

Caracterización colorimétrica del proceso termogravimétrico de la deshidroxilación de caolín hidrotermal y de toba

Colorimetric characterization of thermogravimetric process for dehydroxylation of hydrothermal and tuff kaolins

Giorgio E. A. López-Pardo¹ , César A. García-Guerra^{1,2} , Roberto Lainfiesta¹,
Edward M. A. Guerrero-Gutiérrez^{1*} 

¹Escuela de Ingeniería Química y ²Centro de Investigaciones de Ingeniería, Facultad de Ingeniería,
Universidad de San Carlos de Guatemala

*Autor al que se dirige la correspondencia: edward.guerrero@upr.edu

Recibido: 1 de junio 2020 / Revisión: 5 de julio 2021 / Aceptado: 10 de noviembre 2021

Resumen

El metacaolín es el producto obtenido de la calcinación del caolín. La alta actividad puzolánica del metacaolín permite su utilización como un material sustituto del cemento en el concreto. Esta y otras propiedades fisicoquímicas se ven afectadas por las condiciones de procesamiento del caolín. Por lo tanto, este estudio tuvo como objetivo caracterizar los cambios del color y densidad de dos tipos de caolín (toba triturada e hidrotermal) por medio de un análisis termogravimétrico del proceso de calcinación. Para la evaluación de la densidad se empleó la norma ASTM C188, mientras que la valoración de los cambios de color utilizó un espectrofotómetro $CIE-L^*a^*b^*$ en conjunto con la norma UNE 80117. Asimismo, la pérdida de peso y la densidad se correlacionaron con las coordenadas de color mediante una regresión polinomial. Los resultados demostraron que la deshidroxilación de los caolines ocurrió entre 400 °C y 650 °C, caracterizándose por un máximo en el ΔE^* de 12.9 y 4.3 para el caolín hidrotermal y de toba, respectivamente. Además, el caolín de toba triturada presentó la máxima luminosidad ($L^* = 92.84$) de todos los tratamientos a los 21 °C. Este valor disminuyó 11.75% al incrementar la temperatura hasta 450 °C. A partir de esta temperatura, L^* incrementó linealmente hasta alcanzar un valor final de 87.3 a 900 °C. La regresión polinomial obtenida explica en un 93% y 92% la variación del peso en función de los parámetros $CIE-L^*a^*b^*$ para el caolín de toba triturada e hidrotermal, respectivamente.

Palabras claves: metacaolín, calcinación, densidad, color, deshidroxilación

Abstract

Metakaolin is a product of kaolin's calcination. The high pozzolanic activity of metakaolin allows its usage as supplementary cementitious material in concrete. This property and other physicochemical properties are affected by metakaolin's manufacturing conditions. Therefore, this study aims to characterize the changes in color and density of two types of kaolin (tuff and hydrothermal) through a thermogravimetric analysis of the calcination process. Evaluation of density used ASTM C188, while the assessment of color changes used a $CIE-L^*a^*b^*$ spectrophotometer in conjunction with normative UNE 80117. In addition, weight loss and density were correlated with the color coordinates using polynomial regression. The results showed that kaolin dehydroxylation occurred at 450°C and 650°C, characterized by a maximum in ΔE^* of 12.9 and 4.3 for hydrothermal and tuff kaolin, respectively. In addition, the tuff kaolin presented the maximum luminosity ($L^* = 92.84$) of all the treatments at 21°C. This value decreased 11.75% during the temperature increment up to 450°C. From this temperature, L^* increased linearly until reaching a final value of 87.3 at 900°C. The polynomial regression explained 93% and 92% of the weight variation as a function of the $CIE-L^*a^*b^*$ parameters for tuff and hydrothermal kaolin, respectively.

Keywords: metakaolin, calcination, density, colour, dehydroxylation



Introducción

El concreto es el material de construcción más usado actualmente en el mundo. La cantidad total empleada de este material corresponde al doble de la suma de todos los demás materiales de construcción (Gagg, 2014). Su fabricación surge de la combinación de un aglomerante (por lo general cemento Portland), agregados (arena o grava), aditivos y agua. El cemento Portland determina las propiedades generales del concreto al ser el material cementante principal. Su producción requiere grandes cantidades de energía lo que resulta en la emisión masiva del gas de efecto invernadero (CO_2) (Ababneh & Matalkah, 2018; Gagg, 2014; Xie, 2016). Una de las soluciones planteadas a dicha problemática es el uso de materiales cementantes suplementarios (MCS). Estos materiales se utilizan como aditivos o sustituyentes del cemento Portland y presentan un impacto ambiental menor, por lo que disminuyen la huella de carbono de los materiales hechos de concreto (Gartner, 2004). Entre los MCS utilizados en el concreto se encuentran el humo de sílice, cenizas volantes de carbón, escorias de alto horno, cenizas de cáscara de arroz, tobas volcánicas y el metacaolín (Ababneh & Matalkah, 2018). Diferentes estudios han investigado los efectos positivos de los MCS al ser utilizados en el concreto (Badogiannis et al., 2005; Krajči et al., 2015; Nedunuri et al., 2020; Restrepo Gutiérrez et al., 2006; Uzal & Turanli, 2003). Entre las principales mejoras se incluyen la reducción de costo, mejora en la resistencia mecánica, mayor protección contra la humedad, mejora de la durabilidad por reduc-

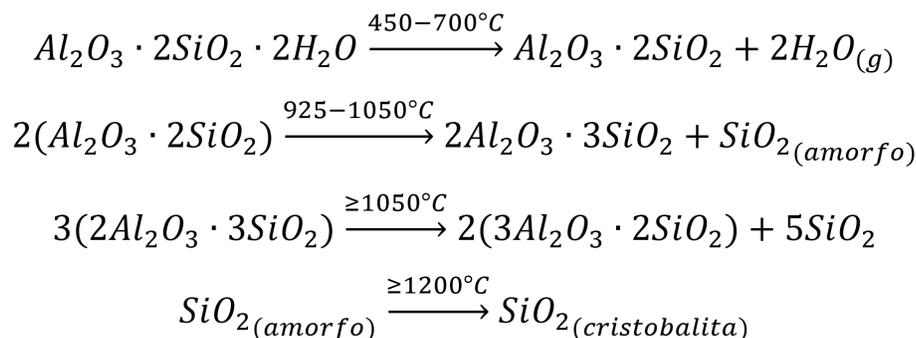
ción de la permeabilidad y resistencia a los ataques de químicos (Ababneh & Matalkah, 2018).

El metacaolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) se emplea como sustituto del cemento Portland en el concreto porque mejora la actividad puzolánica (Krajči et al., 2015). La actividad puzolánica de este material depende de la naturaleza y abundancia de los minerales de arcilla en el material cementante sin tratar, el tamaño de partícula y las condiciones del tratamiento térmico (Badogiannis et al., 2005). El proceso para obtener metacaolín consiste en calcinar la caolinita (caolín) para que se eliminen los oxhidrilos (OH) contenidos dentro de su estructura cristalina (Guatame-García et al., 2018). El cambio químico que ocurre durante el tratamiento térmico de la caolinita se describe por la secuencia de reacciones en la Figura 1 (Chen et al., 2004; Ptáček et al., 2011; Zemenová et al., 2014).

El proceso de calcinación del caolín ha sido estudiado en los últimos años evaluando el efecto de múltiples aspectos importantes como lo son la composición química y mineralógica del caolín (Gámiz et al., 2005; Hernández et al., 2019; Torres et al., 2011), la pureza y grado de desorden cristalino del caolín (Tironi et al., 2012), el período óptimo de calcinación (Badogiannis et al., 2005), el tamaño de partícula del caolín (Chen et al., 2014; Liu et al., 2017), la velocidad de calentamiento (Castelein et al., 2001; Kenne Diffo et al., 2015), la disminución de la presencia de oxígeno como parte de la creación de un ambiente de reducción débil (Chen et al., 2014) y las temperaturas a las cuales suceden cambios estructurales en las muestras (Nmiri et al., 2017; Tanwongwan et al., 2020; Wang et al., 2011). Además,

Figura 1

Mecanismo de reacción para el proceso de calcinación del caolín



se han investigado los efectos de la activación en el color en muestras antes y después del proceso de deshidroxilación (Chotoli et al., 2015; Gámiz et al., 2005; Valanciene et al., 2010), y se ha relacionado el oscurecimiento o blanqueamiento del caolín con la presencia de impurezas dentro y fuera de la estructura cristalina (Chandrasekhar & Ramaswamy, 2006; Chen et al., 2014). Sin embargo, no se han reportado estudios detallando los efectos de la calcinación en el cambio de color del caolín durante todo el proceso de calcinación. Esta investigación tiene como objetivo caracterizar los cambios de color observados durante el proceso de calcinación del caolín hidrotermal y de toba. Estos caolines se diferencian en su proceso de formación: el caolín hidrotermal se genera por las alteraciones provocadas por la circulación interna de fluidos calientes (Byrappa & Yoshimura, 2013), mientras que el caolín de toba se forma a partir de la acumulación de las cenizas volcánicas (Haldar & Tišljarić, 2014). El método de detección de color seleccionado utiliza el modelo de color $CIE-L^*a^*b^*$, el cual ha sido utilizado para examinar mezclas cementantes pigmentadas y no pigmentadas (López & Sarli, 2020). El modelo $CIE-L^*a^*b^*$ registra los estímulos de color en un espacio tridimensional donde el parámetro L^* representa la luminosidad, en una escala desde 0 a 100. El parámetro a^* representa la variación rojo-verde, siendo ($+a^*$) para el rojo y ($-a^*$) para el verde; adicionalmente, el parámetro b^* representa la variación amarillo-azul, donde ($+b^*$) es para el amarillo y ($-b^*$) para el azul (López et al., 2016).

El diseño de la investigación se realizó calcinando los caolines estudiados a 12 temperaturas diferentes en un rango de 21 °C a 900 °C, con 3 réplicas para cada temperatura. Los modelos de aproximación empíricos generados, relacionaron los comportamientos de la densidad y pérdida de peso de los caolines en función de las coordenadas del color referidas (L^* , a^* y b^*). Este estudio monitorea el proceso de des-

hidroxilación de dos caolines por medio de un análisis óptico que permite establecer el grado de avance del proceso para la elaboración de un material cementante suplementario.

Materiales y Métodos

Materiales

El caolín de toba se adquirió en la pulverizadora Promi, S. A.; ubicada en el municipio de Santa Catarina Pinula, departamento de Guatemala, Guatemala. El caolín hidrotermal se colectó en una cantera cercana a la aldea El Hato, municipio San Antonio La Paz, departamento El Progreso, Guatemala. La composición química inicial para cada uno de los caolines (Tabla 1), se determinó mediante un análisis de espectrometría de absorción atómica (EAA) realizados por el laboratorio técnico del Ministerio de Energía y Minas Guatemala C.A. Se utilizó querosina libre de agua (J.T.Baker, densidad 0.8 g/mL, pureza $\geq 99\%$), tolueno grado reactivo (J.T.Baker pureza $\geq 99.5\%$), y poliestireno (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 95\%$).

Preparación del material

Las muestras de los dos caolines se procesaron de la siguiente manera (Smiley et al., 1998) *Method of producing Metakaolin*: se trituró primero las muestras utilizando una trituradora de cuchillas (Thomas Wiley, modelo No. 4) y a continuación se pulverizaron utilizando un molino de discos (Bico modelo VP 1988). Luego se procedió a clasificarlas según el tamaño de partícula mediante un juego de tamices marca Wilson. Se recolectó el material que logró pasar el tamiz #325 y se almacenó, para evitar la absorción de humedad, en bolsas de polietileno de sello hermético (Ziploc®).

Tabla 1

Contenido mineral de los dos caolines evaluados

Muestra	Pureza	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
Caolín de toba triturada	82.49%	21.77%	20.39%	0.13%	0.31%	0.03%	0.03%	0.36%
Caolín hidrotermal	69.70%	56.30%	19.23%	0.12%	0.89%	1.94%	0.23%	0.68%

La selección de partículas obtenidas (pasa tamiz #325) se basó en la especificación de tamaño de partículas para cemento Portland (ASTM C 430).

Calcinación del caolín

Para la calcinación de ambos caolines se utilizó una mufla marca Barnstead Thermolyne modelo 1400. El proceso de calcinación del caolín se ha monitoreado por medio de termogravimetría utilizando una mufla (Kenne Diffo et al., 2015). Las 12 temperaturas (°C) seleccionadas para el monitoreo de la calcinación: 21, 110, 190, 280, 350, 450, 550, 573, 673, 773, 873, y 900. Se realizaron 3 repeticiones para cada tratamiento térmico, resultando en un diseño experimental con un total de 72 tratamientos para el proceso de calcinación. Se prepararon 12 unidades experimentales para cada caolín en cápsulas de porcelana conteniendo 5.0 g de muestra pulverizada y tamizada según especificaciones descritas anteriormente. A continuación, las cápsulas se colocaron en la mufla para los respectivos tratamientos térmicos. La temperatura dentro de ésta se incrementó a razón de 3 °C/min (Castelein et al., 2001) hasta alcanzar la temperatura del tratamiento y se mantuvo constante por un período de 1 hora. Finalizado el tiempo, se procedió a extraer la muestra y a realizar el pesado respectivo. En los tratamientos restantes se procedió de igual manera. Las muestras se colocaron dentro de una desecadora al finalizar su proceso de calcinación hasta alcanzar la temperatura ambiente. Alcanzada esta temperatura (21 °C) se procedió a determinar el peso residual mediante una balanza analítica (Radwag modelo WPS 750/C/1, resolución 0.001 gramos).

Determinación de la densidad

La medición de la densidad se realizó mediante un procedimiento basado en la norma ASTM C188 (Ramli & Alonge, 2016). El método se basa en colocar un volumen de querosina en un matraz de Le Chatelier y a continuación agregar 1.0 g de muestra. Se determinó el volumen desplazado de querosina libre de agua por el efecto de la adición de la masa de caolín. La densidad se obtiene a partir de la relación entre la masa utilizada y el volumen desplazado de querosina.

Determinación del color

Las coordenadas de color del modelo $CIE-L^*a^*b^*$ se determinaron según la norma UNE 80117 (Frías et al., 2006). Se prepararon pastillas mezclando 0.75 g de caolín con 5 mg de poliestireno (0.66% peso a peso) disuelto en 15 mL de tolueno, se homogenizó y se compactó la mezcla utilizando una prensa hidráulica (Fred. S. Carver). Un control sin poliestireno se utilizó para verificar que no existía interferencia en las mediciones del color.

Un espectrofotómetro (marca Gretag Macbeth modelo SpectroEye) se utilizó para determinar las 3 coordenadas del color. Las condiciones de referencia del método de ensayo seleccionadas para el espectrofotómetro fueron: iluminante tipo C con un ángulo de medición de 2 grados. Las diferencias totales de color (ΔE^*) fueron evaluadas por medio de (Fornasini et al., 2019; López et al., 2016; López & Sarli, 2020):

$$\Delta E^*_{mn} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Donde $\Delta L^* = L_m^* - L_n^*$, $\Delta a^* = a_m^* - a_n^*$, y $\Delta b^* = b_m^* - b_n^*$ son las diferencias en las coordenadas de color durante cada una de las temperaturas (subíndices m y n) del proceso de calcinación.

Regresiones polinomiales

Las pérdidas de peso y cambios de densidad se correlacionaron con las 3 coordenadas de color para generar un modelo matemático que permita establecer el avance del proceso de deshidroxilación en función de los cambios de color de las muestras. Se generaron modelos matemáticos empíricos a partir de una regresión lineal múltiple de un modelo polinomial de respuesta superficial (RSP) (Myers et al., 2011). El polinomio desarrollado contó con 20 términos de primer, segundo y tercer grado; que representan los efectos puros y de interacción de las variables independientes

(Walpole et al., 2012). La estructura del modelo generará como máximo, polinomios de grado 3:

$$\begin{aligned} \mu_{YVx_1, x_2, x_3} = & \beta_{000} + (\beta_{100}x_1 + \beta_{010}x_2 + \beta_{001}x_3) \\ & + (\beta_{110}x_1x_2 + \beta_{101}x_1x_3 + \beta_{011}x_2x_3 + \beta_{200}x_1^2 + \beta_{020}x_2^2 + \beta_{002}x_3^2) \\ & + (\beta_{210}x_1^2x_2 + \beta_{201}x_1^2x_3 + \beta_{120}x_1x_2^2 + \beta_{021}x_2^2x_3 + \beta_{102}x_1x_3^2 \\ & + \beta_{012}x_2x_3^2 + \beta_{300}x_1^3 + \beta_{030}x_2^3 + \beta_{003}x_3^3 + \beta_{111}x_1x_2x_3) \end{aligned}$$

Donde, μ_{YVx_1, x_2, x_3} = variable respuesta a relacionar (pérdida de peso o densidad)

β_{nmp} = coeficiente del modelo de regresión múltiple

x_1 = coordenada L^*

x_2 = coordenada a^*

x_3 = coordenada b^*

Los coeficientes β_{nmp} se calcularon por medio del método de mínimos cuadrados y luego se procedió a la selección del subconjunto de variables ($x_1^n x_2^m x_3^p$) por medio del algoritmo *Stepwise* (Ssegane et al., 2012). El polinomio fue ajustado para evitar el efecto de sobreajuste en el modelo empírico y aumentar la capacidad de predicción en calcinaciones de otros caolines (Walpole et al., 2012). El criterio utilizado por el algoritmo para incluir o remover variables fue el siguiente: añadir una variable, cuando posea una probabilidad del valor de prueba F menor o igual a 0.050 y eliminar toda variable, cuando posea una probabilidad del valor de prueba F mayor o igual a 0.1. Para el cálculo del modelo matemático y la selección de variables explicativas se utilizó el programa SPSS® 16.0.

Resultados

Pérdida de peso

La Figura 2a presenta la curva termogravimétrica para el caolín de toba triturada. El peso de este material decrece linealmente con la temperatura hasta los 350 °C, presentando una pérdida de peso parcial de 3.5%. En el rango de 350 °C a 673 °C la curva presenta el mayor cambio en el porcentaje de pérdida de peso (6.52%) por unidad de temperatura. Luego de esta etapa en la calcinación, el peso decrece linealmente en función de

la temperatura de 673 °C a 900 °C. El residuo obtenido al finalizar el proceso de calcinación fue de 88.05%.

Por su parte, la Figura 2b presenta la curva termogravimétrica del caolín hidrotermal. A diferencia del caolín de toba triturada, el caolín hidrotermal presentó su mayor cambio en peso a la primera temperatura de calcinación (2.61% en pérdida en peso a 110 °C). En el rango de 110 °C a 550 °C el peso del material decrece linealmente con un 3.05% de pérdida en peso durante esta etapa. Al aumentar la temperatura a 573 °C, se observa un cambio drástico adicional en el porcentaje de pérdida en peso por unidad de temperatura. Posteriormente, el peso continúa disminuyendo linealmente en el rango de 573 °C a 773 °C con una pérdida por etapa del 1.48%. Al finalizar el proceso de calcinación alcanzó un peso residual de 90.28%. Las muestras de ambos caolines no dejaron de perder peso durante todo el proceso de calcinación; adicionalmente, las magnitudes de la rapidez de pérdida de peso fueron diferentes para cada caolín. Estos resultados muestran que existe una relación entre el porcentaje de pérdida de peso con la temperatura y el tipo de caolín utilizado.

Densidad

La Figura 2c presenta los valores de la densidad del caolín de toba triturada durante el proceso de calcinación. La densidad para esta muestra se mantuvo constante hasta los 110 °C, a partir de esta temperatura el valor aumentó en función de la temperatura del proceso de calcinación hasta los 450 °C. La curva de la derivada indica que en los rangos de temperaturas establecidos de 110 °C a 450 °C, 550 °C a 600 °C y de 773 °C a 900 °C, la densidad se elevó con mayor rapidez. El primero de estos rangos de temperatura constituyó el 92% de la totalidad de la elevación de la densidad durante el proceso de calcinación. Los otros dos rangos de temperaturas poseen solamente un aumento de 1% y 7% respectivamente. La densidad para este caolín no varió en los otros rangos de temperaturas.

El comportamiento de la densidad del caolín hidrotermal (Figura 2d) presentó un comportamiento diferente. La densidad del caolín hidrotermal aumentó levemente en función de la temperatura de 21 °C hasta los 350 °C. Al incrementar la temperatura de 350 °C a 550 °C se produjo un aumento significativo de la densidad del 15% de la elevación total del proceso de calcinación. A continuación, los valores de la densidad se mantuvieron constantes de 550 °C a 750 °C, y luego se incrementaron linealmente con la temperatura hasta

los 900 °C, aumentando un 9% durante esta última etapa. La curva de la derivada para este material muestra que existen dos máximos en la rapidez de cambio de la densidad respecto a la temperatura. El primero ocurre a los 400 °C y el segundo a los 900 °C.

Es importante resaltar que los valores de las densidades iniciales y finales de ambos caolines en sus respectivas calcinaciones fueron similares (una diferencia máxima del orden de 0.86% en magnitud).

Coordenadas de color

El caolín de toba triturada y el caolín hidrotermal experimentaron transformaciones de color en función de la temperatura del proceso de calcinación. La Figura 3 muestra el comportamiento del color para ambas muestras. El caolín de toba triturada (Figura 3A)

presentó la máxima luminosidad ($L^* = 92.84$) de todos los tratamientos a los 21 °C. Este valor disminuyó hasta alcanzar un valor mínimo de 81.93 al incrementar la temperatura de calcinación hasta los 450 °C. A temperaturas mayores en el rango de 450 °C a 900 °C, la luminosidad se incrementó linealmente hasta alcanzar un valor final de 87.3. La coordenada a^* inició con un valor negativo de -0.83 (levemente verde) y registró entre las temperaturas de 21 °C a 190 °C un cambio (Δa^*) de -0.44 unidades (más verde). A partir de los 190 °C incrementó en función de la temperatura hasta los 900 °C alcanzando un valor de 2.82 (levemente rojo). La coordenada b^* obtuvo un valor de 8.08 (levemente amarillo) a los 21 °C y se mantuvo constante hasta los 280 °C. Descendió a su valor mínimo de 6.62 a los 350 °C y a partir de esta etapa se incrementó en función de la temperatura hasta alcanzar un valor de 18.32 (más amarillo) a los 900 °C. El color del caolín hidro-

Figura 2

Dependencia de la pérdida de peso para (a) caolín toba, (b) caolín hidrotermal y densidad del caolín respecto a la temperatura de calcinación para (c) caolín toba, (d) caolín hidrotermal

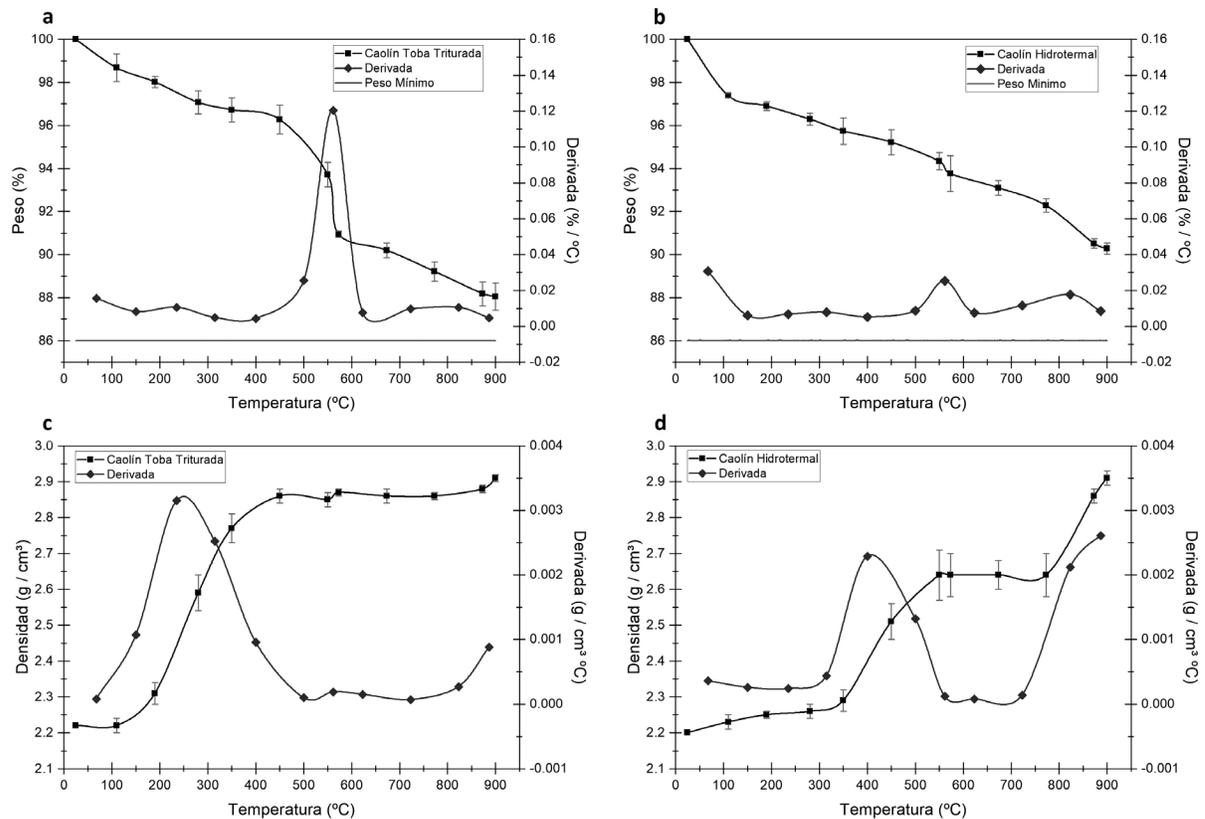
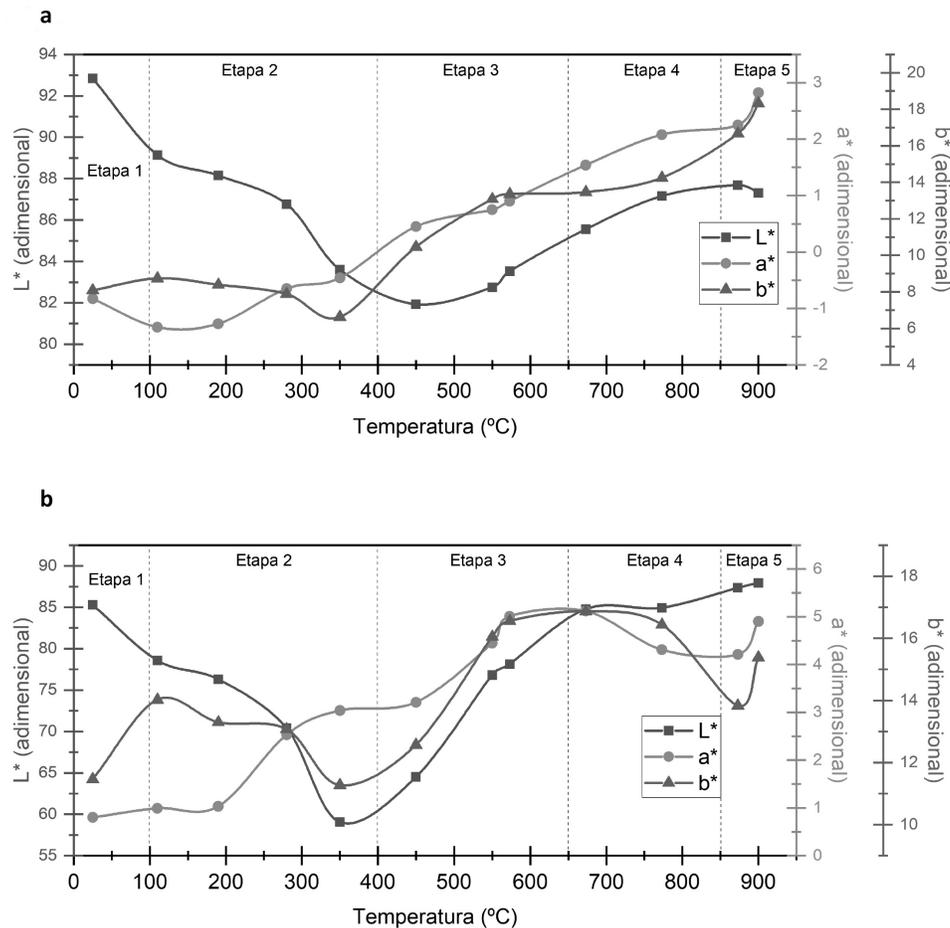


Figura 3

Dependencia de las coordenadas de color L^* , a^* y b^* respecto la temperatura de calcinación para (a) caolín de toba triturada y (b) caolín hidrotermal



Nota. Etapas de calcinación: 1: liberación de agua absorbida, 2: pérdida de masa por reorganización octaédrica, 3: deshidroxilación, 4: conversión completa a metacaolín y 5: cristalización y formación de fases de transición a γ -alúmina

termal en función de la temperatura (Figura 3B) muestra un comportamiento similar en luminosidad que el caolín de toba. Sin embargo, el mínimo valor en luminosidad de 59.05 se alcanzó a los 350 °C. La coordenada a^* del caolín hidrotermal comenzó con un valor positivo de 0.8 (levemente rojo), manteniéndose constante hasta los 190 °C. En las siguientes dos temperaturas de calcinación presentó un cambio (Δa^*) de +2.01 unidades (más rojo) y se estabilizó a 450 °C. En el siguiente rango de temperaturas de 550 °C a 673 °C

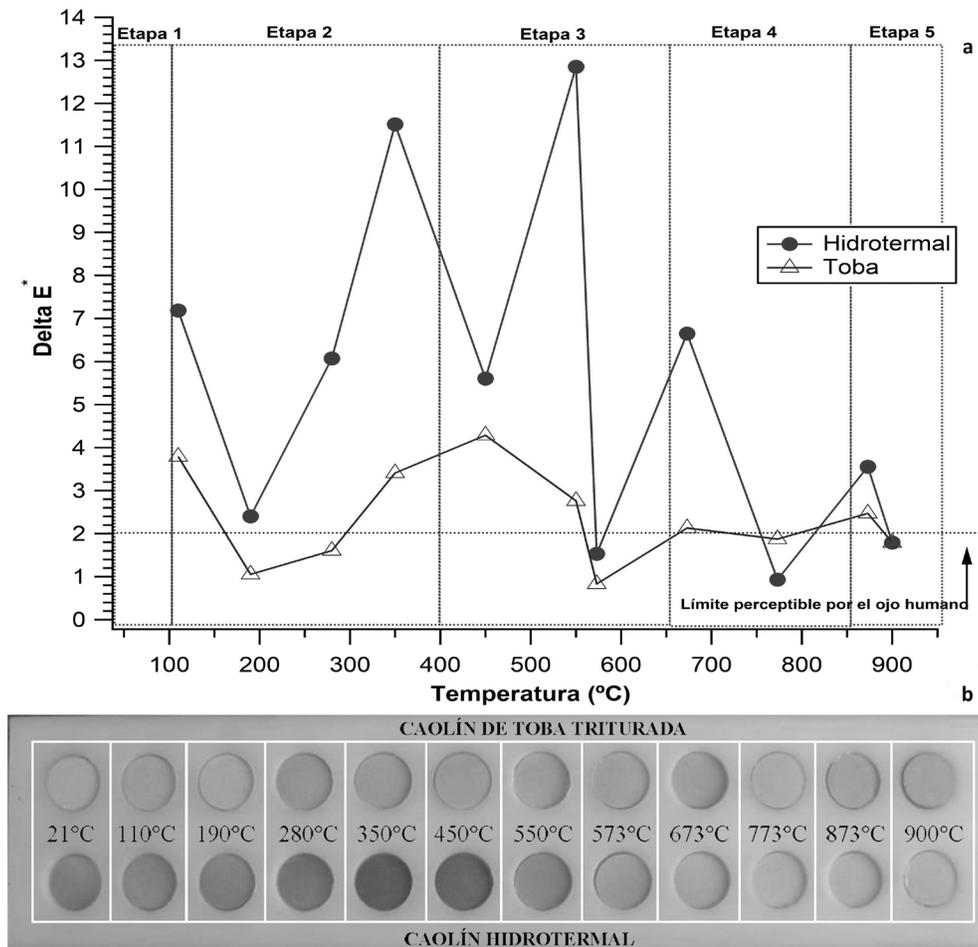
aumentó a su máximo valor de 5.12, finalizando a los 900 °C con un valor de 4.09 (cambio total hacia el rojo). La coordenada b^* descendió a un valor mínimo de 11.27 (color amarillo) a 350 °C, pero al aumentar la temperatura hasta 573 °C alcanzó un valor de 16.05 (más amarillo). Este valor se mantuvo constante hasta los 773 °C; sin embargo, esta coordenada descendió a 13.83 a los 873 °C. Finalizado el proceso de calcinación alcanzó un valor de 15.38 (cambio total hacia el amarillo).

Las muestras presentaron una progresión de cambio de color significativo al aumentar la temperatura, los cuales fueron confirmados por medio de los valores del cambio total de color (ΔE^* , Figura 4A) y el cambio visual del color (Figura 4B). La muestra de caolín hidrotermal alcanzó un valor de 7.2 durante la etapa inicial del proceso de calcinación. Este valor se redujo en el rango de 190-280 °C; sin embargo, incrementó su valor hasta 11.5 a 350 °C. El cambio total de color disminuyó en la siguiente etapa del proceso de calcinación, pero en la etapa de 450-550 °C alcanzó su máximo valor de 12.9. El caolín de toba mostró

un comportamiento diferente. Al inicio del proceso de calcinación presentó un valor de cambio total de color de 3.8. Este valor disminuyó manteniéndose entre 1.1-1.6 en el rango de 190-280 °C. Al aumentar la temperatura, las diferencias de color se incrementaron hasta alcanzar un máximo de 4.3 a los 450 °C. A partir de esta temperatura los valores decrecen permaneciendo en un rango de valores 0.8-2.5 entre 573-900 °C. Estos resultados indican que el cambio de color en el caolín hidrotermal y de toba son representativos de la temperatura a la cual se calcinó la muestra.

Figura 4

(a) Cambio total de color (ΔE^*) y (b) cambio visual de color en función del tipo de caolín y la temperatura de calcinación



Nota. Etapas de calcinación 1: liberación de agua absorbida, 2: pérdida de masa por reorganización octaédrica, 3: deshidroxilación, 4: conversión completa a metacaolín y 5: cristalización y formación de fases de transición a γ -alúmina

Regresiones polinomiales

La Tabla 2 contiene las expresiones matemáticas del porcentaje en peso y densidad en función de las coordenadas $L^*a^*b^*$ del color con sus respectivos errores estándar de estimación. Las regresiones del comportamiento del porcentaje en peso y densidad de ambos caolines produjeron polinomios de diferente grado. Los dos caolines obtuvieron polinomios de grado 3 para el peso residual, y para la densidad obtuvieron polinomios de grado 2. Los valores de los coeficientes de determinación de las regresiones para la pérdida de peso y densidad del caolín de toba triturada se situaron en 0.933 y 0.711 respectivamente. Asimismo, los coeficientes para las regresiones de la pérdida de peso y densidad del caolín hidrotermal fueron 0.922 y 0.898.

Discusión

Pérdida de Peso

Las investigaciones realizadas sobre de la deshidroxilación del caolín han identificado cinco etapas principales (Badogiannis et al., 2005). La primera etapa produce una liberación del agua absorbida en los poros del caolín a temperaturas menores de 100 °C

(Torres et al., 2011). La segunda etapa (100-400 °C) se caracteriza por una pérdida de masa previa a la deshidroxilación como resultado de un proceso de reorganización de la capa octaédrica por la liberación de los grupos OH cercanos a la superficie (Badogiannis et al., 2005). La tercera etapa (400-650 °C) es la etapa principal o etapa de la deshidroxilación. Esta etapa se caracteriza en los análisis por un pico endotérmico que se ha correlacionado con la entalpía de reacción de deshidroxilación (Wang et al., 2011). Adicionalmente, exhibe una pérdida de la dispersión de Bragg en los análisis por difracción de rayos X (DRX) que sirve de indicador de la pérdida parcial de cristalinidad del caolín (Wang et al., 2011). En la cuarta etapa (650-850 °C) el caolín deja de perder peso y los resultados de pruebas XRD demuestran que los picos característicos del caolín han desaparecido. La quinta etapa se encuentra a temperaturas mayores de 850 °C, que se caracteriza por la cristalización y formación de fases de transición de metacaolín y γ -alúmina (Badogiannis et al., 2005). La formación de mullita se ha asociado a temperaturas cercanas a los 1000 °C (Bellotto et al., 1995; Gualtieri et al., 1995; Torres et al., 2011). Los resultados de la termogravimetría para ambos tipos de caolín se encuentran dentro de los rangos descritos anteriormente. Se evidencia la existencia de 4 etapas principales en el proceso de calcinación para ambos caolines. La primera etapa se encuentra en el rango de temperaturas de 21 °C

Tabla 2

*Expresiones matemáticas empíricas del peso y densidad en función de las coordenadas $L^*a^*b^*$ del color*

Tipo de Caolín	Variable dependiente	Polinomio	R ² ajustada	Error estándar de la estimación
Toba Triturada	Peso (%)	$p\%(L, a, b) = -0.0017L^2a - 0.3808b + 0.4145a^3 + 10.6071a - 0.6047a^2 + 99.2496$.933	1.108
	Densidad (g/cm ³)	$p(L, a, b) = 1.7379 \cdot 10^{-5}L^2a - 0.0313L + 5.2637$.711	.148
Hidrotermal	Peso (%)	$p\%(L, a, b) = -0.0012L^2a + 0.0165a^2b + 1.5623 \cdot 10^{-5}L^3 + 0.06La + 92.4927$.922	.779
	Densidad (g/cm ³)	$p(L, a, b) = 4.5945 \cdot 10^{-5}L^2a - 2.4335 \cdot 10^{-4}Lab + 0.0089ab + 2.0659$.898	.079

a 100 °C, la segunda entre los 100 °C y 400 °C, la tercera entre los 400 °C y 650 °C, y la última ocurre entre 650 °C y 900 °C. De estas 4 etapas, la segunda y la última se caracterizaron por mantener una evolución constante de pérdida de peso; sin embargo, la etapa intermedia se caracterizó por la aceleración del cambio de peso ya que representa la transición provocada por la reacción de deshidroxilación. Estudios han demostrado que el mecanismo de pérdida de peso del caolín durante su calcinación depende del grado de ordenamiento de su estructura (Bellotto et al., 1995; Zemenová et al., 2014). Esto se muestra con las diferencias que presentaron los caolines en sus tasas de cambio de pérdida peso durante el proceso de calcinación.

Densidad

Los valores de las densidades aumentaron en función de la temperatura y mostraron dependencia con el tipo de caolín. El caolín de toba triturada mostró el mayor aumento en su densidad a una temperatura de 250 °C, lo cual implicó la reorganización de la capa octaédrica o descomposición por pérdida de agua de una de las formas minerales del hidróxido de aluminio (Badogiannis et al., 2005; Chen et al., 2014). Este mismo caolín presentó otra elevación de densidad provocada por la cristalización hacia γ -alúmina a temperaturas entre los 800 y 900 °C (Chen et al., 2014; Gualtieri et al., 1995). Por otra parte, el caolín hidrotermal presentó dos elevaciones de densidad importantes y de magnitudes muy cercanas que ocurrieron a temperaturas relacionadas con la deshidroxilación y la transformación hacia γ -alúmina. A pesar de las diferencias en la evolución de la densidad para ambos caolines, las densidades antes y después de la calcinación son similares. Estos resultados indican que el volumen para ambos caolines se reduce simultáneamente durante el proceso de pérdida de peso. Es decir, la reducción del volumen de los caolines logra ser mayor que la de masa provocadas por el proceso de calcinación. Estudios indican que durante la transformación del caolín a metacaolín, ocurre un cambio de fase, desde una estructura cristalina (caolín) hacia un arreglo semi cristalino (metacaolín) (Smiley et al., 1998; Trusilewicz et al., 2012) *Method of producing metakaolin*. Otros estudios estructurales del caolín han demostrado el aumento en el desorden de la estructura por la pérdida de la dispersión de Bragg inducido por el proceso de calcinación; sin embargo, han determinado que dicha estructura no llega a ser completamente amorfa

(Caballero et al., 2019; Păcurariu et al., 2017; Wang et al., 2011) y que las capas que caracterizan la conformación del caolín no se destruyen completamente durante la formación del metacaolín (White et al., 2010b, 2010a). Los cambios estructurales del caolín a metacaolín a lo largo del proceso de calcinación podrían estar relacionados con los cambios en densidad; sin embargo, dicho estudio está fuera del alcance de esta investigación.

Coordenadas de color

Las muestras de los caolines obtenidas durante el proceso de calcinación fueron sometidas a una medición del color utilizando como base el modelo estándar $CIE-L^*a^*b^*$. Las tres coordenadas de color registraron cambios en función de la temperatura del proceso de calcinación y el tipo de caolín. Estos cambios de color se vincularon con las 3 coordenadas del sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*) por medio de la diferencia total de color (ΔE^*). Este valor facilita la evaluación de las interrelaciones de las coordenadas al unificarlas (López & Sarli, 2020). La diferencia total del color representa la distancia mínima entre dos lecturas de color que se disponen dentro del espacio de coordenadas L^* , a^* y b^* que permite representar las diferencias percibidas por los estímulos de color dentro del sistema CIELAB (López et al., 2016). Estudios han desarrollado una escala que relaciona los valores de los cambios de color con el grado de percepción del ojo humano (López & Sarli, 2020). Si ΔE^* exhibe diferencias menores a 0.2, los cambios no son perceptibles por el ojo humano. Si las diferencias se encuentran entre 0.2-1.5 son poco visibles, 1.5-3.0 son notables, 3.0-6.0 son muy notables, 6.0-12.0 poseen percepción alta, y si las diferencias son mayores a 12.0 poseen percepción muy alta (López & Sarli, 2020). Los resultados mostraron que la calcinación del caolín hidrotermal posee transiciones de color con mayor percepción al ojo humano que el caolín de toba. El caolín hidrotermal alcanzó a 110 °C un cambio de color de 7.18 (muy notable) inducido por el cambio en 87.23% de la coordenada L^* , seguida por la coordenada b^* con un 12.70%. A 350 °C presentó un cambio de 11.51 (de percepción alta) con una incidencia de la coordenada L^* de 97.36%. El mayor cambio de color se presentó a 550 °C con valor de 12.85 (de percepción muy alta). Este valor se debe principalmente al cambio en 91.74% de la coordenada L^* . De las 11 etapas evaluadas del proceso de calcinación del caolín hidrotermal, solamente las

últimas 3 presentaron la variación en las coordenadas de cromaticidad (a^* y b^*) como la fuente principal del cambio de color. A temperaturas mayores a 550 °C las muestras del caolín hidrotermal no mostraron cambios de color perceptibles, confirmándose con los valores bajos obtenidos de ΔE^* . El caolín de toba presentó únicamente 4 etapas de cambio de color con valores similares o superiores a 3.0 (cambio notorio). A 110 °C presenta un cambio de color de 3.79 (muy notable) inducido por el cambio de 95.23% en la coordenada L^* . El siguiente cambio se presentó a 350 °C con un valor de 3.40 (muy notable), a los 450 °C con un valor de 4.28 (muy notable) y finalmente a 550 °C se observó un cambio de 2.76 (notable). En estas últimas dos etapas hubo un aumento de un 80.30% y 90% en los valores de la coordenada b^* y una disminución del 90% para el valor de L^* a 550 °C. Estos resultados muestran que los cambios en el color de las muestras se producen posiblemente por los efectos derivados de los cambios estructurales o de conformación (Yu, 2002) que se producen durante la formación de metacaolín y posteriormente en la transición hacia mullita (Gualtieri et al., 1995). Existen varios mecanismos por los cuales los minerales generan color: la absorción, reflexión o transmisión de las longitudes de onda de fuentes de radiación; la presencia, concentración y carga de átomos unitarios como impurezas en la estructura cristalina; los centros de color en forma de electrones deslocalizados; y la transferencia de cargas entre átomos (Gilbert, 2022). Asimismo, distintas estructuras cristalinas tendrán diferentes conformaciones espaciales modificando los ángulos y las distancias de los diferentes átomos que la componen por lo que exhibirán diferentes coloraciones (Hunger, 1999).

Adicionalmente, la diferencia en la composición mineralógica y química de los caolines impacta los cambios de color. Previo a los tratamientos, tanto las concentraciones de óxidos de hierro, magnesio, potasio y manganeso como su localización, dentro o fuera de la estructura cristalina del caolín, contribuyen al oscurecimiento de la muestra (Chen et al., 2014; Gámiz et al., 2005; Valanciene et al., 2010). Durante la calcinación la presencia de óxido de aluminio y óxido de hierro inducen cambios en el color del metacaolín debido a los cambios en sus estados de oxidación y a la integración o liberación de porciones diferentes de iones de hierro y aluminio a la estructura cristalina (Chandrasekhar & Ramaswamy, 2006; Chen et al., 2014; Gámiz et al., 2005). Todo lo anterior posiblemente explica la disminución progresiva del parámetro de luminosidad L^* durante las primeras tres etapas de

la calcinación gobernadas por la liberación de agua ligada de forma superficial y química. Por el contrario, la recristalización del metacaolín hacia γ -alúmina propicia la incorporación a la estructura de todos los iones liberados durante la deshidroxilación y por lo tanto la luminosidad asciende producto de la desaparición de dichos iones que se encontraban en la superficie y que provocan el efecto de oscurecimiento en el color de las muestras.

Estos cambios de color inducidos por las diferentes temperaturas de calcinación del caolín se podrían relacionar en un estudio posterior con su actividad puzolánica y propiedades mecánicas del concreto en donde se utilice como MCS del cemento Portland. Se han realizado estudios que determinan estas propiedades (Liu et al., 2017; Nmiri et al., 2017; Tironi et al., 2012; Torres et al., 2011), pero no se han relacionado con los cambios de color de las muestras en cada una de las etapas del proceso de calcinación.

Regresiones polinomiales

La pérdida de peso y cambios de densidad se correlacionaron con las 3 coordenadas de color, generando modelos matemáticos que establezcan el avance del proceso de la deshidroxilación en función de los cambios de color. Los modelos obtenidos para la pérdida de peso en función de los cambios de color presentaron un porcentaje mayor de predicción que los modelos obtenidos para la densidad. El método *stepwise* ha sido utilizado para obtener los términos representativos en regresiones lineales múltiples (Ssegane et al., 2012). El término de mayor representatividad para los polinomios generados de la pérdida de peso y densidad fue el L^2a . Este término aparece en todos los polinomios de las regresiones generadas. La coordenada b^* posee la menor representatividad en los polinomios; este término no tuvo la significancia requerida por el método *stepwise* para incorporarla en el modelo de la densidad del caolín de toba triturada.

Los cambios del color en el caolín de toba triturada y caolín hidrotermal se determinaron en función de la temperatura del proceso de calcinación. Ambos caolines exhibieron un cambio de color perceptible para el ojo humano (relacionado al valor de ΔE^*) durante la etapa de deshidroxilación (350-573°C). Sin embargo, en esta etapa el caolín hidrotermal posee una transición de color perceptible al ojo de 3 órdenes de magnitud mayor que el caolín de toba (ΔE^* : 4.28). Estos cambios relacionados al ΔE^* se deben mayormente a la

variación de la coordenada L^* de 91.74% y 90% para el caolín hidrotermal y de toba, respectivamente. Asimismo, la variación del peso en función de los parámetros $CIE-L^*a^*b^*$ para el caolín de toba triturada e hidrotermal exhibieron una regresión que explica su relación en un 93% y 92%, respectivamente. Un estudio adicional, combinando difracción de rayos X y un análisis termogravimétrico (TGA), podría correlacionar los cambios en color del proceso de calcinación en función de la estructura molecular y la velocidad de calentamiento. Por lo tanto, este estudio demostró que los cambios de color para el caolín de toba triturada e hidrotermal se encuentran en función de la temperatura de calcinación, lo cual podría facilitar el monitoreo visual de la conversión de caolín a metacaolín. A través de lecturas de color de las muestras del caolín obtenidas por un instrumento compatible con el sistema $CIE-L^*a^*b^*$, una persona puede conocer el grado de deshidroxilación de la muestra durante el proceso de calcinación al compararlo contra valor teórico máximo (13.94% en pérdida de peso). Otro uso práctico de las ecuaciones sería el monitoreo de estos parámetros en función de la temperatura. En ambos casos se evita la necesidad del uso de equipo especializado y se minimiza el tiempo de espera por los resultados del laboratorio.

Contribución de los autores

Coordinación, elaboración y revisión del Documento: todos los autores: GEAL-P, EMAG-G

Diseño de la recolección de datos o del trabajo en campo: CAG-G

Recolección o contribución de datos o realización del trabajo de campo: RL.

Limpieza, sistematización, análisis o visualización de datos: GEAL-P, EMG-G

Participación en análisis de datos, estructura y en la escritura del documento: GEAL-P, CAG-G, EMAG-G

Materiales suplementarios

Este artículo no tiene archivos complementarios.

Referencias

Ababneh, A., & Matakah, F. (2018). Potential use of Jordanian volcanic tuffs as supplementary cementitious materials. *Case Studies in*

Construction Materials, 8, 193-202. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.02.004>

Badogiannis, E., Kakali, G., & Tsvilis, S. (2005). Metakaolin as supplementary cementitious material. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 81(2), 457-462. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2019.94>

Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., & Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(4), 207-217. <https://doi.org/10.1007/BF00202253>

Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). 1 - Hydrothermal Technology-Principles and Applications. Elsevier. En *Handbook of hydrothermal technology* (Second Edition). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375090-7.00001-3>

Caballero, L. R., Macedo Paiva, M. das D., Fairbairn, E. de M. R., & Toledo Filho, R. D. (2019). Thermal, mechanical and microstructural analysis of metakaolin based geopolymers. *Materials Research*, 22(2). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0716>

Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J. P., & Blanchart, P. (2001). The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27(5), 517-522. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00110-3)

Chandrasekhar, S., & Ramaswamy, S. (2006). Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins. *Applied Clay Science*, 33(3-4), 269-277. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.008>

Chen, Y. F., Wang, M. C., & Hon, M. H. (2004). Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2389-2397. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00631-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00631-9)

Chen, Y., Zhou, C., Alshameri, A., Zhou, S., Ma, Y., Sun, T., Liang, H., Gong, Y., Wang, H., & Yan, C. (2014). Effect of rice hulls additions and calcination conditions on the whiteness of kaolin. *Ceramics International*, 40(8, Part A), 11751-11758. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.003>

- Chotoli, F., Quarcioni, V., Soares de Lima, S., Ferreira, J., & Ferreira, G. (2015). Clay Activation and Color Modification in Reducing Calcination Process: Development in Lab and Industrial Scale. *RILEM Bookseries*, 10, 479-486. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_59
- Fornasini, L., Bergamonti, L., Bondioli, F., Bersani, D., Lazzarini, L., Paz, Y., & Lottici, P. P. (2019). Photocatalytic N-doped TiO₂ for self-cleaning of limestones. *The European Physical Journal Plus*, 134(10), Artículo 539. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12981-6>
- Frías, M., Rojas, M., Largo, O., García, R., Vigil, R., & Vegas, I. (2006). Viabilidad científica y técnica de reciclar metacaolín activado de residuos de lodos de papel como material puzolánico. *Cemento y Hormigón*, (893), 6-15.
- Gagg, C. R. (2014). Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis. *Engineering Failure Analysis*, 40, 114-140. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.02.004>
- Gámiz, E., Melgosa, M., Sánchez-Marañón, M., Martín-García, J. M., & Delgado, R. (2005). Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. *Applied Clay Science*, 28(1), 269-282. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.004>
- Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489-1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
- Gilbert, P. U. P. A. (2022). Color-generating mechanisms. En *Physics in the Arts* (Chapter 9). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824347-3.00009-1>
- Gualtieri, A., Bellotto, M., Artioli, G., & Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: Mullite formation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(4), 215-222. <https://doi.org/10.1007/BF00202254>
- Guatame-García, A., Buxton, M., Deon, F., Lievens, C., & Hecker, C. (2018). Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 420-431. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459617>
- Haldar, S. K., & Tišljár, J. (2014). Chapter 5 - Sedimentary Rocks. En S. K. Haldar & J. B. T.-I. to M. and P. Tišljár, (Eds.), *Introduction to mineralogy and petrology* (pp. 121-212). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00005-5>
- Hernández, A. C., Sánchez-Espejo, R., Meléndez, W., González, G., López-Galindo, A., & Viseras, C. (2019). Characterization of Venezuelan kaolins as health care ingredients. *Applied Clay Science*, 175, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.003>
- Hunger, K. (1999). The effect of crystal structure on colour application properties of organic pigments. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29(1), 71-84. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1999.tb00129.x>
- Kenne Dikko, B. B., Elimbi, A., Cyr, M., Dika Manga, J., & Tchakoute Kouamo, H. (2015). Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 130-138. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.12.003>
- Krajčiči, E., Mojumdar, S., Janotka, I., Puertas, F., Palacios, M., & Kuliffayová, M. (2015). Performance of composites with metakaolin-blended cements. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 119(2), 851-863. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4119-2>
- Liu, Y., Lei, S., Lin, M., Li, Y., Ye, Z., & Fan, Y. (2017). Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. *Applied Clay Science*, 143, 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.038>
- López, A., Guzmán, G. A., & Di Sarli, A. R. (2016). Color stability in mortars and concretes. Part I: Study on architectural mortars. *Construction and Building Materials*, 120, 617-622. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.133>
- López, A., & Sarli, A. R. Di. (2020). Measurements number in cementitious mixtures to define the color and its homogeneity. *Construction and Building Materials*, 238, Artículo 117636. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117636>
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2011). *Response surface methodology*:

- Process and product optimization using designed experiments.* Wiley.
- Nedunuri, S. S. S. A., Sertse, S. G., & Muhammad, S. (2020). Microstructural study of Portland cement partially replaced with fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume as determined by pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 238, Artículo 117561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117561>
- Nmiri, A., Hamdi, N., Yazoghli-Marzouk, O., Duc, M., & Srasra, E. (2017). Synthesis and characterization of kaolinite-based geopolymer: Alkaline activation effect on calcined kaolinitic clay at different temperatures. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(2), 676-690.
- Păcurariu, C., Lazău, I., & Lazău, R. (2017). Kinetic studies of the dehydroxylation and crystallization of raw kaolinite and fluorides-modified kaolinite. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 127(1), 239-246. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5763-5>
- Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2011). The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, 208(1), 20-25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.035>
- Ramli, M., & Alonge, O. R. (2016). Characterization of metakaolin and study on early age mechanical strength of hybrid cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 121, 599-611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.039>
- Restrepo Gutiérrez, J. C., Restrepo Baena, O. J., & Tobón, J. I. (2006). Efectos de la adición de metacaolín en el cemento pórtland. *Dyna*, 73(150), 131-141.
- Smiley, W. D., Bartich, G., Stromberg, M., Lemley, R., Antram, R. L., & Snider, K. T. (1998). *Method of producing metakaolin* (U.S. Patent No. US5792251A). U.S. Patent and Trademark Office. <https://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fnetacgi/nph-PTO%2Fsearch-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN%2F5792251>
- Ssegane, H., Tollner, E. W., Mohamoud, Y. M., Rasmussen, T. C., & Dowd, J. F. (2012). Advances in variable selection methods I: Causal selection methods versus stepwise regression and principal component analysis on data of known and unknown functional relationships. *Journal of Hydrology*, 438-439, 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.008>
- Tanwongwan, W., Wongkitikun, T., Onpecht, K., Srilai, S., Assabumrungrat, S., Chollacoop, N., & Eiad-ua, A. (2020). Surface enhancement and structure formation of metakaolin from thailand kaolin on the various calcination temperature. *Materials Today: Proceedings*, 23(part 4), 777-781. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.273>
- 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(1). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>
- Torres, J., de Gutiérrez, R. M., Castelló, R., & Vizcayno, C. (2011). Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1), 35-43.
- Trusilewicz, L., Fernández-Martínez, F., Rahhal, V., Talero, R., & Jantzen, C. (2012). TEM and SAED characterization of metakaolin. Pozzolanic activity. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(9), 2989-2996. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05325.x>
- Uzal, B., & Turanlı, L. (2003). Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 33(11), 1777-1781. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00173-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00173-X)
- Valanciene, V., Siauciunas, R., & Baltusnikaite, J. (2010). The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7), 1609-1617. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.017>
- Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., & Ye, K. (2012). *Probability & statistics for engineers & scientists* (9th. ed.). Pearson.

- Wang, H., Li, C., Peng, Z., & Zhang, S. (2011). Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 105(1), 157-160. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0>
- White, C. E., Provis, J. L., Proffen, T., Riley, D. P., & van Deventer, J. S. J. (2010a). Combining density functional theory (DFT) and pair distribution function (PDF) analysis to solve the structure of metastable materials: The case of metakaolin. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(13), 3239-3245. <https://doi.org/10.1039/B922993K>
- White, C. E., Provis, J. L., Proffen, T., Riley, D. P., & van Deventer, J. S. J. (2010b). Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(14), 4988-4996. <https://doi.org/10.1021/jp911108d>
- Xie, N. (2016). Mechanical and environmental resistance of nanoparticle-reinforced pavement materials. En K. J. Loh, & S. Nagarajaiah (Eds.), *Innovative developments of advance multifunctional nanocomposites in civil and structural engineering* (pp. 217-246). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-326-3.00010-5>
- Yu, L. (2002). Color Changes Caused by Conformational Polymorphism: Optical-crystallography, single-crystal spectroscopy, and computational chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(3), 544-550. <https://doi.org/10.1021/jp013019c>
- Zemenová, P., Kloužková, A., Kohoutková, M., & Král, R. (2014). Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 116(2), 633-639. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3748-9>