

Estudio de dos materiales volcánicos y efecto del tipo de molienda en su reactividad

Study of two volcanic materials and the grinding effect on the reactivity of these materials

Diana M. Burgos^{1*}, Luisa M. Cardona*, Silvio Delvasto*

* Universidad del Valle, Cali. COLOMBIA

Fecha de Recepción: 24/01/2014
Fecha de Aceptación: 15/04/2014
PAG 159-174

Resumen

En este estudio se presenta la caracterización y evaluación de la actividad puzolánica de dos materiales volcánicos procedentes de dos depósitos volcánicos Colombianos (Volcán Puracé y Nevado del Tolima). Estos materiales fueron analizados mediante diversas técnicas de caracterización, la aptitud de los materiales volcánicos como puzolanas y el efecto de la molienda en su reactividad, se evaluó por medio del Índice de Actividad Puzolánica (IAP), ensayo de Frattini. Los resultados indican que el MVP presenta un IAP de 77,51% y se ubica en la zona reactiva de la curva de Frattini, características que permiten clasificar este material como una puzolana natural. En cuanto al MVT los resultados indicaron que químicamente no reaccionó, pero generó un índice de resistencia de 92,36% respecto a la muestra patrón, características de un material inerte que por efecto filler permite el desarrollo de resistencias mecánicas. Por otra parte, también se evidenció que no existe un efecto significativo del proceso de molienda en la reactividad de estos materiales.

Palabras claves: Puzolanas naturales, materiales volcánicos, actividad puzolánica, efecto de molienda

Abstract

This study presents the results of characterization and evaluation of pozzolanic activity of two Colombian volcanic materials from different sources (Puracé volcano and the snowy of Tolima). These materials were analyzed by scanning electron microscope, X-ray fluorescence, X-ray powder diffraction, thermal analysis, and petrographic study, among others. The ability of volcanic materials as pozzolans and the grinding effect were evaluated by pozzolanic activity index, Frattini's test and calorimetry test. The results of this research showed that the Puracé volcanic material has physical and chemical characteristics to be considered as natural pozzolan; while the Tolima volcanic material does not react chemically, but this material generates an increase in the mortars strength due to the filler effect. On the other hand, there are not differences of the grinding process on the reactivity of the volcanic materials.

Keywords: Natural pozzolans, volcanic materials, pozzolanic activity, grinding effect

1. Introducción

A través de los años la búsqueda de materiales alternativos como remplazo del cemento ha ido avanzando encontrando soluciones económicas, tecnológicas y ecológicas para la industria de la construcción. Un ejemplo de esto son las puzolanas naturales de origen volcánico que son el resultado de la explosión del magma que se enfría rápidamente para formar un vidrio microporoso constituido principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 (Massazza, 1993). Al incorporar estos materiales al cemento, reaccionan con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del mismo y forman silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) fases estables, hidráulicas e insolubles (Rosell-Lam, Villar-Cociña, & Frías, 2011) que confieren diversos beneficios desde el punto mecánico, de durabilidad y reducción en la liberación de calor en los elementos cementicios (Alp et al., 2009; J. L. Costafreda, Calvo, & Parra, 2011; Hossain & Lachemi, 2007, 2010; Hossain, 2005; Kaid, Cyr, Julien, & Khelafi, 2009; Ramezaniapour, Samadian, & Mahdikhani, 2012; Siad, Mesbah, Kamali, Khelafi, & Moulli, 2010). No obstante, existen diferentes factores que determinan el potencial de los materiales volcánicos para reaccionar y formar compuestos cementicios, entre estos se encuentra la composición química, la composición mineralógica, la estructura física de las partículas y el área superficial de dichos materiales.

1. Introduction

Over the years, the search of alternative materials to be used as cement replacement has been developed finding economical, technological and ecological alternatives for the construction industry. As example we may point out the natural pozzolans of volcanic origin, which are originated by magma explosive eruptions, which easily get cold thus turning into a micro-porous glass, mainly containing SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 (Massazza, 1993) When adding such materials to the cement paste, they react with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ released during its hydration process forming calcium silicates (H-C-S) of stable, hydraulic and non-soluble phases (Rosell-Lam, Villar-Cociña, & Frías, 2011), thus providing different benefits from different points of view, such as mechanical, durability and reduction of heat release in cementitious elements (Alp et al., 2009; J. L. Costafreda, Calvo, & Parra, 2011; Hossain & Lachemi, 2007, 2010; Hossain, 2005, 2006; Kaid, Cyr, Julien, & Khelafi, 2009; Ramezaniapour, Samadian, & Mahdikhani, 2012; Siad, Mesbah, Kamali, Khelafi, & Moulli, 2010). However, there are several factors determining the potential of these volcanic materials to react and form cementitious composites; among them the chemical composition, mineralogical composition, the particles physical structure and the surface area of such materials.

¹ Autor de correspondencia / Corresponding author:



Estos factores varían según su naturaleza y origen, razón por la cual se dificulta la evaluación y comparación entre diferentes fuentes (Valdez et al., 2004). Esto fue corroborado por Calvo et al. (2005) quienes estudiaron las propiedades puzolánicas de materiales volcánicos de España, encontrando que a pesar de que la composición química de los materiales permitía clasificarlos como puzolanas, algunos de estos no presentaron alta reactividad con el hidróxido de calcio por lo que fueron considerados como de baja calidad. Por otra parte Vargas et al. (2005) investigaron la actividad de puzolánica de tobas de Guadalajara. Encontrando que estos materiales presentaron gran actividad puzolánica, lo que se corroboró con la formación de gel de tobermorita, fase que aumenta con el tiempo de curado. Además, encontraron que al aumentar el grado de molienda la reacción con la cal hidratada mejoró y por lo tanto la resistencia mecánica y durabilidad también aumentaron.

Çavdar & Yetgin (2007) estudiaron la actividad puzolánica de materiales volcánicos de Turquía. Encontrando que la actividad puzolánica esta directamente relacionada al componente SiO_2 mientras que componentes como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO y K_2O de los materiales volcánicos la disminuyeron. No obstante, Türkmenoğlu & Tankut (2002) reportaron que aunque la actividad puzolánica de los materiales volcánicos es afectada principalmente por SiO_2 y Al_2O_3 , la presencia de minerales secundarios presentes en su fase amorfa como la caolinita y las zeolitas también fueron importantes en la reactividad del material. Debido a la idoneidad de estos materiales como puzolanas naturales numerosas investigaciones se han llevado a cabo en regiones donde existen grandes cantidades de depósitos volcánicos y donde la producción de otras puzolanas es muy limitada. Por ejemplo, Ozgunler & Ozgunler (2011) utilizaron un aglutinante compuesto con tobas volcánicas de Turquía y cal apagada para fabricar morteros de reparación de estructuras históricas, obteniendo un mortero de resistencias apropiadas con materiales disponibles en la región. Considerando lo anterior y que en Colombia existen diversos volcanes activos que a lo largo de los años han generado grandes depósitos de materiales volcánicos disponibles, se plantea en este trabajo de investigación la caracterización y evaluación de materiales Colombianos de origen volcánico como puzolanas naturales en la producción de materiales cementicios.

2. Metodología experimental

2.1 Materiales y métodos

Para el desarrollo experimental de este estudio se tomaron muestras de dos depósitos de materiales volcánicos que se encuentran ubicados en el departamento del Cauca y del Tolima. Las muestras corresponden a yacimientos ubicados en los piedemontes del Volcán Puracé y el Nevado del Tolima. Una vez recolectados, estos materiales fueron sometidos a procesos de adecuación, se sometieron a procesos de molienda en un molino de bolas por dos horas y posteriormente en un molino de atrición por 15 minutos, obteniendo dos tamaños promedio de partícula diferentes para cada material volcánico, **21 y 17.2 μm** para el Material Volcánico de Puracé (MVP) y **20.2 y 12.3 μm** para el Material Volcánico de Tolima (MVT). Estos dos tamaños de partícula se utilizaron para evaluar el efecto de la molienda sobre la reactividad de los materiales volcánicos.

These factors vary in accordance to their nature and origin; that is why the evaluation and comparison between different sources becomes so difficult (Valdez et al., 2004). Calvo et al., (2005) studied pozzolanic properties of volcanic materials, in Spain. They found that although the chemical composition of these materials was suitable to classify them as pozzolans, some of them did not show high reactivity with the calcium hydroxide. Therefore, they were classified as low quality pozzolans. On the other hand, Vargas et al. (2005) investigated the pozzolanic activity of tuffs in Guadalajara. They found that these materials showed high pozzolanic activity, which was proven by the production of tobermorite gel, which is a phase that increases with curing time. Furthermore, they found that when increasing grinding level, the reaction with hydrated lime increased. Therefore the mechanical strength and durability also increased.

Çavdar & Yetgin (2007) studied the pozzolanic activity of volcanic materials in Turkey. They found that the pozzolanic activity is directly related to the SiO_2 component, while components such as Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO and K_2O decreased this activity. Türkmenoğlu & Tankut (2002) reported that although pozzolanic activity of volcanic materials is mainly affected by SiO_2 and Al_2O_3 , the presence of secondary minerals in the amorphous phase, such as caolinite and zeolites also influenced the material reactivity. The ability of such materials to act as natural pozzolans has led to several research studies in areas where there are huge amounts of volcanic deposits, and where the pozzolan production is quite limited. For example, Ozgunler & Ozgunler (2011) used a composite binder, with volcanic tuffs from Turkey and hydrate lime, for mortars fabrication to restore historical structures, thus obtaining a mortar of adequate strengths made of materials available in the area. By considering above and the fact that there are many active volcanoes in Colombia, which have generated huge sources of volcanic materials throughout the times, this research job proposes the assessment and evaluation of Colombian volcanic materials, such as natural pozzolans in the production of cementitious materials.

2. Experimental methodology

2.1 Materials and Methods

*For the experimental development of this study, samples were taken from two volcanic material sources, which are located in the Cauca and Tolima departments, specifically Puracé Volcano and Tolima snow-capped volcano. Once the samples were collected, such materials were subjected to a modification process. They were grinded by using a balls mill during two hours and later they were grinded using an attrition mill during 15 minutes, thus obtaining two average particle sizes for each volcanic material **21 and 17.2 μm** for Puracé Volcanic Material (PVM) and **20.2 and 12.3 μm** for Tolima Volcanic Material (TVM). The two particle sizes were employed to evaluate the grinding effect on the volcanic materials reactivity.*



2.1.1 Métodos de caracterización de los materiales volcánicos

La caracterización incluyó un análisis de la aptitud de molienda de los dos materiales volcánicos, para esto se tomaron muestras cada 30 min desde que inició el proceso de molienda, posteriormente se determinó el tamaño promedio de partícula por medio de granulometría laser. Posteriormente al finalizar los procesos de molienda también se determinó el tamaño promedio y distribución de las partículas por medio de la misma técnica. Además, se determinó la densidad real de los materiales volcánicos por medio de la norma NTC 221. La morfología de las partículas se observó por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB). El porcentaje de pérdida por ignición de los materiales volcánicos se determinó siguiendo la norma NTC 184. La composición química y mineralógica se determinó por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y petrografía de secciones delgadas, por último se realizó un análisis termo-gravimétrico de los materiales volcánicos.

2.1.2 Métodos de evaluación de la actividad puzolánica de los materiales volcánicos

- *Método mecánico:* Se realizó un Diseño Completamente al azar con Estructura Factorial 2x2 (dos factores con dos niveles cada uno). El primer factor fue el tipo de material volcánico y sus niveles fueron Puracé (MVP) y Tolima (MVT); mientras que el segundo factor fue el proceso de molienda y sus niveles fueron molienda en el molino de bolas por 2 horas (Bolas 2h) y molienda en el molino de bolas 2 horas + molienda en el molino de atrición por 15 minutos (Bolas 2h + Atrición). La variable de respuesta del diseño de experimentos fue el índice de actividad puzolánica (IAP) y se determinó conforme a la norma ASTM C311. Las unidades experimentales fueron morteros en probetas cilíndricas de dimensiones 25,4 x 50,8 (x10) m. Para la fabricación de estos morteros se utilizó arena de Ottawa estandarizada, cemento Portland tipo III sin adición, un porcentaje de adición de los materiales volcánicos (Puracé y Tolima) constante del 20% (en remplazo por masa del cemento). A pesar de que este valor es recomendado por la norma ASTM C311, se debe tener en cuenta que este porcentaje probablemente no sea el porcentaje de incorporación óptimo de estos materiales (con el cual se obtengan las mejores resistencias), por lo que el IAP solo servirá como punto de comparación de la reactividad de los materiales estudiados, para encontrar el porcentaje óptimo se sugiere realizar ensayos mecánicos con diferentes porcentajes de incorporación. La relación Agua/cementante fue de 0,5 para los morteros adicionados con el MVT y de 0,55 para los adicionados con el MVP (relaciones de acuerdo con los requerimientos de cada material volcánico y manteniendo la misma fluidez). En la Tabla 1 se presentan los tratamientos del diseño (4 tratamientos y 2 repeticiones por cada uno de estos), combinaciones que se originaron de los niveles de cada factor, los cuales fueron corridos y aleatorizados mediante el programa MINITAB 16.
- *Método químico:* Se utilizó el ensayo de Frattini a 28 días de curado siguiendo la Norma NTC 1512.

2.1.1 Characterization methods of volcanic materials

The characterization consisted in analyzing the grinding capacity of both volcanic materials. Consequently, samples were taken every 30 minutes, during the whole grinding process. Afterwards, the average particle size was determined by using the laser particle size analysis. When grinding processes were completed, size and distribution of particles were determined by means of the same laser technique. Besides, the specific density of volcanic materials was determined by means of the regulation NTC 221. A scanning electron microscope SEM was also employed to observe particles morphology. The fire-loss per ignition percentage was determined by following the regulation NTC 184. A scanning electron microscope was also employed to observe particles morphology. The chemical and mineralogical composition was determined by means of x-ray fluorescence XRF, x-ray powder diffraction XRD and petrographic study on the thin sections and, finally, a thermal-gravimetric analysis was performed on volcanic materials.

2.1.2 Evaluation methods of pozzolanic activity on volcanic materials

- *Mechanical Method:* A random design was performed using a 2x2 Factorial Structure (two factors with two levels each). The first factor was the volcanic material type and its levels are Puracé (PVM) and Tolima (TVM). The second factor was the grinding process and its levels were grinding by balls mills for 2 hours (Balls 2h) and grinding by balls mill for 2 hours + grinding by attrition mill for 15 minutes (Balls 2h + Attrition). The response variable of design experiments was the pozzolanic activity index (PAI), which was determined in accordance with ASTM C311. The experimental units corresponded to mortars specimens in cylindrical shape, of 25.4 x 50.8 (x10) m. For the elaboration of these mortars standardized Ottawa sand was employed, as well as non-blended Portland cement type III, and 20% percentage of constant addition of volcanic material (Puracé and Tolima) as mass cement replacement. Although this value is recommended by the regulation ASTM C311, we shall take into account that this percentage might not be the optimal volcanic material addition percentage (providing the best strengths). Therefore, the PAI will only serve as a benchmark on the reactivity of materials studied. So as to reach the optimal percentage, we suggest developing mechanical tests with different addition percentages. The ratio water/cement was 0.5 for mortars with TVM, and 0.55 for mortars with PVM (ratios in accordance with requirements of each volcanic material and keeping the same fluidity). Table 1 shows the design treatment (4 treatments and 2 repetitions for each one). Such combinations were originated from each value factor, which were randomly run by using the software MINITAB 16.
- *Chemical method:* The Frattini's test was employed at 28 curing days following the regulation NTC 1512.



Tabla 2. Tratamientos propuestos por el diseño para la selección del Material Volcánico**Table 2.** Treatments proposed by design for the selection of Volcanic Material

OrdenEst/ Est. Order	OrdenCorrida/ Run order	PtType	Bloques/ Blocks	Tipo de Material volcánico/ Volcanic Material type	Proceso de molienda/ Grinding process
7	1	1	1	Puracé	Bolas 2h/ Balls 2hrs.
1	2	1	1	Tolima	Bolas 2h/ Balls 2hrs.
8	3	1	1	Puracé	Bolas 2h +Atrición/ Balls 2hrs.+Attrition
5	4	1	1	Tolima	Bolas 2h/ Balls 2hrs.
6	5	1	1	Tolima	Bolas 2h Atrición/ Balls 2hrs. Attrition
3	6	1	1	Puracé	Bolas 2h/ Balls 2hrs.
2	7	1	1	Tolima	Bolas 2h Atrición/ Balls 2hrs. Attrition
4	8	1	1	Puracé	Bolas 2h Atrición/ Balls 2hrs. Attrition

2.1.3 Estudio calorimétrico de pastas de cemento adicionadas con 20% de los materiales volcánicos

La evolución de la velocidad de liberación de calor, se realizó siguiendo la norma ASTM C1679 utilizando un calorímetro de conducción para pastas. La temperatura de base para las mediciones fue de 25 °C. Los registros se completaron durante las primeras 24 horas de hidratación.

2.1.3 Calorimetric study on cement pastes with 20% addition of volcanic materials

The evolution of heat release speed was performed in accordance with ASTM C1679, by using a paste conductive calorimeter. Basis temperature for measurements was fixed at 25 °C. Recordings were completed during the first 24 hours of the hydration process.

3. Resultados y discusión

3. Results and discussion

3.1 Características físicas de los materiales volcánicos

3.1.1 Aptitud de molienda y granulometría

En la Figura 1 se puede observar la aptitud de molienda de los materiales volcánicos. Esta grafica evidencia que el MVP tiende a reducir considerablemente su tamaño promedio de partícula con el incremento en el tiempo de molienda a pesar de haber iniciado dicho proceso con un tamaño de partícula mayor (57,6 μm) comparado con el MVT (34,5 μm), esto puede ser observado con mayor claridad después de 90 minutos de molienda en el molino de bolas ya que el MVP logra alcanzar el tamaño de partícula promedio del MVT, con estos resultados se puede inferir que el MVP tiene mayor aptitud de molienda que el MVT, lo cual se puede ver reflejado en un proceso de transformación mas económico al comparar ambos materiales, para considerar su incorporación en el proceso tecnológico de la fabricación del cemento.

3.1 Physical characteristics of volcanic materials

3.1.1 Grinding ability and grain size ability

Figure 1 shows the grinding ability of volcanic materials. The graph depicts that PVM tends to reduce its size at shorter grinding time. Although PVM begins with a greater particle size (57.6 μm), compared to TVM (34.5 μm) this can be clearly observed after 90 minutes of grinding by the balls mill, as PVM reaches the average particle size of TVM. This might be translated into a cheaper transformation process when comparing the incorporation of both materials in cement elaboration.

Por otra parte, al comparar los procesos de molienda en molino de bolas 2h y molino bolas 2h + atrición, se puede observar en la Figura 2 que la distribución de tamaños de partículas obtenidas por ambos procesos fueron similares, de modo que no existen diferencias significativas entre los procesos de molienda a pesar de ser el de atrición un proceso que involucra mayor energía con el cual se esperaba un incremento significativo en la fracción de finos. Este resultado demuestra que los materiales volcánicos lograron alcanzar su tamaño de partícula límite con el proceso de molienda bolas 2h, por lo que desde el punto de vista exclusivamente económico resultaría innecesario considerar un mayor tiempo de molienda o involucrar un proceso de mayor energía, sin tener en cuenta su futuro comportamiento mecánico resistente.

On the other hand, when comparing the grinding process performed by balls mill 2 hours to the balls mill 2 hours + attrition, Figure 2 shows that the distribution of particle sized obtained by both processes were similar. Therefore, there are no significant differences between the grinding processes. However, the attrition process is the one involving more energy and it was expected to significantly increase the fine aggregates fraction. This result allows us to deduce that volcanic materials reached their limit particle size with the grinding process balls 2h, which suggests that from an economical point of view it would be unnecessary to consider a longer grinding time or involving a higher energy process without considering the future mechanical strength behavior.



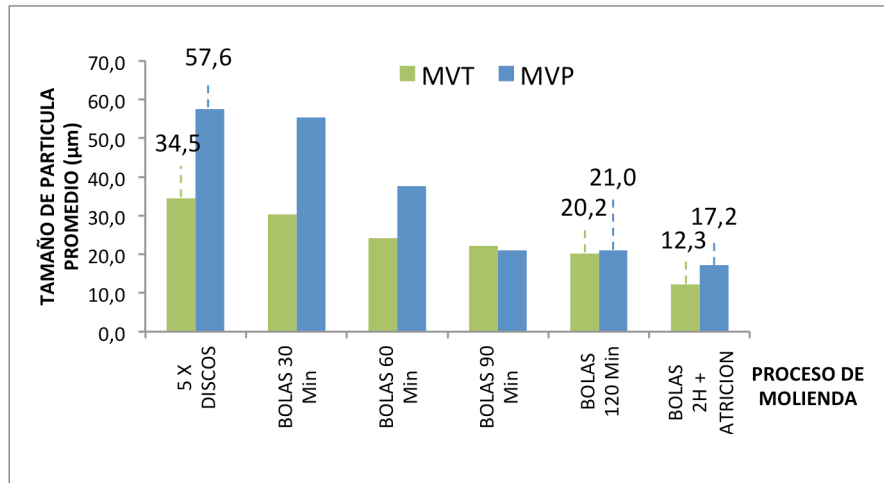


Figura 1. Aptitud de molienda de los materiales volcánicos
Figure 1. Grinding ability of volcanic materials

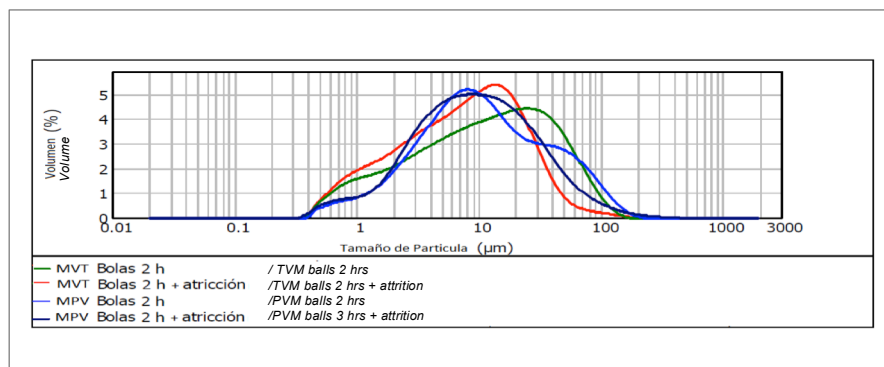


Figura 2. Curvas de distribución granulométrica de los materiales volcánicos sometidos a los dos procesos de molienda (Bolas 2h y Bolas 2h+Atrición)

Figure 2. Grain size distribution curves of volcanic materials subjected to both grinding processes (Balls 2h and Balls 2 h + Attrition)

3.1.2 Morfología de las partículas

En la Figura 3 se presentan las microfotografías de los materiales volcánicos sometidos a los diferentes procesos de molienda. En las microfotografías (a) y (b) se presentan los materiales volcánicos de Puracé y Tolima obtenidos del proceso bolas 2h. En estas se observa algunas partículas con morfología irregular producida por el efecto de molienda. Además, se observa gran cantidad de partículas de menor tamaño, que confirma los resultados obtenidos por granulometría laser. Por otra parte, en las microfotografías (c) y (d) se presentan los materiales volcánicos sometidos al proceso bolas 2h + atrición, en las cuales se observa que no existen cambios significativos en la morfología de las partículas comparados con las muestras anteriores. Sin embargo, se observa un leve incremento de las partículas finas que tienden a aglomerarse sobre las partículas de mayor tamaño, factor que puede alterar el desempeño resistente de los materiales.

3.1.2 Particles morphology

Figure 3 shows the micro-images of volcanic materials subjected to different grinding processes. The micro-images (a) and (b) show Puracé and Tolima volcanic materials obtained from balls mill grinding process in 2 hrs. Images show some particles of irregular morphology produced by grinding effect. Besides, there is a great amount of lower particles sizes, thus confirming the results obtained by laser grain particle size study. On the other hand, micro-images (c) and (d) show the volcanic materials additionally subjected to a grinding process, performed by an attrition mill during 15 minutes, indicating that there are no significant morphological changes in comparison to the previous samples. However, some small particles tend to agglomerate over the higher size particles. This factor can alter the materials strength resistances.



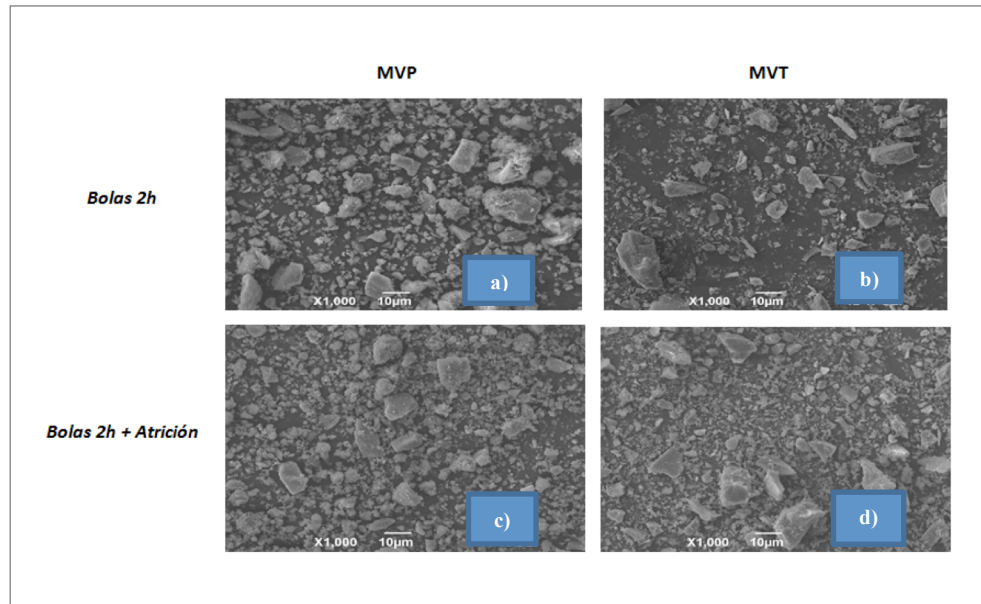


Figura 3. Microfotografías MEB de los materiales volcánicos de Puracé y Tolima a un aumento de 1000X
Figure 3. SEM micro-images of Puracé and Tolima's volcanic materials at 1000X magnification

3.2 Caracterización química y mineralógica

3.2.1 Composición química

En la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis químico de los materiales volcánicos y del cemento portland sin adición. Se puede observar que la suma de los compuestos de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 para el MVT y MVP supera el 70% que establece la norma ASTM C618-12 para puzolanas naturales; cabe mencionar que esta no especifica la estructura, ni la morfología que deben de tener estos compuestos (Çavdar & Yetgin, 2007). El MVP presenta un carácter ácido ya que su contenido de SiO_2 es superior al 65%, y el MVT presenta un carácter intermedio ya que su contenido de SiO_2 se encuentra entre 55% y 65%. De acuerdo a lo anterior ambos materiales pueden llegar a tener gran afinidad por la cal en presencia de agua a temperatura ambiente (Valdez et al., 2004). Sin embargo se debe tener en cuenta otros factores para garantizar su reactividad, tales como la granulometría y la composición mineralógica de los materiales. En cuanto al porcentaje de pérdida por ignición, ambos materiales (8,35% para el MVP y 0,4% para el MVT) se encuentran dentro del límite establecido para puzolanas naturales en la misma norma ($\approx 10\%$). La diferencia entre los valores se debe fundamentalmente a que la pérdida por ignición del MVP incluye el azufre elemental y otros elementos volátiles.

3.2 Chemical and mineralogical characterization

3.2.1 Chemical composition

Table 2 shows the chemical analysis of volcanic materials and non-added Portland cement. The analysis shows that the addition of composites SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 for TVM and PVM exceeds the 70% established by the ASTM C618-12 regulation for natural origin pozzolans. It is worthwhile mentioning that this regulation does not specify the structure nor the morphology these composites should have (Çavdar & Yetgin, 2007). The PVM is of acid nature, since its SiO_2 content is higher than 65% and, the TVM is of an intermediate nature, since its SiO_2 content ranges from 55% to 65%. Consequently, both materials are able to achieve great similarity due to water lime content in water at room temperature (Valdez et al., 2004). However, other factors shall be taken into consideration so as to guarantee their reactivity, such as the materials' grain size and mineralogical composition. As far as the fire-loss in both materials is concerned (8.35% for PVM and 0.4% for TVM), it is understood they are within the limit established by the same regulation for natural pozzolans ($\approx 10\%$). Differences between these two values are basically produced because PVM fire-loss comprises elemental sulfur and other volatile elements

Tabla 2. Composición química de los materiales volcánicos por medio de la técnica de FRX
Table 2. Chemical composition of volcanic materials by means of XRF technique

	SiO_2	S	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	Ba	CaO	Na_2O	MgO	P_2O_5	K_2O	Zr	Cr	Cu	Sr	Pérdida por Ignición
MVT/TVM	64,36	0,00	4,92	0,54	15,9	0,08	4,71	5,38	1,80	0,17	1,49	0,01	0,00	0,00	0,09	0,40
MVP/PVM	87,45	0,04	1,89	1,16	0,23	0,13	0,07	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	8,35
Cemento Portland/Portland Cement	21,70	1,02	4,39	0,31	5,44	0,00	63,99	0,31	1,52	0,18	0,30	0,14	0,00	0,00	0,14	0,60



3.2.2 Composición mineralógica

En la Figura 4A se presentan microfotografías de las secciones delgadas del MVP, las cuales evidencian que este material está principalmente constituido por una fase de vidrio volcánico amorfo y ocasionales cristales opacos dispersos en la matriz vítrea. En cuanto las microfotografías de las secciones delgadas del MVT (Figura 4B) evidencian que este material está compuesto de fenocristales dispersos de plagioclasas tabular y cuarzo subhedral de menor tamaño flotantes en una matriz hipocristalina de vidrio amorfo en la cual aparecen cristales muy finos de plagioclasas dispersos y sin orientación preferencial. Estos resultados corroboran el análisis realizado en la aptitud de molienda de los materiales volcánicos, ya que se confirma que el MVT es predominantemente cristalino, lo que justifica que este material disminuyera en menor medida su tamaño de partícula con el tiempo de molienda comparado con el MVP que según las petrografías tiene una matriz vítrea.

3.2.2 Mineralogical composition

Figure 4A shows the micro-images obtained from thin sections of PVM, which evidence that this material is mainly composed of amorphous volcanic vitreous phase and some opaque crystals dispersed on the vitreous matrix. Regarding the micro-images obtained from the thin sections of TVM (Figure 4B), they evidence that this material is composed of dispersed phenocrysts of tubular plagioclases and subhedral quartz of small size, floating on a hypo-crystalline amorphous vitreous matrix, where small plagioclase crystals are dispersed showing no preferred orientation. These results support the analysis developed on volcanic materials grinding ability, as they confirm that TVM is mainly crystalline, which justifies that this material decreased its particle size along grinding period compared with PVM that has a vitreous matrix in accordance with the petrography analysis.

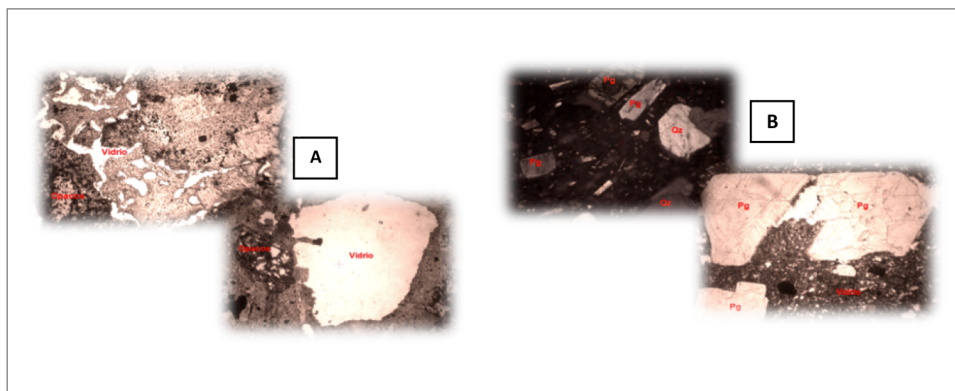


Figura 4. Secciones delgadas de los materiales volcánicos. A. Puracé y B. Tolima
Figure 4. Thin sections of volcanic materials. A. Puracé and B. Tolima

Los resultados del ensayo cualitativo de DRX de los materiales volcánicos se presentan en la Figura 5. El patrón de difracción del MVT, corrobora los resultados de la petrografía ya que demuestra que es un material predominantemente cristalino, compuesto principalmente por Albite con un pico de gran intensidad en $2\theta \approx 28,059$, y picos de menor intensidad que corresponden a Anortita y Andesina, minerales conocidos como plagioclasas, además de presentar minerales accesorios como Zeolita, Cuarzo, Cordierita y Diopside. Por otra parte, el patrón de difracción del MVP demostró un pico de mayor intensidad correspondiente a la Cristobalita Alfa con un ángulo de difracción $21,9361^\circ$, fase que cristaliza a altas temperaturas y más rápido que el cuarzo (Prado et al., 2007). También se pueden observar otros picos de menor intensidad correspondientes a Albite, Zeolita y Azufre S8, la presencia de este último material se debe a que el MVP proviene de una región con alta circulación de fluidos hidrotermales ricos en azufre.

Figure 5. The TVM diffraction pattern supports the petrography analysis results demonstrating this is predominantly a crystalline material, mainly composed of Albite with max peak intensity $2\theta \approx 28,059$ and lower intensity peaks corresponding to Anorthite and Andesine, which are plagioclase minerals. Furthermore, it also has minerals such as Zeolite, Quartz, Cordierite and Diopside. On the other hand, the PVM diffraction pattern showed a higher intensity peak corresponding to Alpha Cristobalite with a diffraction angle equal to 21.9361° ; this phase crystallizes at high temperatures and faster than quartz (Prado et al., 2007). Some lower peaks can be observed corresponding to Albite, Zeolite and Sulfur S8. The presence of the latter material is explained by the PVM origin, which comes from a hydrothermal flow circulation area rich in sulfur

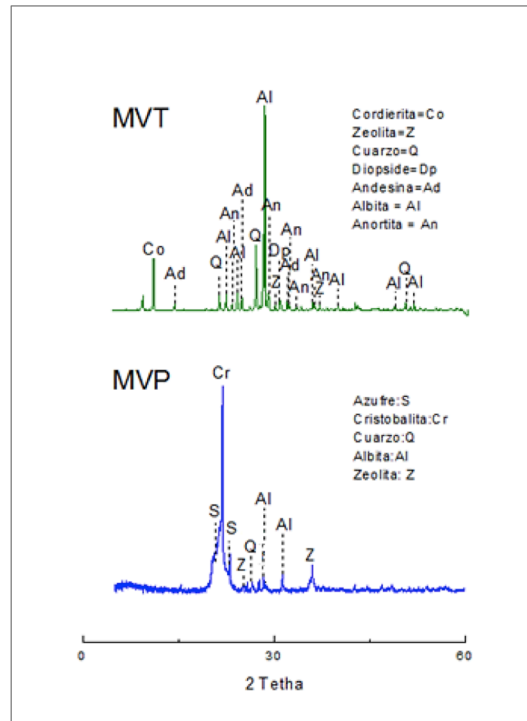


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de los materiales volcánicos del Puracé y Tolima
Figure 5. X-ray diffraction patterns of Puracé and Tolima volcanic materials

En la Tabla 3 se presenta las densidades reales de los materiales volcánicos, estos demuestran que el MVT tiene una densidad menor que el MVP, este comportamiento se debe principalmente a los minerales por los que esta compuesto cada material. Como se demostró en el análisis mineralógico el MVT está compuesto por plagioclasas y este grupo de minerales por lo general presenta gran porosidad, por lo que son poco densas. La densidad de la albita es de 2,65 g/cm³ y de la anortita de 2,76 g/cm³ (Delgado, 2006).

Table 3 shows the actual densities of volcanic materials. They demonstrate that TVM has a lower density than PVM; this behavior is mainly explained by the minerals available in each material. As shown in the TVM mineralogical analysis, this material is composed by plagioclases, which is a group that generally shows high porosity thus having low density. Albite density is 2.65 g/cm³ and Anortite 2.76 g/cm³ (Delgado, 2006).

Tabla 3. Densidades reales de los Materiales Volcánicos de Puracé y Tolima
Table 3. Actual densities of Puracé and Tolima Volcanic Materials

	MVT	MVP
Densidad Real (g/cm ³)	2,09	2,18

Los resultados obtenidos por análisis petrográfico indican que el MVT es producto de erupciones volcánicas no explosivas, lo que produce generalmente un enfriamiento lento que da como resultado una estructura predominantemente cristalina, factor que puede afectar la reactividad de este material hacia la cal (Siddique, 2008), comparadas con las puzolanas naturales producidas por erupciones volcánicas explosivas como tal parece ser el caso del MVP, del cual el análisis petrográfico demostró que presenta una matriz vítrea con pequeños cristales ocasionales. No obstante, algunos autores como Çavdar & Yetgin (2007) exponen que los minerales cristalinos y los semicristalinos como el cuarzo y la cristobalita también pueden llegar a contribuir en la actividad puzolánica.

The results obtained for mineralogical composition indicate that TVM is produced by non-explosive volcanic eruptions gradually getting cold resulting into a predominantly crystalline structure. This factor may affect the reactivity of this material towards the lime stone (Siddique, 2008) when compared to natural pozzolans produced by volcanic eruptions, as the case of PVM, which petrographic analysis showed it has a vitreous matrix with some small crystals. However, some researchers such as Çavdar & Yetgin (2007) state that crystalline minerals or semi-crystalline minerals, such as quartz and cristobalite, might collaborate in the pozzolanic activity.



Esto es corroborado por Valdez et al. (2004) quienes afirmaron que las fases cristalinas, que se encuentran parcialmente desordenadas o se encuentran en un estado metaestable, presentan algo de actividad puzolánica, como es el caso de la cristobalita, sin embargo, su reactividad depende adicionalmente de la cantidad de iones en disolución que se encuentran en su red atómica, ya que estos iones generan estabilidad estructural del material.

3.3 Análisis térmico

En la Figura 6, se presentan los resultados del análisis termo-gravimétrico realizado al MVP y al MVT en presencia de una atmósfera de oxígeno. En la Figura 6 a) correspondiente al MVP la curva TG (perdida de peso con respecto a la temperatura) evidencia una gran pérdida de peso (8.89%w) en un rango de temperatura de 25 a 1000°C, en este rango ocurren dos cambios de pendiente. En la primera pendiente que muestra la curva (entre 25-150 °C con pérdida de peso de 0.84%w) ocurren dos procesos que pueden ser observados con mas claridad en la curva DTA (diferencia de temperatura), esta muestra que entre 68 y 112 °C se presentan dos picos de índole endotérmica, los cuales pertenecen a la reacción de deshidratación del material y a la transformación de fase del azufre presente en el MVP pasando de rómbico a monoclinico (αS_8 - βS_8). Según la literatura el azufre rómbico es la forma más estable a baja temperatura y se transforma en azufre monoclinico a una temperatura cercana a los 95.5°C. La transformación rómbico \leftrightarrow monoclinico consiste, en un cambio de estructura cristalina sin modificación en la constitución molecular (Ríos, 1984). En el segundo cambio de pendiente que muestra la curva TG entre 150 y 420 °C ocurre la mayor pérdida de peso (7.12%w) y corresponde según la curva DTA a una reacción exotérmica con un máximo de temperatura de 242.6 °C, debido a un proceso de combustión que oxida el azufre produciendo dióxido de azufre (SO_2) y trióxido de azufre (SO_3).

En la Figura 6 b) correspondiente al MVT, se puede observar una pequeña pendiente en la curva TG en un rango de temperatura de 25 a 300 °C, lo cual se atribuye principalmente a la deshidratación del MVT (pérdida de peso aproximada de 0.70%w). En general este material no sufre grandes transformaciones con el incremento de temperatura comparado con el MVP debido a que no presenta en su composición química elementos que sufran transformación (volátiles).

Above is supported by Valdez et al. (2004), who stated that crystalline phases, partially disorganized or under a metastability condition, show some kind of pozzolanic activity, such is the case of cristobalite. However, cristobalite reactivity depends on dissolving ions contained in its atoms structure, because such ions create a structural stability for the material.

3.3 Thermal Analysis

Figure 6 presents the thermal gravimetric analysis results, developed on the PVM and TVM, in the presence of oxygen. Figure 6 a) corresponds to MPV, where the curve TG (weight loss in regards to temperature) shows a huge weight loss (8.89%w) within a temperature range from 25 to 1000°C, where two slope changes take place. In the first slope shown by the curve (range 25-150 °C with weight loss of 0.84%w) two processes take place, which can be clearly observed in the DSC curve (temperature difference). Such curve shows that from 70 to 112°C, peaks of endothermic nature take place, which correspond to the material dehydration reaction and the transformation phase of sulfur contained by PVM, which turns from rhombic into monoclinic form (αS_8 - βS_8). According to literature the rhombic sulfur is the steadiest condition at low temperature and it is transformed into monoclinic sulfur at a temperature close to 95.5°C. The transformation rhombic \leftrightarrow monoclinic form consists in the change of the crystalline structure without modifying the molecular structure (Ríos, 1984). In the second slope change shown by TGA curve between 150 and 420 °C the greatest weight loss takes place (7.12%w) and in accordance with DSC curve (fuchsia line) it corresponds to an exothermal reaction, at a maximum temperature of 242.6 °C, due to a combustion process that oxidizes sulfur, thus producing sulfur dioxide (SO_2) and sulfur trioxide (SO_3).

Figure 6 b) corresponding to TMV we observe a small TGA curve slope within a temperature range from 25 to 300°C, which is mainly attributed to TVM's dehydration (approximated weight loss 0.70%w). Normally, this material does not undergo huge transformations when faced to temperature increases, in comparison to PVM, since its chemical composition does not include elements to be affected by volatile transformations.



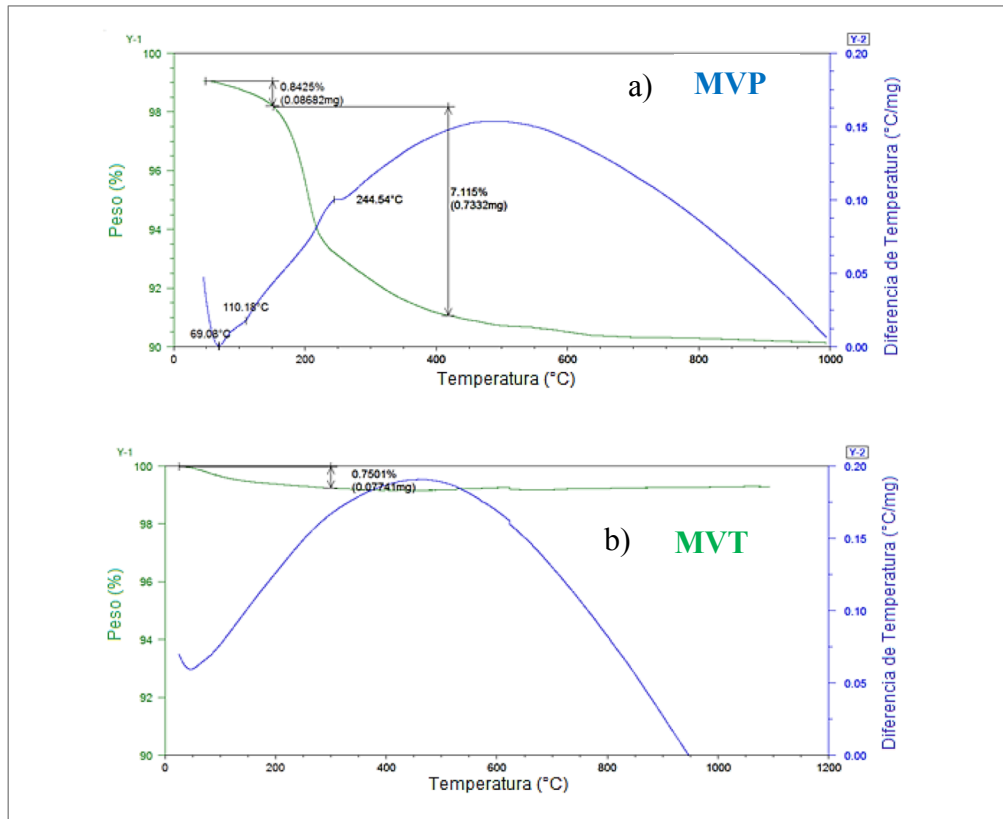


Figura 6. Resultados del análisis térmico diferencial. a) Material volcánico Puracé (MVP); b) Material volcánico del Tolima
Figure 6. Results from differential thermal analysis a) Puracé's volcanic material; b) Tolima's volcanic material

3.4 Valoración de la Actividad Pozzolánica

3.4.1 Método Químico-Frattini

El método químico de Frattini representa la cantidad máxima de hidróxido de calcio con la que una puzolana se puede combinar, esta reacción depende de diferentes factores como la naturaleza y proporción de las fases activas del material puzolánico y su superficie específica, así como también de la relación cal-puzolana y la temperatura de reacción. Las muestras que se encuentren por debajo de la curva de saturación presentarán mayor capacidad de reaccionar con el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, este método no indica que tan adecuado sea el material para desarrollar resistencias mecánicas, bajar el calor de hidratación, entre otras características que puede desarrollar un material puzolánico (Guzmán, Gutiérrez, Amigó, Mejía de Delvasto, 2011). En los resultados obtenidos de los MVT y MVP sometidos a diferentes procesos de molienda (Figura 7), se puede observar que en general el MVP presenta mayor capacidad de generar reacciones puzolánicas, ya que a una edad de 28 días se ubica por debajo de la curva de saturación independiente del tipo de proceso de molienda al que fue sometido. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor cantidad de fase amorfa que presenta el MVP respecto al MVT.

3.4 Pozzolanic Activity Assessment

3.4.1 Frattini's Chemical Method

Frattini's chemical method represents the maximum calcium hydroxide amount allowed by a pozzolan combination. This reaction depends on different factors, such as the nature and ratio of pozzolanic material active phases and its specific surface, as well as the lime-pozzolan ratio and the reaction temperature. Samples located under the saturation curve are likely to react with calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. However, this method does not indicate the material ability to develop mechanical resistances, or to decrease hydration heat, among other characteristics to be developed by a pozzolanic material (Guzmán, Gutiérrez, Amigó, Mejía de Gutiérrez, & Delvasto, 2011). From results obtained by TVM and PVM, subjected to different grinding processes (Figure 7); it can be generally observed that PVM has a greater ability to generate pozzolanic reactions. Since at 28 days, it is located under the saturation curve independently on the grinding process it was subjected to. Such behavior can be attributed to the higher amount of amorphous phase contained by PVM compared to the TVM.



Por otra parte, se puede observar en el mismo gráfico (Figura 7) que el proceso de molienda que involucra mayor energía (Bolas 2h + Atrición) no tiene efecto significativo sobre la reactividad de los materiales volcánicos, comportamiento contrario a lo esperado, ya que por el método de alta energía se esperaba mayor superficie específica en consecuencia mayor reactividad de los materiales, lo que puede ser atribuido al aglomeramiento de las partículas de menor tamaño sobre las más grandes (observado en las microfotografías SEM) afectando la reactividad de ambos materiales.

On the other hand, in the same graph (Figure 7) it can be observed that the grinding process involving higher energy consumption (Balls 2hrs + Attrition) does not have a significant effect on the volcanic materials reactivity. Such behavior is contrary to the one expected, since the method involving high energy consumption was expected to deliver higher specific surface and, consequently, higher materials reactivity. This behavior may be attributed to the agglomeration of small size particles over the big size particles (observed on the SEM micro-images), thus affecting the reactivity on both materials.

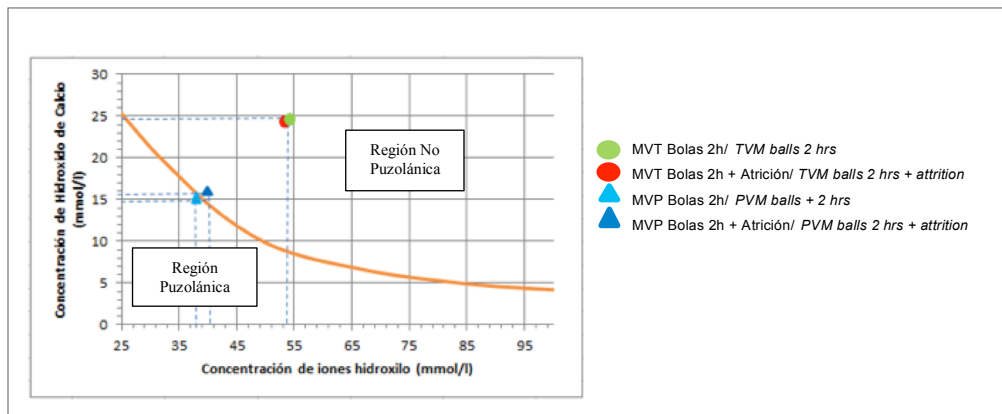


Figura 7. Curva de saturación del método Frattini para los materiales volcánicos sometidos a diferentes procesos de molienda a 28 días de ensayo
Figure 7. Saturation curve in Frattini's method for volcanic materials subjected to different grinding processes, at 28 days

3.4.2 Método Mecánico

En la Figura 8 se presentan los resultados de IAP a 28 días de curado de morteros adicionados con 20% de los materiales volcánicos sometidos a los dos procesos de molienda. Estos resultados fueron analizados por medio del programa MINITAB 16, debido a que la validación de supuestos del diseño fue precisa. Este análisis permitió inferir que no existe interacción entre los factores (tipo de material volcánico y el proceso de molienda) a un nivel de significancia de 20%, por esta razón se debe examinar el efecto de los factores sobre el IAP de manera independiente. La Figura 8 evidencia que para el proceso de molienda Bolas 2h, tanto el MVT como el MVP superaron el límite establecido por la norma ASTM C618 (IAP >75% para considerar algún material como una adición puzolánica), por lo tanto, si solo se tiene en cuenta este límite, ambos materiales podrían ser considerados como puzolanas naturales desde el punto de vista mecánico a un nivel de significancia de 30,9%. Sin embargo, el IAP se ve claramente afectado por el proceso de molienda Bolas 2h+Atrición a un nivel de significancia de 2,1%, ya que disminuyó en aproximadamente 30% para el MVT y 15% para el MVP, por lo que con este proceso ambos materiales no alcanzaron el IAP establecido. Este comportamiento puede ser atribuido a la aglomeración de grandes cantidades de partículas de menor tamaño sobre las de mayor tamaño, fenómeno que fue observado en las microfotografías MEB para ambos materiales, afectando tanto la reactividad del material como el acomodamiento y distribución de las partículas en la matriz cementicia. Este análisis permite inferir que el proceso de molienda que resultó más efectivo para ambos materiales fue el proceso de molienda Bolas 2h.

3.4.2 Mechanical Method

Figure 8 shows pozzolanic activity indexes, at 28 curing days, for mortars with 20% addition of two volcanic materials subjected to different grinding processes. These results were analyzed by the software MINITAB 16, as the validation of the design assumptions was accurate. This analysis enabled us to deduce that there is no interaction between factors (volcanic material type and grinding process) with an importance level of 20%; for this reason the effect of factors on the API shall be examined independently. Figure 8 shows that for the grinding process Balls 2 h, both materials, TVM and PVM, exceeded the limit established by the regulation ASTM C618 (API >75% to consider a material as pozzolanic addition). Therefore, if we only consider this limit, then both materials will be considered as natural pozzolans from a mechanical point of view, with an importance level of 30.9%. However, API is clearly affected by the grinding process Balls 2h + Attrition, with an importance level of 2.1%, since it decreased in 30% app for the TVM and in 15% for the PVM. Consequently, both materials did not reach the established API. This behavior may be attributed to the agglomeration of great amount of small size particles over the big size particles. This phenomenon was observed by SEM micro-images from both materials, thus affecting the material reactivity, as well as particles dispersion and distribution in the cementitious matrix. Therefore, it is concluded that the most effective grinding process is Balls 2h.



Por otra parte, es necesario complementar y comparar los dos métodos utilizados para evaluar la reactividad de los materiales volcánicos con el fin de llegar a un análisis concluyente del comportamiento de ambos materiales utilizando únicamente el proceso de molienda Bolas 2h. Para esto se debe tener en cuenta que el método mecánico demostró que el MVT presentó un IAP mayor que el MVP. Sin embargo los resultados obtenidos por el método químico (Frattini) demostraron que el MVT se ubicó en la zona no reactiva (no puzolánica), mientras que el MVP se ubicó en la zona reactiva (puzolánica). Esta diferencia entre los dos métodos de evaluación de puzolanicidad permite inferir que el MVT podría estar actuando como una adición inerte, que a pesar de no poseer actividad puzolánica y de no reaccionar químicamente con los productos de hidratación de cemento, podría estar funcionando como un catalizador del proceso de hidratación, ya que sus partículas servirían como centros de nucleación para el crecimiento de los productos de hidratación, contribuyendo así al desarrollo de las propiedades mecánicas de los materiales cementicios a los que son incorporados. Poppe & Schutter (2005) evaluó el efecto que tienen una adición inerte y demostró que las reacciones de hidratación del cemento portland fueron claramente influenciados por la incorporación de dicha adición, basados en los resultados de calorimetría que evidenciaron aumentos en los periodos de inducción, aparición de nuevos y pronunciados picos de hidratación. Otra explicación a la diferencia entre las resistencias mecánicas de los morteros adicionados con MVT y MVP, podría estar relacionado con las relaciones agua/cementante que fueron utilizadas, las cuales fueron seleccionadas de acuerdo a los requerimientos de agua de cada material volcánico, en el caso del MVT fue de 0,5 y para el MVP fue de 0,55. El aumento de la cantidad de agua pudo incrementar la porosidad del material y a su vez pudo afectar el desempeño mecánico del mortero adicionado con el MVP.

On the other hand, it is necessary to complement and compare the two methods to evaluate the reactivity of both materials, in order to reach a concluding analysis for both materials behavior, by only employing the grinding process balls 2 h. We shall take into account that the mechanical method demonstrated that TVM showed an API higher than PVM. However, the results obtained by the chemical method (Frattini) demonstrated that TVM is located in the non-reactive area (non-pozzolanic), while PVM is located in the reactive zone (pozzolanic). Such difference between the two evaluation methods for puzzolanic ability enables us to deduce that TVM might be acting as an inert addition, that in spite of not having pozzolanic activity and not chemically reacting with cement hydration products, it could be working as a catalyzer in the hydration process. TVM particles would serve as a nucleation center for the growth of hydration products, thus contributing to develop mechanical properties on cementitious materials. Poppe & Schutter (2005) evaluated the effect an inert addition has and demonstrated that Portland cement hydration reactions were clearly influenced by the incorporation of such addition, based on calorimetric results that showed increases of induction periods and new and pronounced hydration peaks. Other explanation for the differences of mechanical strengths on mortars with additions of TVM and PVM could be related to the water/cement ratios employed, which were selected in accordance with water requirements of each volcanic material. In the case of TVM the ratio was 0.5 and 0.55 for PVM. The rise of water amount could have increased material porosity and also could have affected the mechanical performance of mortar with PVM addition

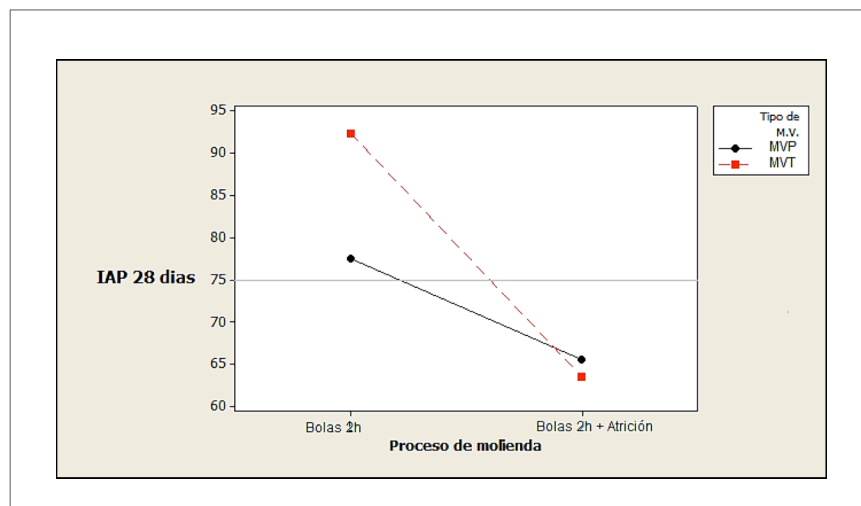


Figura 8. Gráfico de interacción de efectos principales (diseño de experimentos)
Figure 8. Main interaction effects graph (Experiments Design)



3.5 Estudio calorimétrico de pastas de cemento adicionadas con 20% de los materiales volcánicos

En la Figura 9 se presentan las curvas calorimétricas de las pastas de cemento patrón y las adicionadas con MVT y MVP sometidos a los diferentes procesos de molienda. El tiempo de ensayo establecido fue de 24 horas por lo que este análisis es un indicativo de lo que ocurre en las primeras horas de reacción. La curva de calorimetría de la muestra Patrón evidencia en la primera etapa a 15 minutos, un primer pico de gran liberación de calor debido a la hidrólisis inicial y a la reacción con agua de la fase del cemento C_3A a partir de la cual, se produce la precipitación de los primeros productos de hidratación (CH, Etringita-Aft y CSH). La hidrólisis continúa disminuyendo hasta evidenciarse el primer mínimo de la curva a los 30 minutos, atribuido a que los productos de hidratación forman una capa sobre los granos de cementante sin hidratar y se retarda la evolución de su hidratación en este caso por 2 horas aproximadamente (período durmiente). Al final de este período se produce la ruptura de la capa de los primeros productos de hidratación permitiendo que continúe el proceso. Al final de las 2 horas inicia la etapa de aceleración, durante la cual se registra el segundo máximo a 8 horas de reacción donde empiezan a cristalizar mas productos que llenan progresivamente los espacios entre los granos de cemento y se crean puntos de contacto que causan la rigidización de la pasta, lo cual marca el inicio del fraguado de la pasta. A partir de este periodo, las reacciones vuelven a desaccelerarse produciendo el segundo mínimo y posteriormente, se vuelve a aumentar la velocidad produciendo el tercer máximo a 12 horas de reacción, donde se produce la superposición entre el periodo de formación del gel CSH y periodo de transformación de la fase Aft a AFm. Con el aumento en el tiempo hay mayor cantidad de productos de hidratación y se aumentan los puntos de contacto que finalmente restringen la movilidad de la pasta y se alcanza el fraguado final y comienza el período de endurecimiento donde la pasta empieza a ganar resistencia y las reacciones se desacceleran (ASTM C1679).

Dado que los materiales volcánicos fueron incorporados en el mismo porcentaje de remplazo del cemento (20%), se puede comprobar el efecto de cada tipo de material sobre las reacciones de hidratación del cemento portland de referencia. Por tanto, al analizar la primera parte de la curva, donde se presenta el primer pico de liberación de calor (hidratación del C_3A presente en el cemento), se observa que las muestras de MVT (independientemente del proceso de molienda) registraron una disminución en la velocidad de evolución de calor de hidratación, lo cual era de esperarse debido a la reducción de la cantidad de C_3A a causa del remplazo en peso del cemento por los materiales volcánicos. Mientras que la adición del MVP generó una mayor velocidad de evolución de calor contrario a lo esperado; comportamiento que podría ser atribuido a que el MVP proviene de una región con alta circulación de fluidos hidrotermales ricos en azufre, por lo que posiblemente podría estar contaminado con algunas trazas de ácido sulfúrico que al entrar en contacto con el agua de la mezcla produce gran liberación de calor. Otra explicación a la presencia de ácido sulfúrico en el MVP podría deberse según Hossain & Lachemi (2007) a que las erupciones volcánicas incluyen además de cenizas volcánicas, vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2), ácido clorhídrico (HCL), entre otros,

3.5 Calorimetric study for pastes with 20% addition of volcanic material

Figure 9 presents calorimetric curves for the pattern cement paste and the ones having TVM and PVM additions and subjected to different grinding processes. The test period was established in 24 hours; therefore, this analysis shows the effect during the first reaction hours. The calorimetric curve in the pattern specimen shows the first stage at 15 minutes, where there is a great heat release, caused by the initial hydrolysis and the reaction of cement phase C_3A with water. As from this phase the precipitation of first hydration products take place (CH, ettringite and CSH). Hydrolysis continues decreasing without stopping until showing the first minimum point of the curve, at 30 minutes. This is attributed to the fact that hydration products make up a layer on the non-hydrated binder grains thus delaying their hydration evolution, in this case during two hours approximately (dormant period). By the end of this period, the layers of the first hydration products break up leading to the process progress. After completing two hours, acceleration stage takes place, where there is a second peak at 8 hours of reaction and more products start to crystallize and progressively they fill the spaces between cement grains and create contact points that harden the paste. This is the beginning of cement paste setting process. As time goes by, reactions decrease once again thus producing the second minimum and later the speed increases thus producing the third peak at 12 hours of reaction. This is where the superposition of the formation period of CSH gel and the transformation period of phase Aft to AFm takes place. By increasing time, there is a greater amount of hydration products and the contact points are also increased. They finally limit the paste mobility and final setting is achieved, thus commencing the hardening period, where the paste improves its resistance and the reactions are decelerated (ASTM C1679).

Since volcanic materials were added at the same cement replacement percentage (20%), we can prove the effect of each material on the hydration heat compared to the benchmark Portland cement. Therefore, when analyzing the first stretch of the curve where the first heat release takes place (C_3A hydration available in cement), it is observed that TVM (no matter the grinding process) registered a decreased of speed for the evolution of hydration heat. Such decrease was expected due to the reduction of C_3A amount produced by the weight replacement of cement by volcanic materials. Contrarily, the PVM addition produced a higher evolution speed. This behavior could be attributed to the origin of PVM, which is an area of hydrothermal flow circulation rich in sulfur; therefore it could be polluted with some traces of sulfuric acid that contacting the mixing water releases a great amount of heat. Other explanation for the presence of sulfuric acid in the PVM, according to Hossain & Lachemi (2007), could be that volcanic eruptions also contain water vapor, carbon dioxide (CO_2), sulfur dioxide (SO_2), hydrochloric acid (HCL) among others,



que al disolverse con el agua forman, en el caso del HCL lluvia acida y en el caso del SO_2 sería lentamente convertido en ácido sulfúrico (H_2SO_4). Por otra parte, en el periodo durmiente no se evidenciaron grandes alteraciones al incorporar los materiales volcánicos. Sin embargo, en la etapa de aceleración se puede observar que en las curvas del MVP, se genera un retraso en las reacciones de hidratación y en el tiempo de fraguado con respecto a la curva patrón, encontrando que el tiempo de fraguado aumentó alrededor de 2 horas para la muestra MVP Bolas 2h y alrededor de 4 horas para la muestra MVP Bolas 2h + atrición, corroborando lo observado en las secciones anteriores, que las reacciones son más lentas al utilizar el proceso de molienda de mayor energía. En cuanto a la curva del MVT presenta un comportamiento muy similar a la muestra patrón sin registrar cambios significativos en el tiempo de fraguado. Este comportamiento se atribuye a que el MVP actúa como una puzolana, por lo que requiere de mayor tiempo para reaccionar, mientras que el MVT generó una aceleración en las reacciones de hidratación, esto demuestra que este material no es del todo un material inerte sino que en realidad también participa de las reacciones de hidratación, actuando como sitios de nucleación heterogéneos donde se promueve el desarrollo de los productos de hidratación (Poppe & De Shutter, 2005). Estos resultados corroboran lo encontrado en el índice de actividad puzolánica, ya que al promover las reacciones de hidratación, el MVT tuvo una gran influencia sobre las propiedades mecánicas de los morteros adicionados, como se demostró anteriormente.

Finalmente, en la Tabla 5 se presenta el calor total desarrollado durante las primeras 24 horas de hidratación de las muestras. Los resultados obtenidos ponen en manifiesto que al retrasarse las reacciones de hidratación por efecto del MVP se generan curvas más extensas en el tiempo de ensayo, lo que se traduce como un mayor calor total de hidratación en comparación con el MVT. Mientras que el MVT disminuyó el calor total de hidratación en un 16,31% respecto al calor total de la muestra patrón, este comportamiento podría ser útil a la hora de seleccionar un material para la elaboración de cementos de bajo calor de hidratación con buenas resistencias mecánicas (Sánchez de Rojas & Rivera, 2010). En cuanto a los procesos de molienda no se observaron cambios significativos en el calor total de hidratación reportados por ambos procesos.

when they are dissolved with water; they form acid rain in the case of HCL. In the case of SO_2 it would be slowly turned into sulfuric acid (H_2SO_4). On the other hand, in the dormant period great changes were not observed when adding volcanic materials. However, in the acceleration stage, we observe that there is a delay in hydration reactions and setting times in PVM curves compared to the pattern curve, thus finding that setting time increased in app 2 hours for the PVM sample with Balls 2h and, approximately 4 hours for the PVM sample Balls + Attrition, proving our statements that reactions are slower when employing a grinding process that involves higher amount of energy. As far as the TVM curve is concerned, it shows a behavior quite similar to the pattern sample, without registering significant changes for setting time. This behavior is explained because PVM acts as a pozzolan; therefore, it requires longer time to react, while the TVM produced acceleration in hydration reactions. This demonstrates that this material is not completely an inert material, but it also participates in hydration reactions by acting as a heterogeneous nucleation center promoting the development of hydration products (Poppe & De Shutter, 2005). These results support our findings on the pozzolanic activity index; the TVM promoted hydration reactions and had a great influence on the mechanical properties of added mortars, as previously demonstrated.

Finally, Table 5 shows the total heat amount developed by the samples, during the first 24 hydration hours. The results obtained prove that when hydration reactions are delayed due to the PVM effect, bigger curves are generated for the time analysis, which is translated into a greater amount of total hydration heat in comparison with TVM. Meanwhile, the TVM decreased the total hydration heat in 16.31% regarding the total heat of the pattern sample. This behavior can be useful when selecting a material for the elaboration of cement with low hydration heat and adequate mechanical strength (Sánchez de Rojas & Rivera, 2010). As far as grinding processes are concerned, significant changes were not observed in regards to total hydration heat reported for both processes.



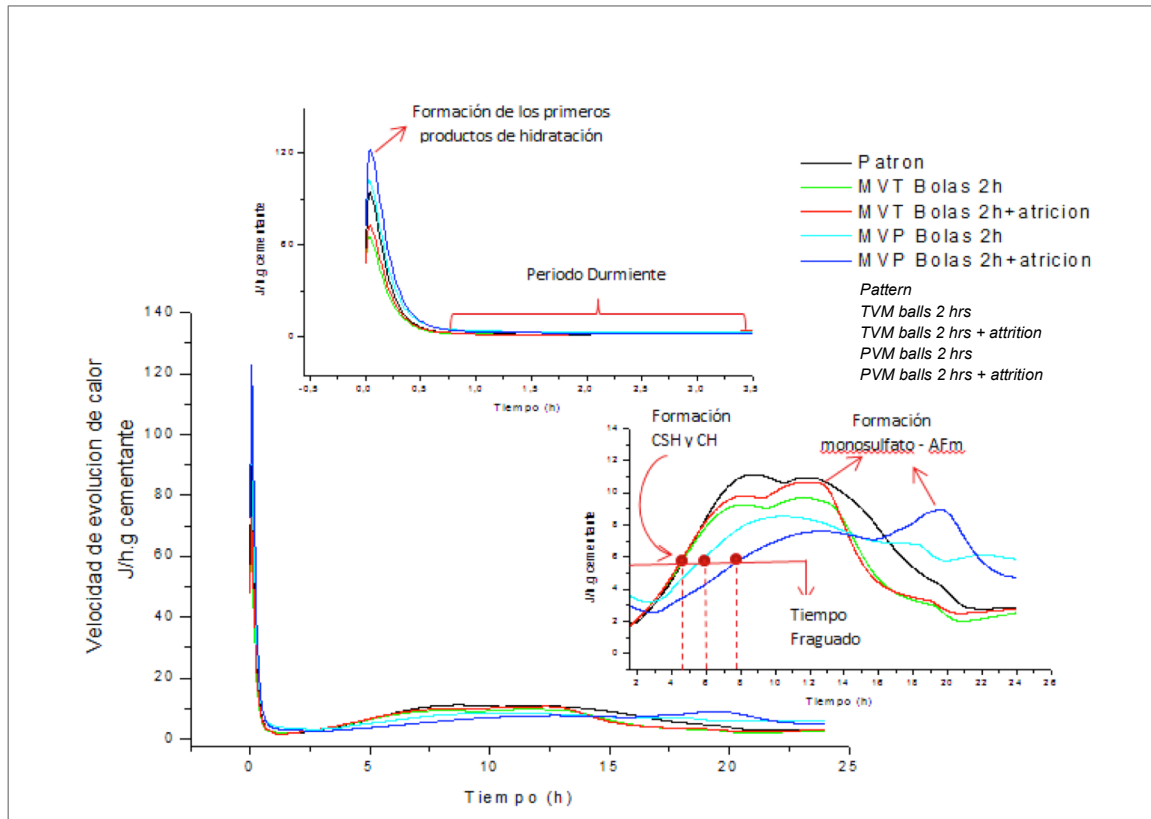


Figura 9. Curvas calorimétricas de pastas de cemento adicionadas con materiales volcánicos sometidos a diferentes procesos de molienda
Figure 9. Calorimetric curves for cement pastes with volcanic material additions, subjected to different grinding processes

Tabla 4. Calor total de hidratación liberado por las pastas de cemento adicionadas con los materiales volcánicos a 24 horas de reacción
Table 4. Total hydration heat released by cement pastes with addition of volcanic materials, at 24 hours of reaction

Material Volcánico	Calor Total de Hidratación (J/g)
Patrón	179,53
MVT Bolas 2h	145,83
MVT Bolas 2h + Atrición	154,64
MVP Bolas 2h	175,03
MVP Bolas 2h + Atrición	170,75

4. Conclusiones

Los resultados de esta investigación demostraron que el MVP presentó características físicas y químicas para ser considerado como una puzolana natural, ya que se ubicó en la zona puzolánica de la curva del ensayo Frattini y superó el IAP establecido en la norma ASTM C311. Mientras que el MVT se comportó como una adición inerte, que a pesar de no presentar reactividad (según el ensayo de Frattini), presentó el mejor desempeño mecánico con un IAP de aproximadamente 92%, atribuyéndose este comportamiento a un efecto filler producido por un mejor acomodamiento y distribución de sus partículas en la matriz cementicia.

4. Conclusions

The results from this research job demonstrated that PVM showed adequate physical and chemical characteristics to be considered as natural pozzolan, since it was located in the pozzolanic curve in Frattini's test and it exceeded the PAI established by the regulation ASTM C311. Meanwhile, the TVM acted as an inert addition, not showing reactivity (according to Frattini's test), but it had the best mechanical behavior with a PAI of approximately 92%. This behavior is attributed to the filler effect produced by the best allocation and distribution of its particles in the cementitious matrix.



Estas partículas a su vez podrían funcionar como centros de nucleación para el crecimiento de los productos de hidratación acelerando el proceso de hidratación de las pastas adicionadas con el MVT, tal como lo demostró el ensayo de calorimetría. Este último ensayo también demostró que el MVP al ser una puzolana natural tiende a retrasar el proceso de hidratación de las pastas adicionadas, evidenciándose principalmente en el tiempo de fraguado de las mismas.

En cuanto al efecto del tipo de molienda, no se observaron cambios significativos al aplicar el proceso de molienda que involucró mayor energía (Bolas 2h + atracción). Contrario a lo esperado, este proceso disminuyó el desempeño de ambos materiales volcánicos comparado con los resultados obtenidos con el proceso de molienda Bolas 2h. Este comportamiento fue atribuido a una posible aglomeración de las partículas más pequeñas sobre las de mayor tamaño, lo que posiblemente pudo enmascarar el desempeño de ambos materiales. Por esta razón, se concluyó que el proceso de molienda más adecuado para procesar ambos materiales es el de Bolas 2h, con el cual se obtuvieron los mejores resultados para ambos materiales.

Such particles may also work as nucleation centers for the development of hydration products by accelerating the hydration process of pastes with TVM additions, as demonstrated by the calorimetric test. This test also demonstrated that PVM, which is a natural pozzolan, tends to delay the hydration process for added pastes proved by their setting times.

As far as the grinding type effect on the materials reactivity is concerned, significant changes were not observed when implementing a higher energy grinding process (balls 2 hrs + attrition). On the contrary, the pozzolanic activity index decreased the performance of both volcanic materials in comparison with the results obtained from the grinding process Balls 2 h. This behavior was attributed to a potential agglomeration of small size particles over the bigger size ones, which might have hidden the performance of both materials. For this reason, it was concluded that the most adequate grinding process for both materials is Balls 2h, which achieved the best results for both materials.

5. Referencias/References

- Alp I., Deveci H., Sungun Y., Yilmaz A., Kesimal A. & Yilmaz E. (2009)**, Pozzolanic characteristics of a natural raw material for use in blended cements. Iranian Journal of Science and Technology, Transaction B, Engineering, Vol.33, No. B4, pp. 291–300.
- Calvo Pérez B., Estévez Fernández E. & Costafreda Mustelier J. L. (2005)**, Estudio de las propiedades puzolánicas de materiales de origen volcánico ubicados en la zona sureste de España. V Congreso Ibérico de Geoquímica. IX Congreso de Geoquímica de España, Vol.6 No.6, pp.10.
- Çavdar A. & Yetgin Ş. (2007)**, Availability of tuffs from northeast of turkey as natural pozzolan on cement, some chemical and mechanical relationships. Construction and Building Materials, Vol.21, No.12, pp. 2066–2071.
- Costafreda J. L., Calvo B. & Parra J. L. (2011)**, Criterios para el aprovechamiento de tobas dácíticas en la sustitución de cemento pórtland en morteros y hormigones. Interempresas - Obras Públicas, pp. 162–780.
- Delgado A. (2006)**, Valorización de rocas volcánicas como adición puzolánica para fabricar cementos. Trabajo de investigación realizado en Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"
- Guzmán A., Gutiérrez C., Amigó V., Mejía De Gutiérrez R. & Delvasto S. (2011)**, Valoración puzolánica de la hoja de la caña de azúcar. Materiales De Construcción, Vol. 302, pp. 213–225.
- Hossain K. (2005)**, Volcanic ash and pumice as cement additives: pozzolanic, alkali-silica reaction and autoclave expansion characteristics. Cement and Concrete Research, Vol.35, No.6, pp. 1141–1144.
- Hossain K. & Lachemi M. (2007)**, Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete. Cement And Concrete Research, Vol.37, No.5, pp. 759–766.
- Hossain K. & Lachemi M. (2010)**, Fresh, mechanical, and durability characteristics of self-consolidating concrete incorporating volcanic ash. Journal Of Materials In Civil Engineering, Vol.22, No.7, pp. 651–657.
- Kaid N., Cyr M., Julien S. & Khelafi H. (2009)**, Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. Construction And Building Materials, Vol. 23, No.12, pp. 3457–3467.
- Massazza F. (1993)**, Pozzolanic cements. Cement And Concrete Composites, Vol.15, No.4, pp. 185–214.
- Ozgunler M. & Ozgunler S. (2011)**, A research on karamursel region volcanic tuff as a pozzolanic additive in repair mortars used for historical buildings. Scientific Research And Essays, Vol.6, No. 3, pp. 641–647.
- Prado B., Duwig C., Hidalgo C., Gómez D., Yee H., Prat C., Esteves M. et al. (2007)**, Characterization, functioning and classification of two volcanic soil profiles under different land uses in central Mexico. Geoderma, Vol. 139, No.3–4, pp. 300–313.
- Poppe A. & De Schutter G. (2005)**, Cement hydration in the presence of high filler contents. Cement And Concrete Research, Vol. 35, No. 12, pp.2290-2299.
- Ramezani pour A., Samadian M. & Mahdikhani M. (2012)**, Engineering properties and durability of self-consolidating concretes (SCC) containing volcanic pumice ash. Civil Engineering, Vol.13, No.4, pp. 521–530.
- Ríos E. G. (1984)**, Química. Reverte.
- Rosell-Lam M., Villar-Cociña E. & Frías M. (2011)**, Study on the pozzolanic properties of a natural Cuban zeolitic rock by conductometric method: kinetic parameters. Construction And Building Materials, Vol.25, No. 2, pp. 644–650.
- Sánchez De Rojas M., Frías M. & Rivera J. (2000)**, Estudios sobre el calor de hidratación desarrollado en morteros con materiales puzolánicos: naturales y subproductos industriales. Materiales De Construcción, Vol. 50, No. 260, pp. 39–48.
- Siad H., Mesbah H. A., Kamali B., Khelafi H. & Moulli M. (2010)**, Influence of natural pozzolan on the behavior of self-compacting concrete under sulphuric and hydrochloric acid attacks, comparative study. Arabian Journal For Science And Engineering, Vol.35, No-1b, pp. 184.
- Siddique R. (2008)**, Waste materials and by-products in concrete. Springer-Verlag.
- Türkmenoğlu A. & Tankut A. (2002)**, Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements: assessment of their petrographical properties. Cement And Concrete Research, Vol.32, No.4, pp. 629–637.
- Valdez P., Das T. & Rivera R. (2004)**, Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita. Ciencia Uanl, Vol. 7, No.2. pp. 190-195.
- Vargas D., Zárate P. & Gutiérrez H. (2005)**, Actividad puzolánica de las tobas pumíticas de la zona metropolitana de Guadalajara. E-Gnosis, Vol.3. No.19, pp. 1-19.

