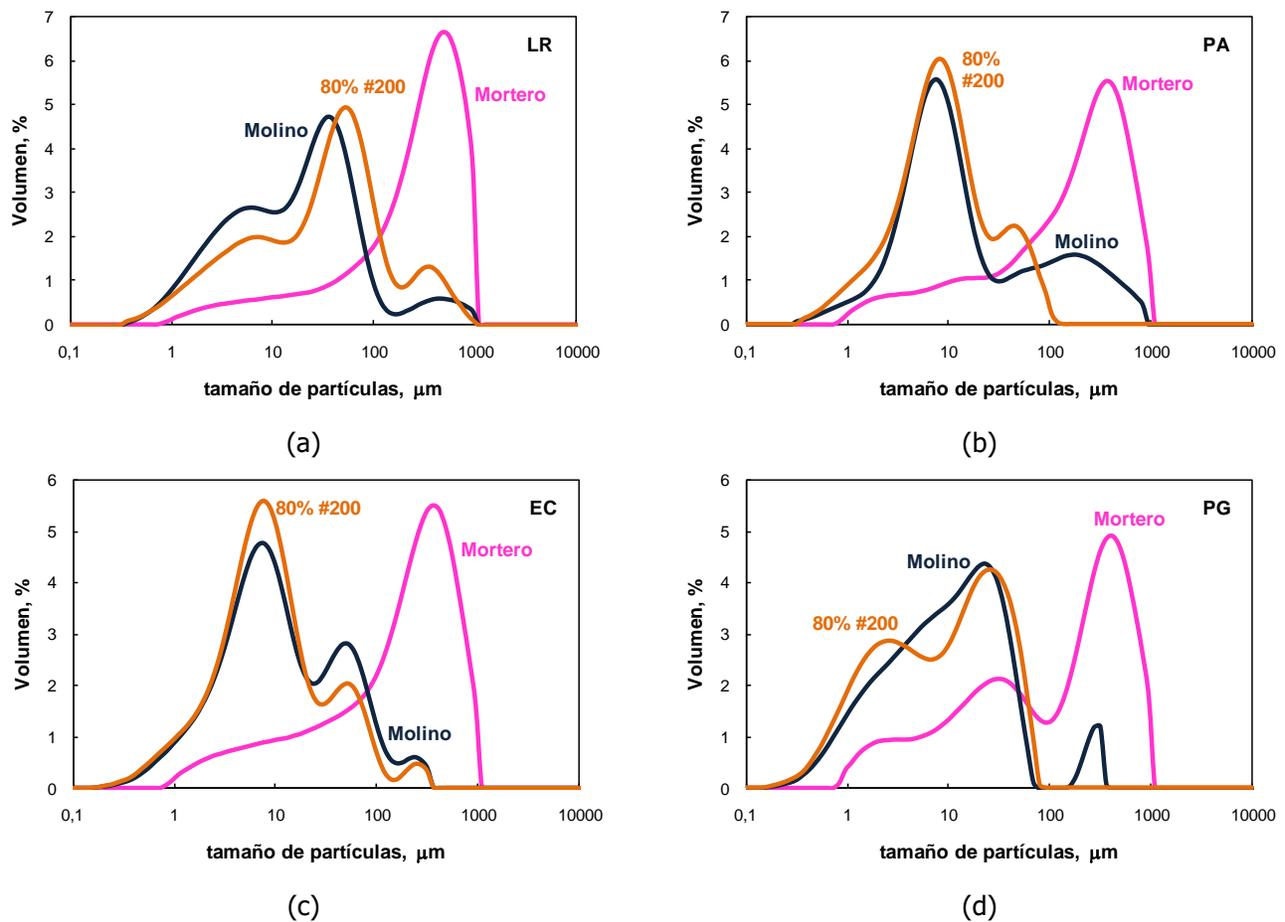


Fig. 5: Distribución de tamaño de partículas de arcillas calcinadas y molidas con diferentes procedimientos. a) LR calcinada, b) PA calcinada, c) EC calcinada, e) PG calcinada.

En la Tabla 2 se presentan los valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ . LR con elevado contenido de K y con pocos defectos superficiales, calcinada y molida en mortero presenta valores de  $d_{10}$  y  $d_{50}$  de aproximadamente el doble respecto a las otras arcillas calcinadas; cuando se utiliza el molino continua con valores altos respecto a las otras muestras, pero en el mismo orden.

Tabla 2: Distribución de tamaño de partículas  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ .

Arcilla calcinada	Mortero			Molino			80% #200		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
LR	16.65	287.34	695.35	2.03	17.80	74.13	2.50	32.87	190.15
PA	7.78	187.76	566.15	3.04	10.69	247.17	1.93	7.82	39.54
EC	7.89	191.78	572.66	1.85	8.77	64.83	1.70	7.50	49.23
PG	4.58	145.64	577.65	1.45	10.73	43.33	1.06	8.56	37.6

La Figura 6 presenta los resultados del ensayo de Frattini a los de 2, 7 y 28 días para los distintos tipos de molienda (Tabla 2).

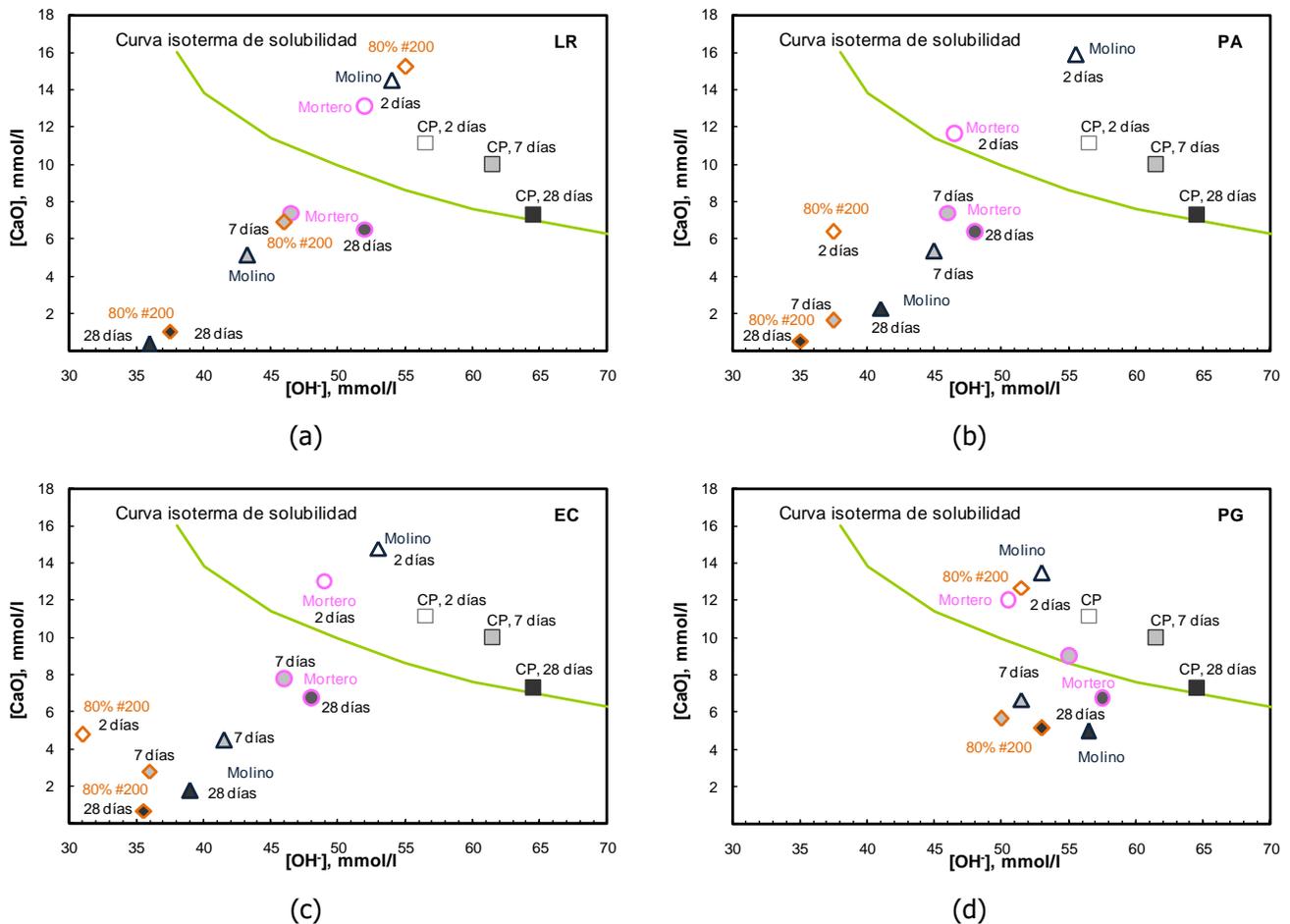


Fig. 6: Ensayo de Frattini a 2, 7 y 28 días para arcillas calcinadas y molidas con diferentes procedimientos. a) LR calcinada, b) PA calcinada, c) EC calcinada, e) PG calcinada.

La muestra LR calcinada (Figura 6a) no presenta actividad puzolánica a los 2 días. Cuando se aumenta la cantidad de partículas de menor tamaño, mejora la actividad puzolánica a los 7 días, siendo más notorio a los 28 días. PA calcinada (Figura 6b) aumenta la actividad puzolánica a partir de los 2 días con el aumento de la cantidad de partículas de menor tamaño. Cuando se realiza la molienda 80% pasante #200, los valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  resultan menores (menor tamaño de partículas), logrando a los dos días que la muestra de un

resultado positivo al ensayo de Frattini, y continúe con mayor actividad puzolánica respecto a las otras moliendas. La muestra EC calcinada (Figura 6c) presenta el mismo comportamiento que PA, con un aumento aún más marcado en la actividad puzolánica a 2 días con la molienda 80% pasante #200. La muestra PG calcinada con mediano contenido de fase amorfa (Tabla 1) es la que menor actividad puzolánica posee (Figura 6d), con la disminución del tamaño de partículas a través de la molienda en molino, desarrolla actividad puzolánica a los 7 días, sino lo lograba a los 28 días.

A la edad de 2 días, la arcilla calcinada EC molida hasta 80% pasante #200, con elevado contenido de fase amorfa (Tabla 1) y dentro de este grupo con menor  $d_{10}$  y  $d_{50}$  (Tabla 2), presenta la mayor actividad puzolánica según el ensayo de Frattini (Figura 6). A los 7 días la mayor actividad corresponde a PA calcinada y molida hasta 80% pasante #200, perteneciente al grupo de elevado contenido de fase amorfa, superior a EC calcinada y menor que LR calcinada, pero con  $d_{10}$  y  $d_{50}$  inferior a LR, y obtenida a partir de una arcilla que contiene Halloysita. A los 28 días las tres muestras con elevado contenido de fase amorfa y finamente molidas presentan elevada actividad puzolánica, siendo la mejor PA procedente de una arcilla con un elevado contenido de Halloysita y mayor cantidad de defectos superficiales.

La Tabla 3 resume las características de las arcillas calcinadas finamente molidas (Superficie específica Blaine) y la fluidez medida a los morteros. Cuanto mayor es el contenido de Halloysita en la arcilla sin calcinar (Tabla 1), mayor es la superficie específica de la arcilla calcinada y molida hasta 80% pasante #200, y menor la fluidez del mortero elaborado con cemento mezcla.

Tabla 3: Superficie específica Blaine del CP y de las arcillas calcinada molidas hasta 80% pasante #200; fluidez medido a los morteros.

Muestra	Superficie específica Blaine, $m^2/kg$	Fluidez, %
CP	305	125
LR calcinada	578	113
PA calcinada	1315	20
EC calcinada	1134	54
PG calcinada	704	91

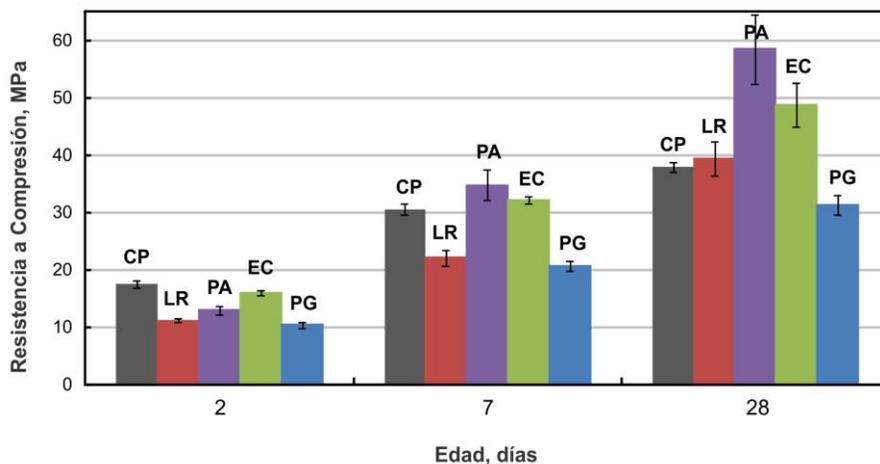


Fig. 7: Resistencia a la compresión a 2, 7 y 28 días para morteros elaborados con 25% de reemplazo por arcillas calcinadas y molidas hasta 80% #200.

La Figura 7 muestra los valores de resistencia a la compresión en morteros. A la edad de 2 días los morteros elaborados con cemento mezcla conteniendo PA y EC desarrollan un 75 y 90% del valor de resistencia a la compresión del mortero elaborado con CP, logrando de esta manera alcanzar los requisitos de las normas a 28 días (75%). El agregado de estas arcillas calcinadas permite a temprana edad valores aceptables de resistencia a la compresión. Los resultados son consistentes con los del ensayo de Frattini (Figura 6 b y c), el cuál indicó que ambas muestras finamente molidas desarrollaron actividad puzolánica a temprana edad, coincidiendo también el orden de reactividad a 2 días. A la edad de 7 días, los cementos mezcla elaborados con LR, PA y EC calcinadas cumplen con las normas, siendo los porcentajes respecto al mortero CP 75, 115 y 105% respectivamente. La utilización de un 25% de PA y EC calcinadas mejora la RC del mortero CP, con mayor contribución a la RC de la muestra PA calcinada y finamente molida, de acuerdo con la actividad puzolánica medida por el ensayo de Frattini a los 7 días (Figura 6). A los 28 días, los porcentajes de RC son 105, 155, 130 y 85 % para LR, PA, EC y PG, todas cumplen con los requisitos de las normas, superando el valor del mortero CP las tres muestras con elevado contenido de fase amorfa (Tabla 1).

## CONCLUSIONES

Cuando arcillas que contienen Caolinita y/o Halloysita son calcinadas a 700 °C y se obtiene un elevado o mediano porcentaje de fase amorfa, la actividad puzolánica de las mismas aumenta con el aumento de la finura.

La actividad puzolánica de las arcillas calcinadas depende de la composición mineralógica y defectos superficiales, cantidad de fase amorfa y finura. Cuando la arcilla contiene Halloysita y un elevado contenido de fase amorfa luego de la calcinación, desarrolla actividad puzolánica a temprana edad, contribuyendo a la resistencia a la compresión y mejorando los valores del mortero CP a partir de los 7 días. Si la arcilla contiene Caolinita con pocos defectos superficiales y elevado contenido de fase amorfa, el aumento de la finura mejora la actividad puzolánica a partir de los 7 días, superando los valores de resistencia a la compresión del mortero CP a los 28 días, se puede concluir que este tipo de arcilla calcinada desarrolla una reactividad mas lenta. Finalmente para una arcilla que contiene bajo porcentaje de Halloysita y mediano contenido de fase amorfa, el aumento de la finura permite que desarrolle actividad puzolánica a los 7 días, resultando fundamental para este tipo de muestras una molienda controlada.

La mayor actividad puzolánica fue obtenida para la arcilla con un elevado contenido de Halloysita, menor de Caolinita y mayor cantidad de defectos superficiales, que calcinada a 700 °C desarrolló un elevado contenido de fase amorfa y luego fue finamente molida. La utilización de un 25% de reemplazo de CP por esta muestra permite superar la resistencia a la compresión en morteros a partir de los 7 días, obteniendo un 50% más a los 28 días.

## REFERENCIAS

1. Bich, C.H., Ambrose, J. & Péra, J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, *44*, 194-200.
2. Cravero, F. Fernández, L., Marfil, S., Sánchez, M., Maiza, P. & Martínez, A. (2016). Spheroidal halloysites from Patagonia, Argentina: Some aspects of their formation and applications. *Applied Clay Science*, doi:10.1016/j.clay.2016.01.011.
3. Damtoft, J.S. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, *38*, 115-127.
4. EN 196-5 (1988). Standard: methods for testing cement. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cements.
5. Massazza, F. (1998). *Pozzolana and pozzolanic cements*, en: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Peter C. Hewlett (ed), Elsevier, 4ta ed. London.

6. Rabehi, B., Boumchedda, K. & Ghernouti, Y. (2012). Study of calcined halloysite clay as pozzolanic material and its potential use in mortars. *International Journal of the Physical Sciences*, 7(31), 5179-5192.
7. Rashad, A.M. (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303-318.
8. Samet, B., Mnif, T. & Chaabouni, M. (2007). Use of kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cement & Concrete Composites*, 29, 741-749.
9. Scrivener, K.L. (2014). Options for the future of cement. *Indian Concrete Journal*, 88, 11-21.
10. Siddique, R. & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Appl. Clay Sci.*, 43, 392-400.
11. Tironi, A., Scian, A.N. & Irassar, E.F. (2015). Ternary blended cement with limestone filler and kaolinitic calcined clay. *RILEM Bookseries*, 10, 195-201.
12. Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N. & Irassar, E.F. (2014). Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 547-556.
13. Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N. & Irassar, E.F. (2012). Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, 28, 276–281.