

Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas

Facultad de Construcciones

Departamento de Ingeniería Civil



TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Fabricación y evaluación del comportamiento de cementos de bajo carbono con clínquer de Siguaney y arcilla calcinada de Pontezuela a nivel semi-industrial.

Autor: Yaimii Martínez Gómez

Tutor: Ing. Abdel Pérez Fernández

Santa Clara

2015

Pensamiento

“El futuro pertenece a quienes creen en la belleza de sus sueños”

Eleanor Roosevelt

Dedicatoria

A mi sobrinito Xavi y a mi hermano Hubertico, para que vean en mí el resultado del
esfuerzo y la perseverancia.

A mi hermana Yaimee por ser siempre ejemplo y amiga.

A mi mamá y mi papá por cumplir todos mis sueños.

Agradecimientos

A Leng, por inculcarme el gusto por los materiales puzolánicos.

A Dayrán, por ser más que un profesor, más que un oponente, un buen amigo.

A Raúl, por su oportuna y valiosa colaboración.

A mi tutor Abdel, por su ayuda.

A todos los trabajadores del CIDC, en especial a Erick y Elías.

A mi mamá y mi papá, por confiar en mí y apoyar todas mis locuras.

A mi hermana Yaimee, por ser exactamente lo que un día quiero ser.

A mis tíos Naida y Alfredo, por llevarme de la mano en esta aventura, por los consejos y por la ayuda incondicional.

A mis primas Mari y Susi, por la dedicación que siempre me han dado.

A mis abuelos Adelfa y Roberto, por estar ahí en los momentos difíciles.

A mi familia de Encrucijada por el cariño brindado.

A Keny, por su constante apoyo y formar parte de mi familia.

A Gilbe por todo el amor, por soportar mis majaderías y por ser tan especial.

A mis suegros Luly y Gilberto, por el amor de padres que me han brindado.

A Teresita y Enrique, por tenerme siempre presente.

A mis amiguis Lalito e Ili, por ser auténticas, por permitirme contar con su amistad y hacer de estos cinco años los mejores de mi vida.

A Dino y Joty, porque a ellos debo el éxito de este trabajo.

A mis tíos postizos Elena y Jorge, por ser mi familia cuando más la necesitaba.

Al "Pepillo", por ayudarme tanto a lo largo de estos años.

A mis compañeros de aula por haber formado parte de esta experiencia.

A TODOS, MUCHAS GRACIAS

RESUMEN

La producción de Cemento Pórtland (CP) ha resultado ser uno de los responsables de la degradación del medio ambiente. Muchas han sido las estrategias que se ha trazado la industria cementera para resolver este problema, de ahí que expertos afirmen que la mejor alternativa es sustituir parte del clínquer por materiales cementicios suplementarios. En el presente trabajo se evalúa la finura, la demanda de agua y el contenido de piedra caliza en cementos producidos con una sustitución de 35 y 50% del clínquer, por proporciones de 2:1 y 1:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio. Estos cementos, con diferente composición, fueron comparados con un P-35 producido en las mismas condiciones. La fabricación de los cementos fue mediante el régimen de intermolienda para simular las condiciones de producción industrial. En una primera etapa, de cada cemento se produjeron tres mezclas a escala de laboratorio, variando su finura para analizar su influencia en las propiedades físico-mecánicas. En la segunda fase se seleccionó, de cada cemento, la mezcla que mejor compromiso mostró entre la resistencia a compresión y la demanda de agua, para ser elaborada a escala semi-industrial junto al cemento patrón P-35. Todos fueron caracterizados y aquellos que presentaron 35 y 50% de sustitución con proporción 1:1 y 2:1 brindaron mejores prestaciones, respectivamente. El cemento 50%-2:1 obtuvo mejores resultados, en cuanto a resistencia, al compararlo con el cemento SIG B-45 (Fábrica de cemento Siguaney, 2013).

ABSTRACT

Portland Cement manufacturing, has emerged as one of those responsible for the degradation of the environment. There have been many strategies that have drawn up the cement industry to solve this problem; some experts say that the best alternative is to replace part of the clinker by supplementary cementitious materials. In this paper it evaluates the fineness, water demand and content limestone cements produced with a substitution of 35 and 50% of clinker, by ratios of 2: 1 and 1: 1 of calcined clay - calcium carbonate. These cements, with different composition were compared with a P-35 produced under the same conditions. The manufacture of cement was by inter grinding regime to simulate the conditions of industrial production. In the first stage, each cement were produced three mixtures on a laboratory scale, varying in fineness to analyze their influence on the physical and mechanical properties. In the second phase, is selected, for each cement, the mixture was best compromise between the compressive strength and demand for water to be drawn to semi-industrial scale with cement pattern P-35. All were characterized and those who had 35 and 50% substitution with 1: 1 and 2: 1 gave better performance, respectively. Cement 50% -2:1 performed better in terms of strength, when compared with cement SIG B-45 (Cement Siguaney, 2013).

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. Fundamentos teóricos sobre los cementos con sustitución del clínquer por arcilla calcinada-carbonato de calcio y la influencia de la molienda en sus propiedades físico-mecánicas	7
1.1 Cemento Pórtland	7
1.1.1 Hidratación del cemento Pórtland.....	8
1.1.2 Impacto ambiental	11
1.2 Cementos mezclados.....	12
1.3 Materiales cementicios suplementarios	13
1.3.1 Puzolanas naturales	14
1.3.2 Puzolanas artificiales.....	14
1.4 Activación de las arcillas	15
1.4.1 Arcillas calcinadas. Metacaolín	16
1.4.2 Arcillas calcinadas de baja pureza	17
1.5 Adiciones hidráulicamente inactivas (filler)	17
1.5.1 Carbonato de calcio en forma de piedra caliza	18
1.6 Propiedades físico-mecánicas del cemento Pórtland	18
1.6.1 Resistencia.....	18
1.6.2 Durabilidad	21
1.6.3 Finura	22
1.7 Proceso de molienda del cemento	23
1.7.1 Mecanismo de molienda.....	24
1.7.2 Parámetros que caracterizan a los molinos que presentan cuerpos moledores.....	24
1.8 Molinos de bolas	25
1.9 Tipo de Molienda	26
1.10 Conclusiones parciales del capítulo.....	27
CAPÍTULO II. Producción de cemento a escala de laboratorio y semi-industrial..	28
2.1 Materiales y métodos.....	28
2.2 Molienda a escala de laboratorio	30

2.3	Proceso de molienda	31
2.4	Caracterización de los cementos obtenidos.....	32
2.4.1	Análisis químico.....	32
2.4.2	Ensayo para determinar la densidad	32
2.4.3	Ensayo para determinar la superficie específica según Blaine	32
2.4.4	Ensayo de la finura de molido del cemento.....	32
2.4.5	Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono.....	33
2.4.6	Resistencia a compresión de morteros	34
2.5	Molienda a escala semi-industrial	36
2.6	Caracterización de los cementos obtenidos a escala semi-industrial	38
2.7	Conclusiones parciales del capítulo	38
CAPÍTULO III. Análisis y resultados de los cementos producidos a escala de laboratorio y semi-industrial		39
3.1	Análisis de resultados de los ensayos realizados a las mezclas producidas a escala de laboratorio	39
3.1.1	Análisis de los resultados de la superficie específica (Blaine) y la finura	39
3.1.2	Análisis de los resultados de los ensayos de finura y Minicono	41
3.1.3	Análisis de los resultados de la resistencia a compresión.....	42
3.1.4	Mezclas producidos a escala semi-industrial	43
3.2	Análisis de resultados de los ensayos realizado a escala semi-industrial	47
3.2.1	Análisis de resultados del ensayo de superficie específica (Blaine)..	48
3.2.2	Análisis de resultados de los ensayos de finura, Minicono y densidad	49
3.2.3	Análisis de resultados del ensayo de resistencia a compresión.....	50
3.3	Comparación entre los resultados de la resistencia a compresión de los cementos SIG B-45 y 2	51
3.4	Conclusiones parciales del capítulo	52
CONCLUSIONES		53
RECOMENDACIONES		54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		55

ANEXOS	59
Anexo I Mediciones de los diámetros de la pastilla del Minicono	59
Anexo II Resultados del análisis químico de las mezclas producidas a escala de laboratorio.....	60
Anexo III <i>Composición química de los cementos obtenidos a escala semi-industrial</i>	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Comportamiento de la molienda si el molino de bolas es sobrecargado	26
Figura 2 Constituyentes del cemento ternario.1) Clínquer. 2) Yeso. 3) Arcilla calcinada y piedra caliza en la proporción 2:1	29
Figura3. Molinos utilizados a escala de laboratorio.....	30
Figura 4. Almacenamiento de los cementos.	33
Figura 5 Molde empleado para la elaboración de los morteros.....	34
Figura 6 Amasadora planetaria.....	35
Figura 7 1) Equipo de compactación 2) Llenado de moldes prismáticos de morteros.....	36
Figura 8 Planta de Molienda a escala semi-industrial.....	37
Figura 9 Primera cámara del molino con material acumulado	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de las materias primas.....	29
Tabla 2.Distribución del tamaño de la carga de bolas del molino KHG de 50 lt....	30
Tabla 3. Composición de los cementos que tienen sustitución del clínquer por arcilla calcinada y carbonato de calcio.....	31
Tabla 4 Distribución de las bolas del molino	37
Tabla 5 Resultados del ensayo del Blaine y la finura de los cementos a escala de laboratorio	40
Tabla 6 Resultados de los ensayos de finura, densidad y Minicono de los cementos producidos a escala de laboratorio.....	42
Tabla 7 Resultados de la resistencia a compresión de los morteros estandarizados elaborados con las mezclas producidas a escala de laboratorio	43

Tabla 8 Características de las mezclas seleccionadas	47
Tabla 9 Resultados de los ensayos de finura, Minicono y densidad superficie específica de los cementos producidos a escala semi-industrial	49
Tabla 10 Resultados de la resistencia a compresión de los cementos elaborados a escala semi-industrial.....	50

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 1 Evolución del calor de hidratación de un CP	10
Gráfica 2 Resultados del ensayo de la superficie específica de los cementos producidos a escala de laboratorio	40
Gráfica 3 Resultados de la resistencia a compresión de los cementos producidos a escala de laboratorio.....	44
Gráfica 4 Resultados del ensayo del Minicono de los cementos a escala de laboratorio	45
Gráfica 5 Resultados del ensayo de la finura.....	45
Gráfica 6 Resultado de la superficie específica	49
Gráfica 7 Resultados del ensayo de resistencia a compresión	51
Gráfica 8 Comparación de los resultados de resistencia a compresión de la mezcla 2 y el SIG B-45.....	52

INTRODUCCIÓN

La producción de CP ha resultado ser, de forma inevitable, uno de los principales responsables de la degradación del medio ambiente. Esta, repercute de manera negativa en la atmósfera y demanda grandes cantidades de energía, tanto en la combustión de las materias primas en el horno como en la molienda para reducir el clínquer hasta un fino polvo. Esta industria es la causante de aproximadamente el 8% de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, lo cual la ubica dentro de las más contaminantes a nivel mundial (Castillo, 2010).

Durante la manufactura de cemento, se calcula que del total de emisiones de MC, alrededor del 60 % es causado por la descarbonatación de las materias primas en la producción de clínquer, y el restante 40 % proviene de la quema de combustible y el consumo de energía eléctrica (Vizcaíno, 2014).

Muchas han sido las estrategias que se han trazado en la industria del cemento para resolver este problema medioambiental, dentro de las cuales podemos mencionarla modernización de las maquinarias y el empleo de combustibles menos contaminantes. La mejor alternativa es sustituir parte del clínquer por materiales cementicios suplementarios (MCS), ya que además de reducir las emisiones de CO₂, posibilita el aumento de la producción de cemento sin involucrar grandes costos de inversión y contribuye al mejoramiento de determinadas propiedades en los hormigones, tales como: menor calor de hidratación, resistencias mecánicas finales superiores, alta resistencia ante sulfatos y bajas permeabilidad y reactividad álcali-agregado.

Como MCS se han utilizado las cenizas volantes, las escorias de alto horno y las puzolanas naturales como tobas zeolíticas y cenizas volcánicas. El empleo de las cenizas volcánicas depende de su distribución geográfica, que al no ser uniforme, constituye una limitante. En Cuba, las tobas zeolíticas han constituido el MCS más empleado por las extensas reservas con que cuenta, pero su uso está compartido

con la agricultura y otras industrias como la petrolera, por lo que su disponibilidad no es tan considerable.

Por otra parte, las arcillas son el material más abundante por encontrarse distribuidas en toda la corteza terrestre. En las mismas, está presente un extenso grupo de minerales tales como: sílice (Si), alúmina (Al) y óxidos (O). Los minerales arcillosos no pueden ser empleados como puzolanas en su estado natural por la presencia de estructuras cristalinas estables que impiden la liberación de sílice y alúmina, como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Mediante procesos térmicos, las mismas son activadas y pueden emplearse como puzolanas artificiales de excelente reactividad. La activación de las arcillas requiere menos energía que la demandada por el clínquer, constituyendo una excelente adición en la producción de cementos ternarios. Sobre la base del aporte y las limitaciones de la incorporación de MCS en la formulación de cementos mezclados binarios, se han llevado a cabo investigaciones que combinan ventajas y desventajas de algunas adiciones, dando lugar a nuevas generaciones de cementos ternarios, incluso cuaternarios.

Investigaciones conjuntas entre la Facultad de Construcciones de la Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas y la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, demostraron la actividad puzolánica que se genera en arcillas procedentes de yacimientos de nuestro país con bajo contenido de caolinita al ser calcinadas a solo 700°C para producir un cemento ternario, compuesto por clínquer, arcilla calcinada y carbonato de calcio. Este último es empleado por la industria cementera de Cuba en forma de piedra caliza, el cual se añade habitualmente en proporciones de hasta un 5%, considerado como material inerte (Fernández, 2009).

El factor de reducción del clínquer es limitado porque tiende a disminuir la resistencia del hormigón sobre todo a edades tempranas, con posibilidades de provocar un incremento de la demanda de agua, aspecto que influye negativamente en la reología del cemento. Por estas causas se estableció como

máximo la sustitución hasta un 35 % de clínquer por MCS en la producción de cemento (Sabir et al., 2001).

La acción sinérgica entre la alúmina presente en las arcillas calcinadas, los carbonatos de la caliza y el hidróxido de calcio (CH) formado por la hidratación del CP, permite la formación adicional de productos de reacción como los carboaluminatos y la ettringita que, propician el incremento de los niveles de sustitución del clínquer sin comprometer el comportamiento del material.

En el año 2013 se realizó una prueba piloto donde se produjeron 137 toneladas (t) de cemento de bajo carbono, denominado SIG-B45 a escala industrial en la fábrica de cemento Siguaney, donde se sustituyó hasta un 45 % del clínquer por la combinación arcilla calcinada-carbonato de calcio, superando el porcentaje de sustitución establecido por la norma europea. Según los resultados de la resistencia a compresión el cemento resultó ser un Pz-25 por dos factores fundamentalmente: el exceso de sulfatos en el sistema y la baja finura, causada por la naturaleza multicomponente de los cementos mezclados. Los materiales más blandos – caliza y arcilla calcinada – fueron sobremolidos por el material más duro – el clínquer –, permaneciendo este último como la fracción gruesa, cuyo aporte es esencial entre uno y dos días (Vizcaíno, 2014).

Una muestra del cemento remolida en un molino de bolas a escala de laboratorio permitió controlar la finura y obtener un material más fino, apreciándose un aumento de la resistencia a compresión.

Por todo lo anteriormente planteado surge el siguiente **Problema Científico**:

¿Es posible producir un cemento ternario a escala semi-industrial en el Centro de Investigación para el Desarrollo de la Construcción (CIDC) con niveles de sustitución del clínquer del 35 y 50 % por combinaciones de 1:1 y 2:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio, capaz de mantener las principales propiedades físico-mecánicas del cemento P-35 en Cuba?

Para abordar la temática antes señalada se plantea la siguiente **Hipótesis**: Si se varía la finura de molido de un cemento ternario con sustituciones del 35 y 50 % de clínquer por combinaciones de 1:1 y 2:1 de arcilla calcinada-carbonato de

calcio, producido en laboratorio y a escala semi-industrial del CIDC con materiales de la planta Siguaney en Sancti Spíritus, se logran formulaciones adecuadas del cemento con una finura capaz de mejorar el empaquetamiento de las partículas, sin afectar la demanda de agua con relación al cemento P-35.

Para dar solución al problema anteriormente planteado se propone el siguiente objetivo general:

Objetivo General

Estudiar el proceso de molienda del cemento ternario a escala semi-industrial a partir de niveles de sustitución del clínquer del 35 y 50 % por combinaciones de 1:1 y 2:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio, capaz de cumplimentar los principales parámetros físicos y mecánicos del CP P-35.

Para dar cumplimiento al objetivo general se elaboran los siguientes objetivos específicos:

Objetivos Específicos:

- Fundamentar las propiedades y potencialidades actuales de los cementos de bajo contenido de carbono mediante la sustitución del clínquer en la mejora del perfil medio ambiental del CP.
- Evaluar efectos de la molienda del clínquer y adiciones de arcilla calcinada-carbonato de calcio en la mejora de las propiedades físico mecánicas principales del cemento ternario fabricado a escala de laboratorio.
- Estudiar la finura en las formulaciones del cemento ternario planteadas para el logro de prestaciones adecuadas en pastas y morteros a nivel semi-industrial en la planta de molienda del CIDC.
- Analizar resultados del comportamiento físico-mecánico a escala de laboratorio y semi-industrial de los cementos ternarios a partir de sustituciones del clínquer del CP.

Tareas Científicas

- Análisis crítico de la literatura científica publicada sobre la producción de cementos ternarios y sobre el empleo de arcillas calcinadas como material

cementicio suplementario, en especial, sobre el efecto de la distribución de tamaño de partícula y la molienda.

- Evaluación de la influencia de la finura en las propiedades del cemento.
- Determinación del régimen de molienda indicado para cumplir los objetivos a escala de laboratorio.
- Producción (molienda) de cemento a escala semi-industrial.
- Evaluación de la influencia de la finura en las propiedades del cemento a escala semi-industrial.
- Evaluación del contenido de caliza en la composición de estos cementos ternarios.

Organización del informe

El informe de esta investigación consta de introducción, desarrollo, conclusiones, bibliografía y anexos. El desarrollo se estructura en tres capítulos:

CAPÍTULO I

Se muestra una revisión bibliográfica de la producción de cemento con sustitución del clínquer por MCS, específicamente las adiciones a base de arcilla calcinada y/o carbonato de calcio. También se describe el proceso de molienda como factor determinante en las propiedades físico-mecánicas del cemento.

CAPÍTULO II

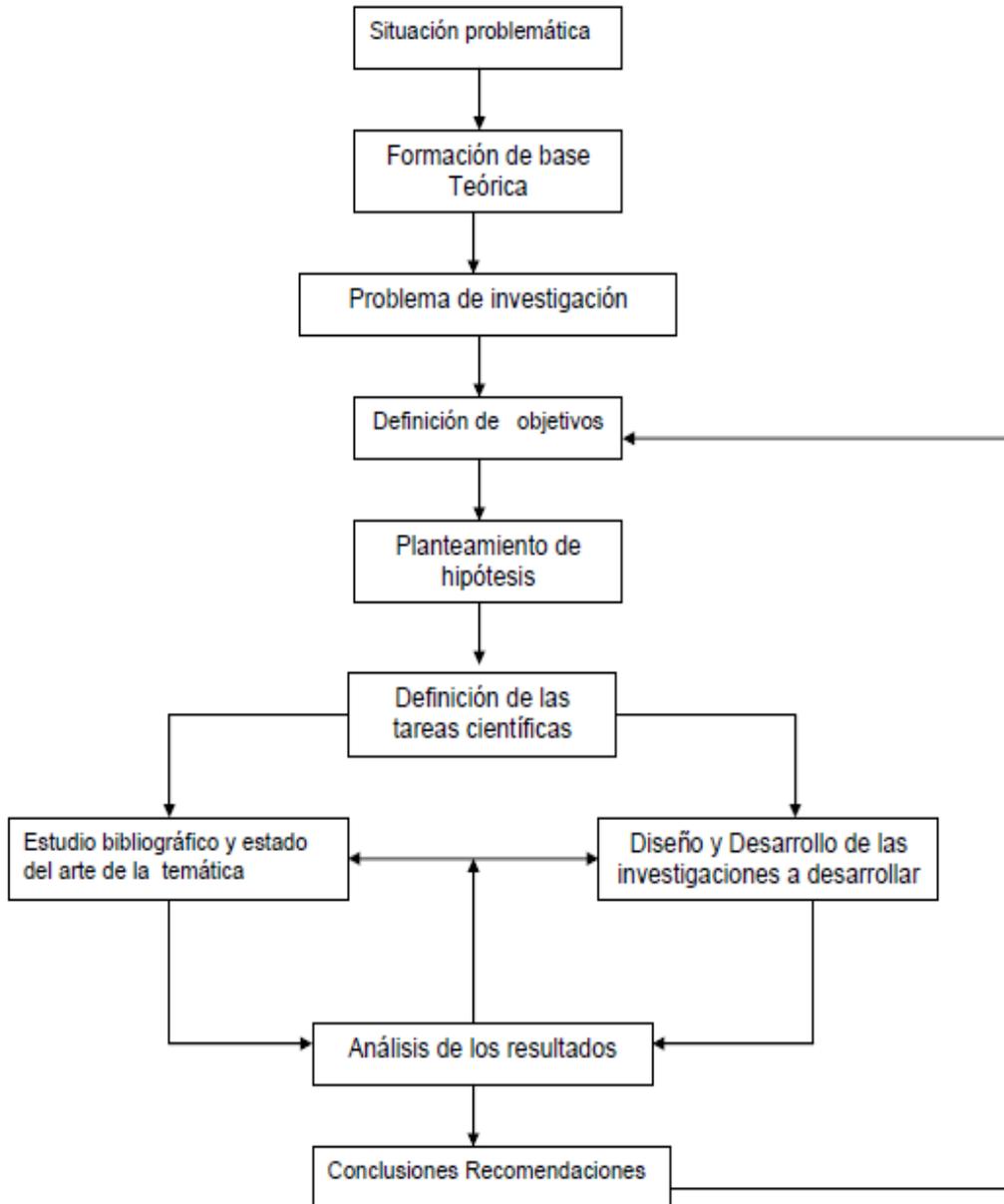
Se describe el proceso de molienda, tanto a escala de laboratorio como semi-industrial de cementos con diferentes porcentajes de sustitución del clínquer por arcilla calcinada-carbonato de calcio y se compara con el cemento patrón P-35; además de detallar los ensayos de caracterización y calidad de los cementos obtenidos.

CAPÍTULO III.

Se presenta el análisis de los resultados de los cementos producidos tanto a escala de laboratorio como semi-industrial. Además, se analiza la influencia que tiene el aumento de la caliza en las propiedades físico-mecánicas de estos

cementos ternarios, como una variante para la industria del cemento capaz de el disminuir la carga contaminante medioambiental.

Esquema metodológico



CAPÍTULO I. Fundamentos teóricos sobre los cementos con sustitución del clínquer por arcilla calcinada-carbonato de calcio y la influencia de la molienda en sus propiedades físico-mecánicas

1.1 Cemento Pórtland

El CP es una mezcla de clínquer con adición de otros materiales que tienen como objetivo modificar sus propiedades. El clínquer se elabora a partir de una fusión de materiales que aportan sus principales componentes: cal, sílice, alúmina y óxidos de hierro. De manera general está compuesto por: el silicato tricálcico (C_3S), el silicato bicálcico (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y el ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Además de estos compuestos, que resultan los principales, el clínquer posee otros en menor proporción como: el óxido de calcio libre, el óxido de magnesio, los óxidos alcalinos, el óxido de titanio, el óxido de manganeso y cloruros; algunos de los cuales pueden afectar adversamente la durabilidad de los productos elaborados con el mismo (Escalona, 2011).

Según (Carrasco, 2009), los elementos fundamentales del clínquer aportan al CP diferentes propiedades dependiendo de sus características:

- La *alita* (forma impura del C_3S) se presenta como cristales incoloros y opacos de sección prismática con contornos rectangulares o hexagonales de unos 50 μm aproximadamente. Es una fase hidráulicamente activa con una elevada velocidad de hidratación que determina la alta resistencia inicial que presenta el hormigón. La reacción del C_3S es exotérmica y la cantidad de calor liberado total está en el orden de 500 J/g.
- La fase *belita* (forma impura de C_2S) presenta cristales con mayor brillo que los del C_3S los que poseen un tamaño en el orden de 30 μm . Son de forma redondeada y estriados, presentándose frecuentemente agrupados en zonas, o de a pares o dispersos. Presenta una velocidad de reacción más

lenta liberando menor calor total (250 J/g) que el correspondiente al C_3S , por lo que confiere al cemento una alta resistencia a largo plazo.

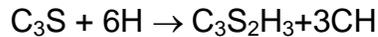
- El C_3A reacciona inmediatamente con el agua y produce el fraguado (pasaje de estado fluido a sólido de la pasta) instantáneo de la pasta con una elevada liberación de calor (850 J/g). El color del cemento se debe a esta fase, puesto que es gris oscuro con forma rectangular, prismática y amorfa. El C_3A produce una pequeña contribución en la resistencia hasta los 28 días, posteriormente, su aporte se halla incierto.
- La fase C_4AF reacciona rápidamente con el agua y produce el fraguado en pocos minutos. El calor liberado durante la hidratación es del orden de 420 J/g. Está compuesto por cristales prismáticos bien formados, con tonos pardos y de gran poder reflector, siendo capaz de reflejar los cristales de la fase de C_3A .

1.1.1 Hidratación del cemento Pórtland

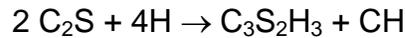
La hidratación del cemento involucra dos mecanismos diferentes: por disolución y por topoquímica. En el primero, los compuestos reactivos se disuelven y producen iones en solución, los cuales se combinan y dan lugar a la precipitación de compuestos hidratados; este proceso es predominante en las primeras edades de la hidratación. En el segundo mecanismo, las reacciones tienen lugar directamente sobre las superficies de los componentes sin que los mismos se encuentren en disolución; a este tipo de reacción se la conoce bajo el nombre de reacción en estado sólido o topoquímica y ocurre fundamentalmente en las edades más avanzadas de la hidratación (Carrasco, 2009).

La hidratación del CP ocurre mediante un gran número de reacciones simultáneas, por lo que se asume que este proceso en cada compuesto es independiente de los otros, para facilitar su comprensión.

Los silicatos de calcio al ser mezclados con agua se hidrolizan y producen un silicato de calcio hidratado y CH o portlandita proveniente del óxido de calcio liberado. Las reacciones que se producen pueden representarse aproximadamente por las ecuaciones:



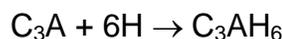
(Alita + Agua \rightarrow Silicato de calcio hidratado + Hidróxido de calcio)



(Belita + Agua \rightarrow Silicato de calcio hidratado + Hidróxido de calcio)

Los silicatos de calcio hidratados son los responsables de las resistencias mecánicas y demás propiedades deseables de la matriz cementicia, mientras que el CH formado en estas reacciones, provee una alta alcalinidad a la pasta, con un valor de pH = 12.5, garantizando una buena protección frente a la corrosión de los aceros de refuerzo embebidos en el hormigón y el aumento de la resistencia de la pasta de cemento ante el ataque por ácidos (Carrasco, 2009).

Como el C_3A presente en el clínquer reacciona inmediatamente con el agua y provoca el fraguado instantáneo, permite la formación de aluminatos hidratados en fase metaestable como el C_4AH_{19} y C_2AH_8 cuyos cristales tienen forma de platos hexagonales y con el transcurso del tiempo se transforman a una fase menos soluble y más estable de composición C_3AH_6 . Dicha reacción puede representarse mediante la siguiente ecuación:



(Aluminato tricálcico + Agua \rightarrow Aluminato tricálcico hidratado)

Para retardar la reacción de los aluminatos se adiciona yeso ($3CSH_2$). Durante la reacción entre C_3A y los iones sulfato (SO_4^{2-}) provenientes de la disolución del yeso, se produce inicialmente un sulfoaluminato de calcio pobre en iones sulfato (Mathieu, 2013). Con el transcurso del tiempo de reacción y la presencia de iones SO_4^{2-} , el sulfoaluminato se enriquece en SO_4^{2-} y precipita la ettringita ($C_3A \cdot 3CS \cdot 32H$) (Taylor, 1990). Esta reacción se muestra en la siguiente ecuación:



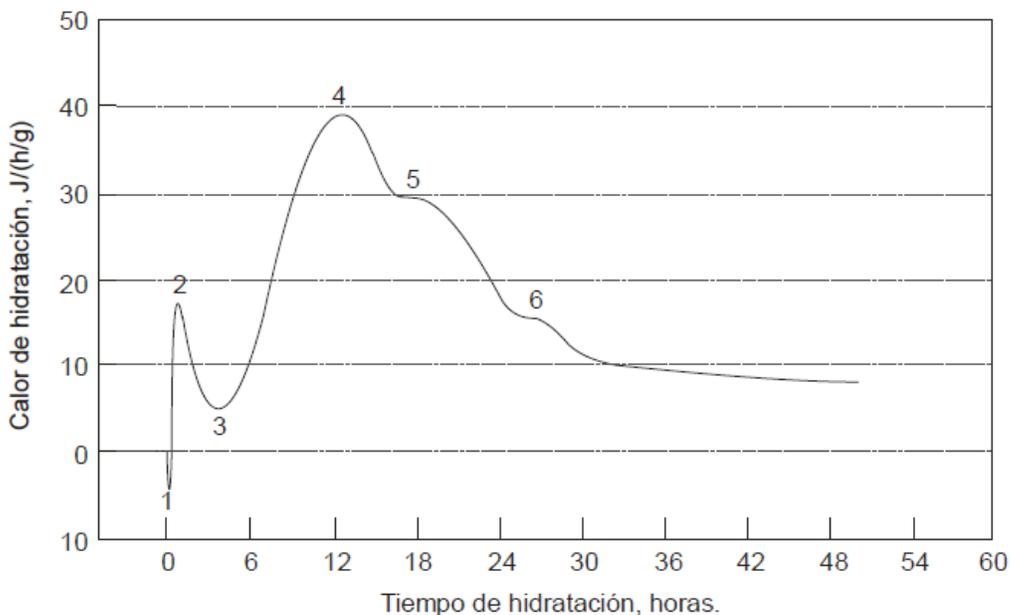
(Aluminato tricálcico + Sulfato de calcio + Agua \rightarrow Ettringita)

Esta ettringita también llamada *ettringita de amasado*, recristaliza más tarde en agujas que intervienen en la cohesión del material. Cuando el yeso se consume antes de la hidratación total del C_3A , la ettringita pierde SO_4^{2-} y se transforma en

monosulfoaluminato de calcio hidratado ($C_3A.CS.12H$) que se presenta como placas hexagonales o pseudo hexagonales. Si el contenido de C_3A y la cantidad de iones SO_4^{2-} en la solución es suficiente para la formación de la misma, cristaliza finamente permitiendo una buena plasticidad de la mezcla (Alujas, 2010).

El C_4AF aparentemente tiene la misma secuencia de hidratación que la correspondiente al C_3A , aunque las reacciones de este compuesto son más lentas y liberan menor cantidad de calor. El C_4AF no causa el fraguado instantáneo de la pasta debido a que no se hidrata lo suficientemente rápido y la presencia de yeso retarda su hidratación más drásticamente que la del C_3A .

La siguiente gráfica muestra una curva calorimétrica representando el comportamiento térmico del cemento al ser hidratado.



Leyenda:

- 1: disolución del sulfato de potasio (K_2SO_4)
- 2: etapa de reacción temprana
- 3: período durmiente
- 4: etapa de reacción media (formación del C-S-H)
- 5: formación de la ettringita ($C_6AS_3H_{32}$)
- 6: conversión de la ettringita.

Gráfica 1 Evolución del calor de hidratación de un CP

1.1.2 Impacto ambiental

La fabricación de cemento lleva asociada una huella ecológica inherente a sus procesos de manufactura. Si lo comparamos con otros materiales de construcción como el acero y la madera, el impacto ambiental que genera es menor en términos de unidad de producción, pero los volúmenes masivos en que es fabricado, hace que la industria cementera se encuentre dentro del grupo de las más contaminantes a nivel mundial (Purnell, 2013) .

La emisión de CO₂ provocada por la industria del cemento no ocurre sólo por el uso de combustibles fósiles como fuentes de energía sino también por la descarbonatación de las materias primas utilizadas en el proceso de manufactura del cemento. Sobre la base del modelo estándar de producción de cemento usado actualmente y las tecnologías disponibles, se estima que por cada tonelada de cemento producida se emite entre 0.65 – 0.90 toneladas de CO₂ (Gartner, 2004, Damtoft 2008), lo que llevado a los datos de producción anual, sitúan a la industria del cemento como responsable de la emisión de entre 5 – 8 % del CO₂ a escala global (CSI, 2012, Müller and Harnisch, 2008).

Las principales fuentes de energía empleadas en la industria del cemento son el carbón, el *fuel oil*, el gas natural, la *petroleum coke* – también conocida como petcoke –, y otros combustibles llamados “alternativos”. La cantidad de CO₂ liberado durante la calcinación depende del tipo de combustible usado, y por supuesto, de la tecnología disponible (Vizcaíno, 2014).

Por mucho tiempo la fuente energética fundamental para la producción de cemento ha estado centrada en el carbón, que por su composición, es el más contaminante de los combustibles anteriormente mencionados. La principal opción para reducir las emisiones de CO₂ es precisamente reducir el contenido de carbón de los combustibles. Una práctica de ello es el empleo de gas natural, pero los precios de este último se han elevado de manera sostenida en el mercado internacional y no son competitivos con los precios del carbón, además de ser una fuente altamente demandada por otros sectores (CSI, 2010).

La mayor oportunidad la constituye la utilización de subproductos de desecho provenientes de otras industrias como combustibles alternativos. Ellos pueden ser gaseosos (gases de refinería, gases del proceso de craqueado del petróleo, de pirólisis), líquidos (solventes libres de halógeno, aceites minerales) o sólidos (residuos de la agricultura, neumáticos, plásticos, etc.). El uso de estos combustibles es menos costoso y puede reducir las emisiones de CO₂ de 0.1 – 0.5 toneladas por tonelada de cemento, comparado con los combustibles fósiles (Hendriks, 1998). No en todos los países productores de cemento existen industrias que presenten estos residuos, por lo que la mejor alternativa, que además de reducir las emisiones de CO₂ permite el aumento de los niveles de producción a corto plazo es la fabricación de cementos mezclados.

1.2 Cementos mezclados

La incorporación de adiciones minerales durante la molienda del clínquer para obtener cementos mezclados, es una práctica que se realiza desde hace varios años por razones de índole económicas y tecnológicas.

La definición más acertada de cementos mezclados, a los que también se les conoce como cementos compuestos, es la enunciada por (Taylor, 1990), el cual los cataloga como cementos hidráulicos compuestos por CP y uno o más materiales inorgánicos que forman parte en las reacciones de hidratación, que por ello realizan una importante contribución a la formación de productos durante este proceso.

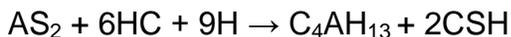
En la actualidad, el estudio e incorporación de nuevas adiciones ha devenido en el surgimiento de formulaciones más complejas como son los sistemas ternarios y los cuaternarios.

Diversas son las ventajas que ofrece la incorporación de adiciones minerales al CP como la incorporación de partículas muy finas en el hormigón, que ayudan a mejorar la laborabilidad de la mezcla e incluso a reducir la demanda de agua para una consistencia determinada. Además se mejoran la compacidad e impermeabilidad de la matriz de hormigón, lo que ayuda a aumentar la resistencia ante el ataque de sustancias químicas agresivas. Estas propiedades permiten la

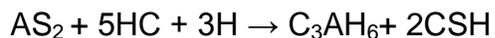
obtención de materiales con aplicaciones específicas como son los hormigones de altas resistencias, los de bajo calor de hidratación y los resistentes a las expansiones causadas por la reacción álcalis – sílice (Fernández, 2006).

1.3 Materiales cementicios suplementarios

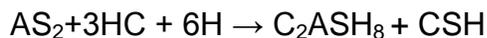
Los MCS son adiciones silicoaluminosas que se presentan en forma amorfa o pobremente cristalina, que molidas finamente, en presencia de humedad y a temperatura ambiente, reaccionan químicamente con el CH liberado durante la hidratación de los silicatos, para formar compuestos con propiedades cementantes. Cuanto mayor sea el contenido de sílice amorfa y menor la proporción de impurezas cristalinas, más reactiva resultará la adición. Este tipo de adiciones reciben también el nombre de puzolanas o materiales puzolánicos (Baronio and Binda, 1997). Estas reacciones se representan en las siguientes ecuaciones:



(Puzolana + Hidróxido de Calcio + Agua → Aluminato tetracálcico hidratado + Silicato de calcio hidratado)



(Puzolana + Hidróxido de calcio + Agua → Aluminato tricálcico hidratado + Silicato de calcio hidratado)



(Puzolana + Hidróxido de calcio + Agua → Gehlenita + Silicato de calcio hidratado)

Si bien los MCS que se adicionan presentan una alta finura y esto debería provocar una aceleración de la hidratación, el efecto de dilución inicial que sufre el cemento sumado a la tardía reacción de los materiales puzolánicos, hace que la ganancia de resistencia en las primeras edades sea menor que a edades más avanzadas.

Según (Carrasco, 2009), las características más importantes de la reacción puzolánica son:

- Es una reacción lenta, en consecuencia, la ganancia de resistencia de la pasta aumenta con el tiempo, por lo que se hace necesario extender el tiempo de curado para que la reacción prospere, siendo la resistencia a edades tempranas menor que la de los cementos ordinarios.
- Es una reacción en la cual se consume el CH, reemplazándose sus cristales grandes y orientados, por pequeños, numerosos y poco orientados de CSH (Silicato de calcio hidratado). A este efecto se lo denomina *refinamiento de grano*.
- Los productos resultantes de la reacción precipitan en los poros capilares, transformándolos en microporos discontinuos (segmentación de poros), y en consecuencia disminuye la permeabilidad del sistema.

1.3.1 Puzolanas naturales

Las puzolanas naturales tales como: vidrio volcánico inalterado, cenizas volcánicas, sílice opalina y tobas zeolíticas, constituyen una buena alternativa para ser empleadas como adiciones minerales, pero su disponibilidad es limitada dado que no tienen una distribución geográfica uniforme (Schneider, 2011).

En Cuba, las tobas zeolíticas han sido el MCS más utilizado, debido a su abundancia y procesamiento noble. Las múltiples aplicaciones de este tipo de material en otros campos e industrias compiten en contra del incremento de la producción de cementos mezclados a nivel nacional. A pesar de los buenos resultados obtenidos en trabajos investigativos en torno a la aplicación de la zeolita a la construcción, ya sea como adición al cemento o al hormigón, los niveles de sustitución del clínquer no han sobrepasado el 25% (Rosell, 2010, Madandoust et al., 2013). Existen experiencias donde se ha sustituido hasta el 30%, pero se ha logrado la reacción puzolánica adicionando a su vez hidrato de cal (Dopico, 2009).

1.3.2 Puzolanas artificiales

Las puzolanas artificiales más utilizadas son las cenizas volantes (*flyash*), la escoria de alto horno y la microsíllice (*silica fume*), pero su alta demanda y su limitada disponibilidad se han visto reflejadas en el incremento de los precios en el

mercado. Es por eso que los países subdesarrollados productores de cemento, han tenido que desarrollar otras soluciones para no verse obligados a importar los productos anteriormente mencionados. Las adiciones a base de desechos agroindustriales provenientes tanto de la producción de azúcar como de la producción de arroz han constituido una de esas alternativas ya que han demostrado tener una excelente reactividad puzolánica; pero su uso práctico se ve limitado principalmente por los costos asociados a la transportación y el procesamiento.

Es por eso que la adición de las arcillas calcinadas a la producción de cemento ha resultado ser una alternativa a tener en cuenta para países tanto industrializados como en vías de desarrollo, ya que estos materiales componen el 75% de la corteza terrestre (Al-Akhras, 2006). Los minerales arcillosos en su estado natural presentan muy baja reactividad pero su estructura cristalina puede ser alterada o destruida por medio de un tratamiento térmico a temperaturas entre 700- 850°C, dando lugar a puzolanas muy reactivas (Vizcaíno, 2014).

1.4 Activación de las arcillas

Las arcillas en su estado natural poseen una estructura cristalina muy estable y una baja solubilidad química, impidiendo la liberación de sílice y alúmina presente en su estructura lo que se traduce en baja puzolanidad. Presentan alta capacidad para la inmovilización de agua entre las capas que componen su estructura cristalina, así como para la adsorción de iones, lo que influye en la composición química de las soluciones acuosas (Muller, 2005).

La calcinación de las arcillas en una primera etapa de calentamiento facilita la extracción de las moléculas de agua adsorbida, y a medida que aumenta la temperatura elimina también el agua combinada químicamente en su estructura interna, lo que incrementa el desorden estructural y el contenido de fases activas (Danner, 2013).

El estado más reactivo ocurre cuando el material pierde completamente los grupos hidroxilos (OH); durante este proceso se forma una estructura cuasi-amorfa en un estado metaestable, permitiendo la máxima actividad puzolánica alcanzada por las arcillas calcinadas. Si la temperatura se sigue incrementando, entonces ocurre la

aglomeración de las partículas y re-cristalización en fases no activas. Los rangos de temperatura en que termina la deshidroxilación y comienza la re-cristalización están determinados por la naturaleza de la fase arcillosa (Alujas, 2010, Vizcaíno, 2014).

1.4.1 Arcillas calcinadas. Metacaolín

Las arcillas que contienen un alto grado del mineral caolinita son empleadas con éxito en la obtención industrial de puzolanas de alta reactividad a partir de su calcinación, para obtener el producto conocido como Metacaolín (MK).

La caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, se encuentra en el grupo de minerales arcillosos con la estructura más simple (solo dos láminas de filosilicatos). Contiene la mayor cantidad de grupos hidroxilos en su estructura ubicados en las capas externas, facilitando su pérdida (proceso de deshidroxilación cuando es sometida a determinada temperatura lo que propicia el desorden estructural. Este desorden es superior al que resultaría de la calcinación de otras arcillas con estructura más compleja, lo cual se traduce en mayor reactividad (Fernández and Scrivener, 2011). Adicionalmente, la caolinita, de entre los minerales arcillosos estudiados, requiere de la menor temperatura para la deshidroxilación de su estructura, la que completa aproximadamente a los 600 °C, mientras que la mayor actividad puzolánica se obtiene entre 700 – 850 °C. Ello trae asociado un menor costo energético, además de conferirle a la caolinita una ventana térmica más amplia entre el comienzo del estado metaestable y la recristalización, lo que constituye una ventaja tecnológica (Murat and Comel, 1983).

Se ha demostrado que el MK acelera la hidratación del CP disminuyendo el contenido de CH en las mezclas así como la permeabilidad, por tanto, reduce la penetración del ión cloruro en hormigones, aumentando la resistencia frente a ataque de sulfatos. Además, las mezclas fabricadas con esta adición muestran menores valores de porosidad, absorción de agua y sorptividad (Bai, 2003, Sabir et al., 2001).

El inconveniente del uso del MK se encuentra en la necesidad de disponer de arcillas puras en mineral caolín como materia prima para su producción. Además

esta arcilla es altamente demandada como materia prima, principalmente en la industria del papel y en un segundo plano por la industria de la cerámica.

1.4.2 Arcillas calcinadas de baja pureza

A pesar de que en Cuba no existen considerables reservas de arcillas caoliníticas de alta pureza, sí existen en el territorio nacional yacimientos de arcillas multi-componentes con contenidos moderados y bajos de caolinita en presencia de otros minerales arcillosos potencialmente activables.

En investigaciones llevadas a cabo por la Facultad de Construcciones de la Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas y la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, se obtuvieron excelentes resultados al evaluar las propiedades puzolánicas de un suelo arcilloso con solo un 40% de caolinita después de ser activado térmicamente, que permite sustituciones de hasta un 30%, sin comprometer las propiedades mecánicas y la durabilidad del cemento resultante (Alujas, 2010, Fernández, 2009). En proyectos posteriores, empleando las mismas arcillas de baja pureza, se produjeron cementos aumentando el porcentaje de sustitución y se obtuvieron buenos resultados. Con esto se demostró que se puede elaborar un cemento ternario, con materias primas de nuestro país, compuesto por **clínquer, arcilla calcinada y caliza**, como fuente de carbonato de calcio.

1.5 Adiciones hidráulicamente inactivas (*filler*)

Los *filler* son materiales inorgánicos minerales, naturales o artificiales, especialmente seleccionados que, mediante adecuada preparación, teniendo en cuenta su distribución de tamaños de partícula, mejoran las propiedades físicas del cemento, tales como la trabajabilidad o la retención de agua. Pueden ser inertes o poseer propiedades ligeramente hidráulicas o puzolánicas. No aumentan sensiblemente la demanda de agua del cemento, no disminuyen la resistencia del hormigón o del mortero ante cualquier deterioro, ni la protección de las armaduras frente a la corrosión. El efecto beneficioso de los *filler* depende del porcentaje que se incorpora, pues a medida que éste aumenta, el efecto físico empieza a perder

importancia y el efecto de dilución puede afectar adversamente la resistencia de la pasta (Carrasco, 2009, Cyr et al., 2006).

1.5.1 Carbonato de calcio en forma de piedra caliza

La piedra caliza es empleada habitualmente como fuente de CaO en la producción del clínquer y adicionalmente puede ser utilizada, finamente molida, como adición mineral inerte.

El empleo de cantidades de hasta 5 % de caliza como material minoritario, es una práctica regular en la producción de CP ya que se ha demostrado que adiciones entre 2 – 5 % intermolidas con el clínquer no tienen efectos negativos sobre las propiedades físico-mecánicas del cemento, incluso las mejora. En este caso, el carbonato de calcio presente en la piedra caliza triturada tiene un doble papel, una parte actúa como relleno inerte, proporcionando superficie específica adicional para la precipitación de los productos de reacción y favoreciendo con ello las resistencias iniciales, mientras que la otra reacciona sinérgicamente con el C₃A del clínquer formando fases AFm (monocarbo y hemicarbo-aluminatos), que contribuyen al refinamiento de la estructura de poros de la matriz cementicia. Como generalmente los cementos tienen poco contenido de C₃A, la mayor parte de la caliza se considera no reactiva, predominando su efecto físico, que además influye de manera positiva en la reología de pastas, morteros y hormigones (Rossen, 2010).

1.6 Propiedades físico-mecánicas del cemento Pórtland

1.6.1 Resistencia

La resistencia a compresión es la propiedad más influyente de los hormigones en los usos estructurales. Las causas que pueden provocar pérdidas de resistencia en este material son: envejecimiento, humedecimiento e incorrecto almacenamiento del cemento.

Gracias a la reacción físico-química de absorción de la cal por la puzolana aumenta la resistencia mecánica a largo plazo superando el valor de resistencia del cemento corriente con una actividad que se desarrolla durante muchos años.

La resistencia de los cementos se alcanza en períodos relativamente largos. El crecimiento es rápido en los primeros días y después de cuatro semanas es poco importante en los CP, no así en los cementos con adiciones, en los cuales, dependiendo del tipo de adición y de su contenido, el aumento de resistencia más allá de los 28 días puede llegar a ser fundamental para determinado tipo de obras (Web, 2013).

Si bien no existe una relación entre la resistencia de los cementos y la resistencia de los hormigones elaborados con los mismos puede decirse que existe “*a priori*” una cierta vinculación: en general, un cemento de mayor resistencia permitirá obtener hormigones más resistentes. Está generalmente aceptado que la adición de puzolanas naturales y otros materiales puzolánicos, como las arcillas calcinadas, pueden incrementar la demanda de agua de pastas para una similar consistencia, debido principalmente a la forma irregular de sus granos y la alta superficie específica interna de estos materiales. Esto no afecta necesariamente la resistencia del hormigón, ya que gran parte de esta agua es absorbida por la puzolana, y no incrementa la porosidad del hormigón endurecido (Martirena, 2003).

Los principales factores que determinan la resistencia del hormigón son:

- Relación agua/cemento (a/c): este es uno de los factores que más puede afectar la resistencia del hormigón. La alta relación a/c permite el aumento de poros capilares, por el fenómeno de exudación, principalmente aquellos conectados con el exterior, además que se incrementa el volumen de agua ocluida en la masa de hormigón convirtiéndose más tarde en grandes poros internos del material. Esta alta porosidad disminuye la resistencia del hormigón, además de actuar negativamente en su impermeabilidad y por ende en su protección ante las acciones del medio externo (Dopico and Martirena, 2008).
- Condiciones de curado: La resistencia del hormigón depende indiscutiblemente de las condiciones de curado, específicamente de la humedad y la temperatura. Cuando se interrumpe el curado húmedo, el

aumento de resistencia prosigue por un corto período y luego se detiene, pero si el curado se reinicia la resistencia vuelve a incrementarse. Una evaporación excesiva de agua en el hormigón recién colocado puede retardar apreciablemente el proceso de hidratación del cemento a edad temprana. La pérdida de agua también provoca la retracción del hormigón, generando tensiones de tracción en la superficie expuesta. Si estas tensiones se desarrollan antes que el hormigón haya alcanzado suficiente resistencia, pueden aparecer fisuras superficiales. La hidratación progresa muy lentamente cuando la temperatura del hormigón es baja, afectando desfavorablemente el desarrollo de las resistencias sobre todo a edad temprana. De aquí se deduce que el hormigón debe mantenerse protegido para mantenerlo a una temperatura adecuada para la hidratación del cemento y para evitar pérdidas de humedad durante el período inicial de endurecimiento (Col.).

- Tiempo de mezclado: El mezclado del hormigón tiene por finalidad cubrir la superficie de los agregados con la pasta de cemento, produciendo una masa homogénea. En la práctica, la duración del mezclado se puede expresar ya sea en minutos o por el número de vueltas que debe realizar el tambor para producir una mezcla homogénea. Los tiempos de mezclado inferiores al minuto y medio, producen concretos de características variables. Sin embargo, a partir de los dos minutos, no se obtiene un mejoramiento de la mezcla. La resistencia es menos afectada por el tiempo de mezclado, especialmente luego de los dos minutos (Montenegro, 2011).
- Grado de compactación y contenido de aire: Estos dos factores están estrechamente relacionados, ya que la acción de uno influye decisivamente en el comportamiento del otro. La compactación del hormigón es la operación por medio de la cual se trata de densificar la masa, todavía blanda reduciendo a un mínimo la cantidad de vacíos. Estos vacíos en la masa se forman por varias causas, de las cuales las dos más importantes son el llamado aire atrapado, y las vacuolas producidas por la evaporación del agua de amasado. El objetivo de la compactación es eliminar la mayor

cantidad posible de este indeseable aire. Los vacíos incrementan la permeabilidad que, a su vez, reduce la durabilidad. Si el hormigón no es compacto e impermeable, no será resistente al agua, ni capaz de soportar líquidos más agresivos, además de que cualquier superficie expuesta sufrirá los efectos de la intemperie y aumentará la probabilidad de que la humedad y el aire lleguen al acero de refuerzo y provoquen la corrosión. Además reducen el contacto entre el hormigón y el acero de refuerzo; por lo que no se obtendrá la adherencia requerida y el elemento reforzado no será resistente. En resumen, un hormigón completamente compacto será denso, resistente, durable e impermeable. El hormigón mal compactado será débil, poco durable, alveolado y poroso; en otras palabras bastante ineficaz (Castillo)

1.6.2 Durabilidad

Los hormigones y morteros son materiales porosos y su durabilidad está asociada a la entrada y salida de sustancias desde y hacia la matriz, proceso que ocurre de manera lenta. El agua que entra puede convertirse en el electrólito, medio por el que transportan iones agresivos como los sulfatos, cloruros y el dióxido de carbono disuelto. La forma de evitar que se produzca el transporte de líquidos a través del sistema de poros es aumentando la impermeabilidad del hormigón lo que mejora la resistencia ante el ataque de agentes externos (Gayoso, 2000).

Los iones cloruro son los que afectan más directamente a la pasivación del refuerzo, provocando una disolución localizada de la capa pasiva, dando lugar a ataques puntuales (picaduras) que pueden reducir drásticamente la sección de trabajo del acero en períodos de tiempo relativamente cortos.

La presencia de cal en la matriz de la mezcla a base de CP, además de proteger al acero embebido en el hormigón, trae efectos negativos causados por los efectos de carbonatación y la lixiviación del CH. La carbonatación podría llegar a consumir la protección pasiva que cubre el refuerzo (en el caso de hormigones), permitiendo la reacción de éste, con los agentes agresivos. La lixiviación que se produce cuando es disuelto o lavado el CH presente en la matriz y es retirado de

la misma, puede romper el equilibrio entre los productos de reacción y causar la destrucción parcial o total de los silicatos y aluminatos hidratados (Martirena, 2004).

Con la adición de un alto porcentaje de finos y una alta densidad, se logra una alta impermeabilidad, que protege al hormigón de la carbonatación. Se ha demostrado que en breve espacio de tiempo gran parte del CH añadido habrá reaccionado con las puzolanas, y quedará sólo un mínimo para mantener el equilibrio entre los productos de reacción. De esta forma, el porcentaje de productos hidratados es superior que cuando se emplean adiciones minerales finas, y por ende la estabilidad de los productos de reacción y la impermeabilidad de la matriz son mayores (Talero, 2005, Lawrence, 2005).

1.6.3 Finura

Se ha demostrado con anterioridad que los granos de cemento sólo pueden hidratarse completamente cuando su tamaño es menor a 50 μm , pues la difusión del agua a través de la capa de C-S-H (silicato de calcio hidratado), sólo se produce hasta que el espesor es menor a 25 μm . Al aumentar la finura del cemento, aumenta la superficie específica, lo que incrementa el grado de hidratación dado que existe una mayor área de contacto con el agua provocando un aumento en la resistencia a edades tempranas, contrariamente a edades más avanzadas su efecto es casi nulo (Carrasco, 2009).

Los cementos con granos finos se hidratan más rápidamente que los cementos de granos gruesos y como resultado se obtienen pastas con baja porosidad y alta resistencia a flexión y compresión, cuando se comparan a igual relación a/c. Sin embargo, si la comparación se realiza a igual fluidez, los cementos más finos tienen mayor demanda de agua que los gruesos. En consecuencia el tamaño óptimo de grano será el que determine las mejores propiedades físicas y el menor consumo de agua.

1.7 Proceso de molienda del cemento

La molienda de cemento es un proceso que tiene como objetivo reducir el tamaño de las partículas mediante dos mecanismos fundamentales: impacto y abrasión. Su eficiencia depende del control que se ejerza sobre el tamaño del producto, evitando tanto la submolienda, que genera un producto grueso, como la sobremolienda que, además de ser innecesaria, ocasiona pérdidas importantes de energía. Además con la molienda se mezclan íntimamente los diferentes materiales obteniéndose un producto con una composición uniforme (Abad and Martínez, 2009, Osorio et al., 2009).

Los equipos que se utilizan para la fragmentación de los materiales pueden variar en dependencia de la fuerza de desmenuzamiento empleada y del tamaño de las partículas del producto final.

La fuerza de desmenuzamiento se debe a la compresión y rozamiento o al impacto o choque que reciben los materiales en el proceso de fragmentación.

En cuanto al tamaño de las partículas del producto final, el proceso de fragmentación de los materiales se puede clasificar en otros dos procesos, el de trituración y el de molienda. Cuando las partículas resultantes exceden los 30mm estamos en presencia del proceso de trituración y los equipos que se utilizan son:

- Trituradora de mandíbulas
- Trituradora giratoria
- Trituradora de rodillos
- Trituradora de impacto
- Trituradora de martillos

Por el contrario el proceso de molienda está definido por un tamaño de partículas menor a los 30mm y los equipos que se utilizan son:

- Molino vertical de rodillos.
- Molino tubular.
- Molino de cilindros de alta presión

1.7.1 Mecanismo de molienda

Este mecanismo se refiere a la forma en que el molino realiza la molienda de las materias primas. Un ejemplo de esto son los cuerpos moledores que presentan algunos molinos, donde el impacto de los materiales con estos permite que queden molidos. Según los cuerpos moledores los molinos pueden clasificarse en (Web, 2013):

- Molinos de barras.
- Molinos de bolas.
- Molinos autógenos (AG) o Semiautógenos (SAG).
- Molinos de pebbles (cuerpos no metálicos; naturales o fabricados).

1.7.2 Parámetros que caracterizan a los molinos que presentan cuerpos moledores

Para caracterizar los molinos que presentan cuerpos moledores se definen los siguientes parámetros (Restrepo, 2009):

Velocidad Crítica: Es aquella velocidad de giro mínima la cual permite que la fuerza centrífuga creada logre que las partículas queden adheridas al revestimiento del molino. Para moler el material la velocidad deberá estar por debajo de dicha velocidad crítica.

Volumen de Carga: Nos indica el volumen que ocupa la carga de los cuerpos moledores en el interior del molino, considerando también los huecos vacíos existentes entre ellos y se expresa en tanto por ciento (%) respecto al volumen total interior.

Tamaño de alimentación: Indica el tamaño de las partículas de las materias primas que serán molidas.

Flujo de Alimentación: Está relacionado con la cantidad de material que es ingresado al molino dependiendo del volumen de carga del mismo.

Régimen de trabajo: Los molinos pueden trabajar de forma continua o discontinua.

- Forma continua: El molino se alimenta de forma continua por un extremo y simultáneamente se va descargando el material molido por el otro (o por el centro, según el molino). La operación únicamente se detendrá para trabajos de mantenimiento o recarga de los cuerpos molturantes.
- Forma discontinua: El régimen discontinuo es cuando se carga el molino con las materias primas que se desean moler y se cierra para hacerlo girar, terminada esta operación, el molino se abrirá para a continuación separar el material resultante de los cuerpos moledores. Este régimen de trabajo se utiliza en molinos pequeños de laboratorio.

1.8 Molinos de bolas

Los molinos que permiten obtener como resultado un producto final con un alto módulo de finura son los verticales de rodillos y de bolas.

Los molinos de bolas son los que generalmente se utilizan para la molienda del cemento ya que además de lograrse alta finura para materiales duros y abrasivos lo hacen con un coste aceptable. Su nombre se debe a que sus cuerpos moledores son de acero con forma esférica (bolas) o con forma cilíndrica, cónica o irregular. Estos molinos presentan forma de tambor cilíndrico o cilindro-cónico con paredes interiores revestidas por blindajes o revestimientos que deben cumplir las siguientes funciones:

- Ser resistente a los impactos y a la abrasión.
- Proteger la carcasa del molino contra la corrosión y el desgaste.
- Minimizar el deslizamiento entre los cuerpos moledores y el tambor, favoreciendo un adecuado volteo del material.

Los molinos de bolas suelen trabajar con velocidades comprendidas entre un 72-77% de la velocidad crítica, dependiendo del diámetro del molino. Su volumen de carga está comprendido entre 40-45% y en algunos casos puede llegar a ocupar hasta un 50%. Para lograr que el material resultante quede completamente molido, una vez que el molino comience a girar, las materias primas y las bolas deben tener un comportamiento de cascada, o sea, que la fuerza centrífuga debe permitir que el material suba determinada altura de la capacidad del molino y al caer con

las bolas en el otro extremo, permita la molienda. Para lograr este comportamiento el material ingresado no debe sobrepasar el porcentaje de volumen de carga para el cual está diseñado el molino, o de lo contrario existiría en el interior del molino una zona muerta donde no ocurre el proceso de molienda (Austin; and A., 1994).

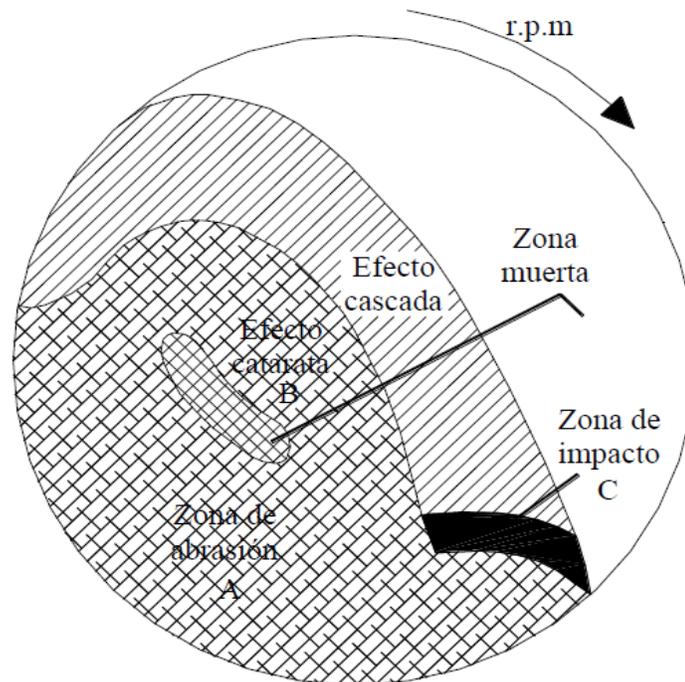


Figura 1 Comportamiento de la molienda si el molino de bolas es sobrecargado

1.9 Tipo de Molienda

La molienda del cemento puede ser de circuito abierto o cerrado. Cuando es de circuito abierto las materias primas son ingresadas al molino por un extremo y por el otro se obtiene el material resultante. En caso de que la finura no sea la adecuada se debe repetir la molienda introduciendo manualmente el material al molino. Cuando es de circuito cerrado el proceso no se detiene. El material resultante pasa por un separador que permite extraer el material grueso del fino y mediante un sistema automatizado de esteras el material grueso ingresa nuevamente al molino hasta alcanzar la finura requerida (Austin; and A., 1994)

1.10 Conclusiones parciales del capítulo

- La sustitución del clínquer por MCS es la alternativa con mayores perspectivas de aplicación a corto plazo para la reducción de las emisiones de CO₂ provocadas por la industria del cemento.
- El empleo de las arcillas calcinadas como sustituto parcial del contenido de clínquer en el CP favorece el incremento de las propiedades físico-mecánicas en hormigones y morteros en cuanto a impermeabilidad, resistencia y durabilidad.
- Con la combinación clínquer-arcilla calcinada-carbonato de calcio (CaCO₃) se favorece el desarrollo de resistencias desde edades tempranas, debido a la formación de las fases AFm (hemicarbo-monocarboaluminatos) y a la contribución en el empaquetamiento de la matriz por el efecto filler del material más fino.
- El proceso de molienda es quien determina la finura del cemento y esta a su vez influye decisivamente en las propiedades físico-mecánicas del mismo.
- Como las resistencias mecánicas aumentan con la finura se llega a la conclusión de que el CP debe estar finamente molido, pero no en exceso. En este sentido se debe controlar con mayor rigurosidad la intermolienda de cementos con adiciones, ya que poseen materiales con diferentes durezas lo cual puede provocar tanto la submolienda como la sobremolienda los componentes de los mismos.

CAPÍTULO II. Producción de cemento a escala de laboratorio y semi-industrial

El proceso de molienda es un paso importante en la producción de cemento por la influencia que ejerce en el mismo, sobre todo en su finura y por consiguiente en las propiedades en las cuales esta influye. En este capítulo se explica el proceso de molienda a escala de laboratorio de cuatro cementos con diferentes porcentos de sustitución del clínquer por arcilla calcinada-carbonato de calcio y un patrón P-35 producido bajo las mismas condiciones. Además se describen los ensayos que se le realizaron para evaluar sus propiedades y la molienda efectuada en la planta de producción de cemento a escala semi-industrial ubicada en el CIDC.

2.1 Materiales y métodos

Los materiales empleados en las moliendas a escala de laboratorio y semi-industrial, que se llevaron a cabo en el CIDC, fueron los mismos que se emplearon en la prueba piloto efectuada en el año 2013 en la fábrica de cemento Siguaney, ya que el objetivo era estudiar la molienda y producir cementos con diferentes porcentajes de sustitución del clínquer. Los materiales fueron: clínquer producido en la fábrica de cemento de Siguaney, utilizado en la producción de CP P-35; yeso mineral del yacimiento Punta Alegre, provincia de Ciego de Ávila, con un contenido medio de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ del 66 %; roca caliza del yacimiento La Vigía y arcilla del yacimiento de Pontezuela, provincia de Camagüey, calcinada a una temperatura de 750 °C. La arcilla calcinada y la roca caliza ya se encontraba premezclada en la proporción 2:1. La composición química de estos materiales se muestra en la Tabla 1 y 2.



Figura 2 Constituyentes del cemento ternario. 1) Clínquer. 2) Yeso. 3) Arcilla calcinada y piedra caliza en la proporción 2:1

Tabla 1. Composición química de las materias primas.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Others	LOI
Yeso	DL	0,283	0,017	42,35	DL	54,64	DL	0,134	0,004	0,010	DL	0,013	2,55
Arcilla Calcinada	52,933	24,028	11,491	5,282	0,895	1,112	1,1654	0,779	0,673	0,121	0,028	0,034	0,97
Caliza	0,066	0,088	0,039	55,671	0,458	DL	DL	0,047	0,012	0,015	0,004	0,059	43,54

2.2 Molienda a escala de laboratorio

Toda la materia prima (clínquer, arcilla calcinada, caliza y yeso) se trituró en una trituradora de mandíbulas para disminuir el tamaño inicial de las partículas a 2 mm facilitando una mayor homogeneidad granulométrica.

Para la realización de esta molienda se utilizaron dos molinos de bolas del laboratorio LACEMAT, de la firma KHD, con una geometría elipsoidal y forma de trabajo discontinua. En un estudio que se llevó a cabo en mayo del 2012 en el CIDC, se determinó que la velocidad de giro debía ser 50 rpm y el volumen de los cuerpos moledores de un 30% con respecto al volumen interior del molino, lo que corresponde a una carga de las bolas de 62.325 kg con la siguiente distribución de tamaños:

Tabla 2. Distribución del tamaño de la carga de bolas del molino KHG de 50 lt.

		Distribución de Bolas			
Molino KHD de 50 lt		40-45 mm	25-30 mm	20-25 mm	15-20 mm
		25%	20%	25%	30%

La relación existente entre el peso de las bolas y de los materiales es de 10 por lo que se obtuvieron aproximadamente 6 kg de cemento de cada muestra.



Figura3. Molinos utilizados a escala de laboratorio.

2.3 Proceso de molienda

Primeramente se elaboró como patrón un cemento P-35, con un contenido de yeso de 3.5 %. Al cabo de 45 min de molienda, alcanzó un retenido del 2% por el tamiz de 90 μm que corresponde con un 98 % de finura y se decidió detener la molienda.

Posteriormente se procedió al estudio de la molienda de los cementos con adiciones. Para ello se diseñaron cuatro composiciones diferentes variando los porcentajes de clínquer, arcilla calcinada y caliza, con el fin de evaluar el efecto del contenido de cada material en las propiedades de los cementos producidos.

Tabla 3. Composición de los cementos que tienen sustitución del clínquer por arcilla calcinada y carbonato de calcio

Cementos	Clínquer		Arcilla calcinada		Caliza		Caliza (Extra)		Yeso	
	%	Kg	%	Kg	%	kg	%	kg	%	Kg
50%-2:1	50	3	29	1.74	14	0.84	0	0	7	0.42
50%-1:1	50	3	22	1.32	11	0.66	11	0.66	7	0.42
35%-2:1	65	3.9	19	1.14	10	0.6	0	0	6	0.36
35%-1:1	65	3.9	15	0.9	7	0.42	7	0.42	6	0.36

El factor que diferencia el cemento 50%-2:1 del 50%-1:1 y 35%-2:1 del 35%-1:1 es la relación arcilla calcinada y carbonato de calcio. La arcilla calcinada es la responsable de la alta demanda de agua que presentan los cementos con esta adición y el carbonato de calcio, por otra parte, contribuye al mejoramiento de la reología del cemento. Hasta el momento sólo se habían producido cementos con una proporción de 2:1 de estos dos componentes por lo que se produjeron cementos con el mismo porcentaje de sustitución pero con una relación de 1:1 con

el propósito de determinar la proporción que mejores propiedades le brindara al cemento. El carbonato de calcio no requiere proceso alguno para su empleo, por lo que su aumento en la composición del cemento constituye una excelente alternativa para la industria del cemento desde el punto de vista medioambiental.

2.4 Caracterización de los cementos obtenidos

De cada cemento se elaboraron tres mezclas, variando su finura para analizar su efecto en las propiedades físico-mecánicas del material resultante. Se les realizó una caracterización físico-química y físico-mecánica, con el objetivo de comparados con el cemento patrón y evaluar las principales propiedades de los mismos. Todos los ensayos fueron realizados en los laboratorios del CIDC.

2.4.1 Análisis químico

Este ensayo se realizó según lo establecido en la norma (NC-507, 2007) Cemento Hidráulico-Método de Ensayo-Análisis Químico. (Ver Anexo II)

2.4.2 Ensayo para determinar la densidad

Este ensayo se llevó a cabo según lo especificado en la norma (NC-523, 2007) Cemento Hidráulico-Método de ensayo-Determinación de la densidad. Su utilidad particular está en relación con el diseño y control de las mezclas de hormigón.

2.4.3 Ensayo para determinar la superficie específica según Blaine

La determinación de la superficie específica de las mezclas se realizó según lo establecido en la norma (NC-196-6, 2007) Cemento Hidráulico-Método de ensayo-Determinación de la finura y la superficie específica. Este ensayo se realizó midiendo el tiempo que tardaba una cantidad fija de aire en pasar a través de una capa compactada de cemento de dimensiones especificadas.

2.4.4 Ensayo de la finura de molido del cemento

El procedimiento que se siguió para determinar la finura está descrito en la norma (NC-196-6, 2007) Cemento Hidráulico-Método de ensayo-Determinación de la finura y la superficie específica. Se efectuaron mediciones de retenidos en el tamiz

de 90 μm aproximadamente cada 10 minutos hasta lograr retenidos de 9, 5 y 3 %, según la finura deseada para el estudio.

Todas las muestras fueron almacenadas herméticamente en bolsas de polietileno, garantizando las condiciones adecuadas que se especifican en la norma (NC-499, 2007), Cemento Hidráulico-Almacenamiento y transporte, para su posterior caracterización en el laboratorio.



Figura 4. Almacenamiento de los cementos.

2.4.5 Determinación de la plasticidad por el Método del Minicono

El procedimiento se llevó a cabo según la norma (NC-235, 2005) Pastas de Cemento-Determinación de la Plasticidad y su variación en el tiempo por el Método del Minicono. Este ensayo permite evaluar, de manera rápida, una serie de variables experimentales empleando mínimas cantidades de pasta de cemento. Se basa en la medición del esparcimiento alcanzado por la pastilla conformada como consecuencia de la caída por gravedad de la pasta de cemento, al retirar el recipiente troncocónico que la contiene.

Se utilizaron 100g de cada cemento, se fijó una relación $a/c = 0.5$ y no se empleó ningún aditivo.

2.4.6 Resistencia a compresión de morteros

Para evaluar la calidad de los cementos elaborados, se determinó la resistencia a compresión de los morteros según lo establecido en la norma (NC-506, 2007) Cemento Hidráulico-Método de Ensayo-Determinación de la Resistencia Mecánica.

La resistencia a flexión se entiende como la carga necesaria para romper cada probeta en dos mitades, mientras que la resistencia a compresión se determina a continuación sobre cada una de las mitades, mediante la aplicación hasta la rotura de una carga uniformemente repartida.

Los moldes utilizados eran de acero y presentaban tres compartimientos separados por paredes de 10 mm de espesor lo suficientemente rígidas para que las probetas no sufrieran deformaciones. Los mismos se mantuvieron limpios y engrasados antes de ser utilizados.



Figura 5 Molde empleado para la elaboración de los morteros

La relación a/c en la elaboración de los morteros fue de 0.5 sin el uso de aditivos. Se emplearon 450 g de cada cemento, y 1350 g de arena normalizada de diferente composición granulométrica, según la norma.

Para preparar los morteros, primeramente se vertió el agua en el recipiente de la amasadora y después se le añadió el cemento, mezclando estos componentes durante 30 segundos (s) a una velocidad lenta. En igual tiempo se incorporó la arena normalizada e inmediatamente se amasaron todos los materiales a una velocidad rápida durante otros 30s. Luego se detuvo la amasadora durante un minuto y 30s donde en los primeros 15s se retiró el material adherido a las paredes del recipiente, volviéndolo a la zona de amasado. Pasado este tiempo continuó el amasado durante 60s a una velocidad rápida.



Figura 6 Amasadora planetaria.

Las probetas fueron moldeadas inmediatamente después de la preparación del mortero a dos tiempos, compactándose la mezcla en cada uno mediante 60 golpes de la mesa compactadora para garantizar de esa manera una mayor compacidad.

Se retiró el exceso de mortero alisándose la superficie con una regla plana y se identificaron las probetas.



Figura 7 1) Equipo de compactación 2) Llenado de moldes prismáticos de morteros

Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y guardadas en una cámara húmeda con una humedad relativa del 100% para evitar la evaporación superficial.

Para medir la resistencia a compresión se ensayaron las probetas a 2, 7 y 28 días.

2.5 Molienda a escala semi-industrial

Analizando los resultados de los ensayos realizados a los cementos con adiciones producidos a escala de laboratorio se seleccionaron cuatro, uno de cada mezcla para producirlos a escala semi-industrial al igual que el cemento patrón P-35

El molino que se utilizó para esta molienda cuenta con 3 tolvas con dosificadores automatizados, un molino de bolas tubular de 3 cámaras, un sistema de separación neumático y una tolva para el producto final, todos ellos interconectados con esteras transportadoras.

Solamente se utilizó una tolva con su respectivo dosificador y fue programado para trabajar en el régimen continuo de 80Kg/h. La carga de bolas fue de 700 kg de bolas y su distribución se muestra a continuación:

Tabla 4 Distribución de las bolas del molino

Cámaras de Cemento	Cargas de Bolas	Distribución por cámaras
1ra Cámara	25 kg de bolas 30 mm	35%
	218 kg de bolas 25 mm	
2ra Cámara	145 kg de bolas 22 mm	30%
	67 kg de bolas 19 mm	
3ra Cámara	245 kg de bolas 19 mm	35%



Figura 8 Planta de Molienda a escala semi-industrial.

Como el tamaño máximo de alimentación del molino era de 2 cm y el tamaño de partícula de los materiales era superior, fue necesario triturar la arcilla calcinada, la piedra caliza y el yeso empleando una trituradora de mandíbulas. El clínquer fue tamizado por un tamiz de 2 cm.

Después de pesados los materiales se introdujeron en una mezcladora para que el flujo de alimentación del molino tuviera la misma composición y por tanto el cemento resultante tuviera sus componentes bien homogenizados.

La secuencia de molienda que se siguió fue de los cementos con mayor contenido de clínquer a los de menor contenido. Con este procedimiento se logró minimizar la posible contaminación entre las diferentes mezclas, ya que el molino utilizado tiene un régimen de trabajo continuo.

2.6 Caracterización de los cementos obtenidos a escala semi-industrial

Para la caracterización físico-química y físico-mecánica se siguió el mismo procedimiento descrito en el punto 2.4 Caracterización de los cementos obtenidos.

2.7 Conclusiones parciales del capítulo

- El método del Minicono se emplea para evaluar el comportamiento reológico y la demanda de agua del cemento comparando los diámetros obtenidos con un cemento patrón.
- La molienda a escala semi-industrial demostró que es posible diseñar y producir cementos con diferentes proporciones de las materias primas, estudiando previamente la molienda a escala de laboratorio ya que los ensayos de caracterización comprobaron que los cementos producidos coincidían con los diseñados.
- La proporción 1:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio constituye una variante para la industria del cemento capaz de disminuir el impacto ambiental provocado por la misma.

CAPÍTULO III. Análisis y resultados de los cementos producidos a escala de laboratorio y semi-industrial

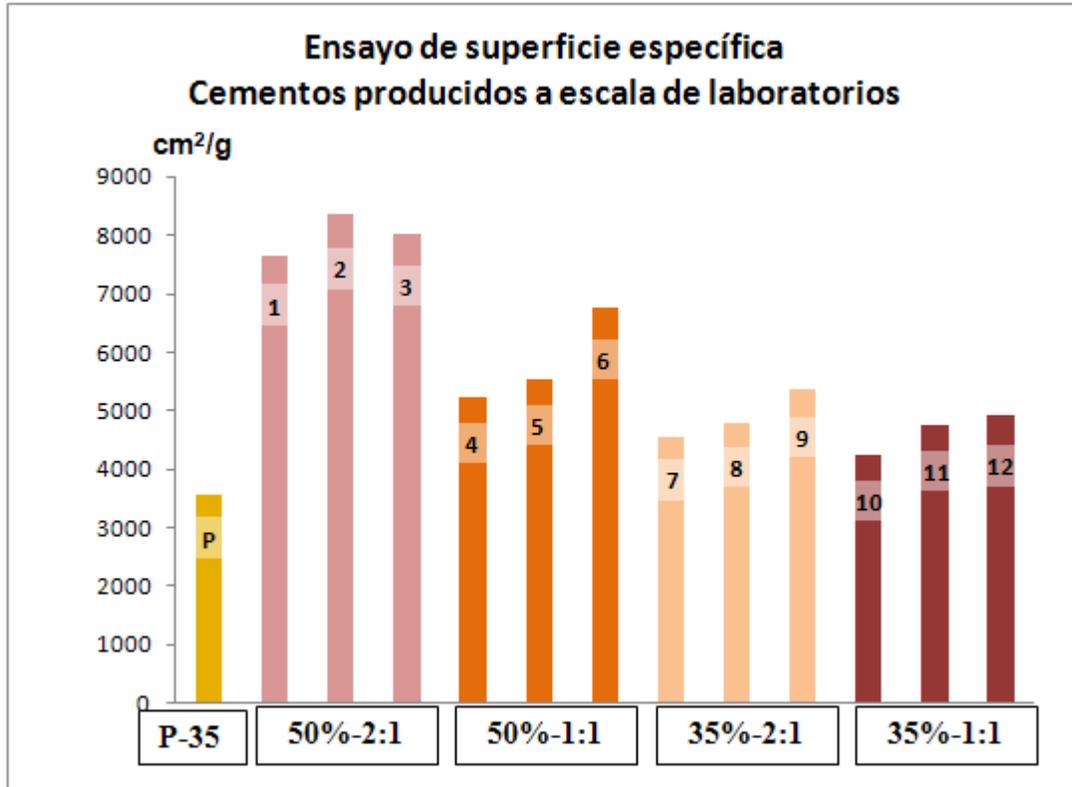
En este capítulo se presentan y analizan los resultados de los ensayos realizados a los cementos producidos a escala de laboratorio y semi-industrial. Se evalúa el comportamiento del aumento de carbonato de calcio en sustitución del clínquer como una alternativa en la producción de cemento, además del comportamiento de la demanda de agua.

3.1 Análisis de resultados de los ensayos realizados a las mezclas producidas a escala de laboratorio

A escala de laboratorio se elaboraron tres mezclas por cada cemento variando la finura de molido para analizar el efecto que tenía esta en sus propiedades físico-mecánicas. Además se realizaron ensayos para caracterizar cada mezcla y seleccionar de cada cemento la que mejor compromiso mostrara entre la resistencia a la compresión y la demanda de agua.

3.1.1 Análisis de los resultados de la superficie específica (Blaine) y la finura

En la gráfica 2 se muestra como el cemento 50%-2:1 presenta los valores más altos de superficie específica, ya que en su composición se encuentra el mayor porcentaje de arcilla calcinada, que debido a su estructura superficial, presenta una superficie mucho mayor que la de los demás materiales estudiados. El contenido de esta también permite explicar el aumento de la superficie específica en los cementos con sustitución 2:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio con respecto a los que tienen sustitución de estos componentes en la proporción 1:1.



Gráfica 2 Resultados del ensayo de la superficie específica de los cementos producidos a escala de laboratorio

Tabla 5 Resultados del ensayo del Blaine y la finura de los cementos a escala de laboratorio

Cementos	Mezclas	Blaine (cm ² /g)	Finura (%)
P-35	Patrón-P	3571.28	98.00
	1	7641.5	91.00
	2	8348.91	94.50
50%-2:1	3	8015.8	97.90
	4	5227.94	90.00
	5	5534.98	94.60
50%-1:1	6	6749.25	97.50
	7	4562.28	94.10
	8	4772.41	94.50
35%-2:1	9	5381.37	98.00
	10	4253.77	91.50
	11	4768.9	94.60
35%-1:1	12	4936.28	97.80

Como se muestra en la tabla 5, de manera general, en todos los cementos se puede apreciar una proporcionalidad directa entre la finura y la superficie específica de las diferentes mezclas, exceptuando el cemento 50%-2:1. En este caso la mezcla 2, con un 94.5% de finura presenta mayor superficie específica que la mezcla 3, que tiene un 97.9%. Aunque esta última tenga mayor finura, no significa que la superficie específica sea mayor, ya que la distribución de tamaño de partículas de las diferentes materias primas también influye en las propiedades físicas de las mezclas. Es por esto, que en los cementos mezclados, donde sus componentes presentan diferente dureza, la relación entre la finura y la superficie específica no tiene porqué mantener el mismo comportamiento en todos los casos. Además en la molienda, a escala semi-industrial, no es posible controlar la distribución de tamaño de partícula de cada componente.

3.1.2 Análisis de los resultados de los ensayos de finura y Minicono

El ensayo del Minicono se realizó a estos cementos para evaluar el comportamiento de la demanda de agua, siendo válido aclarar, que no es un ensayo absoluto, sólo se analiza su comportamiento comparando los diámetros de la pastilla formada por la pasta de cemento, respecto al cemento patrón.

Como se aprecia en la Tabla 6 a medida que aumenta la finura de las mezclas disminuye el diámetro del Minicono, lo que indica una mayor demanda de agua. Además el contenido de arcilla calcinada influye también en el comportamiento de la superficie específica, dado a su estructura superficial, lo que equivale a mayor área de contacto con el agua. Los cementos con sustituciones de 50% y 35% por combinación de arcilla calcinada-carbonato de calcio en la proporción 2:1 presentan mayor demanda de agua que la 1:1 porque el carbonato de calcio tiene menor superficie específica que la arcilla calcinada.

Tabla 6 Resultados de los ensayos de finura, densidad y Minicono de los cementos producidos a escala de laboratorio

Cementos	Mezclas	Finura (%)	Minicono (cm)	Densidad (g/cm ³)
P-35	Patrón P	98	10.72	3.25
50% 2:1	1	91	7.80	3.25
	2	94.5	7.40	2.98
	3	97.9	6.85	2.98
50% 1:1	4	90	8.66	3
	5	94.6	8.51	2.98
	6	97.5	7.77	3.03
35% 2:1	7	94.1	9.23	2.98
	8	94.5	9.07	3
	9	98	8.34	2.99
35% 1:1	10	91.5	9.63	3
	11	94.6	8.85	3.05
	12	97.8	8.83	3.02

3.1.3 Análisis de los resultados de la resistencia a compresión

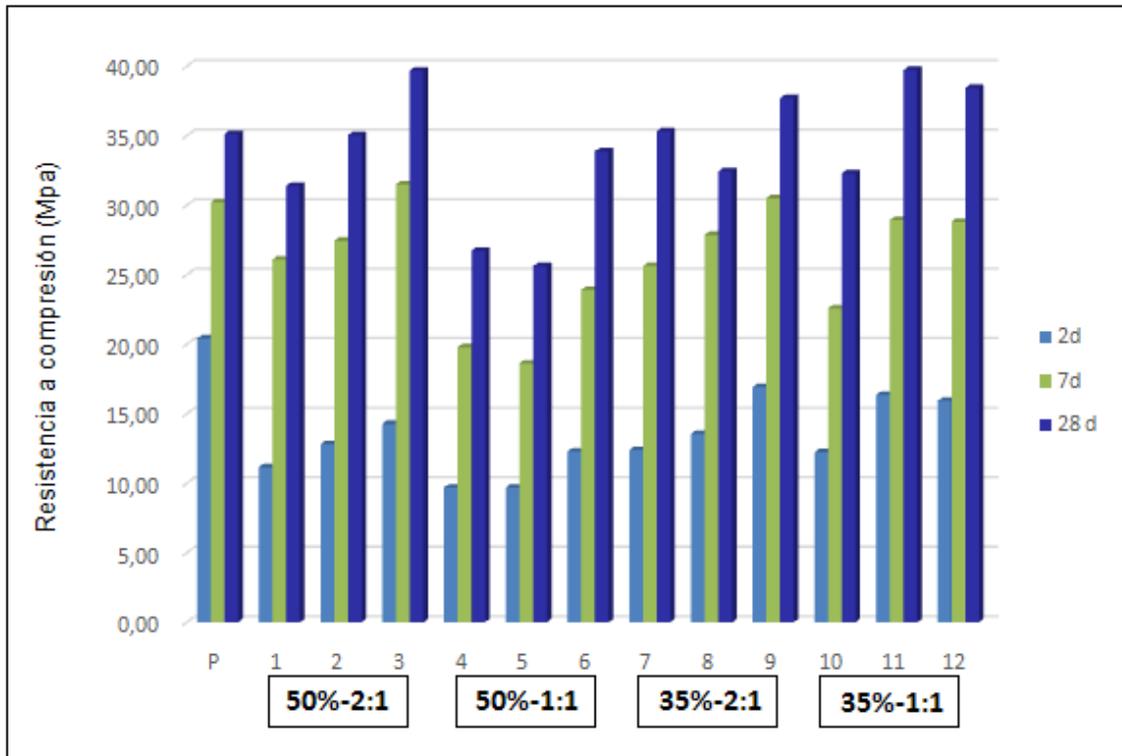
Como se describió en el capítulo anterior, después de desmoldar las probetas a las 24 horas se le realizaron ensayos a compresión a los 2, 7 y 28 días. La Tabla 7 muestra los resultados de este ensayo para cada una de las edades y señala la mezcla que alcanzó los valores más altos de resistencia a compresión de cada cemento.

Tabla 7 Resultados de la resistencia a compresión de los morteros estandarizados elaborados con las mezclas producidas a escala de laboratorio

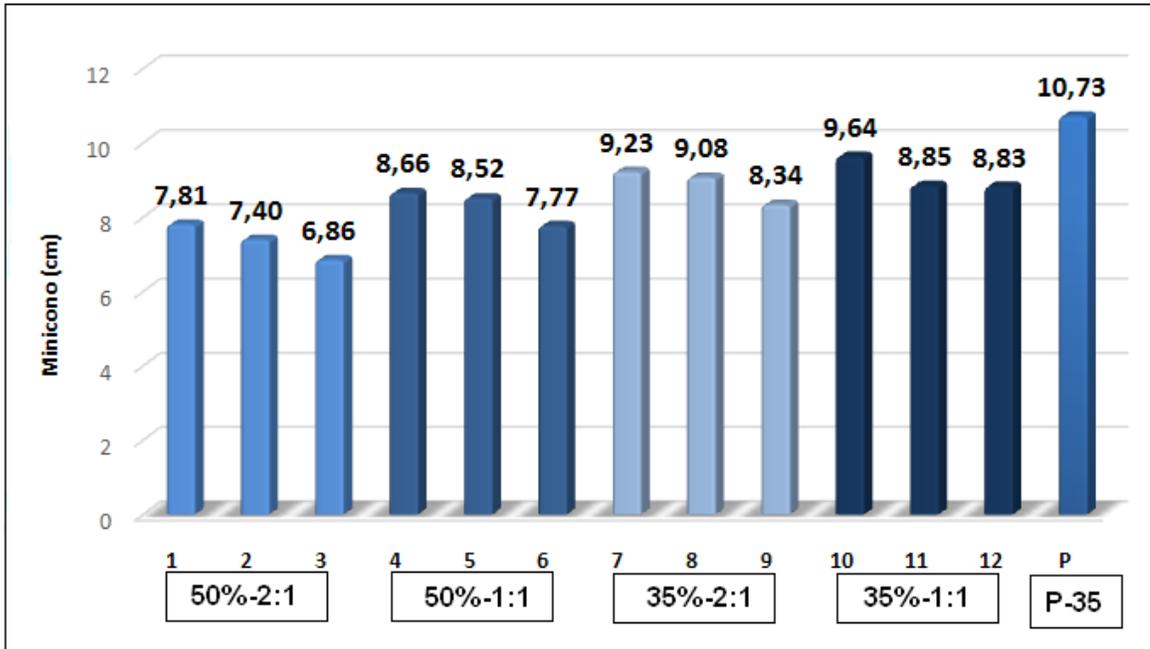
Cementos	Mezclas	Resistencia a Compresión (MPa)		
		2 días	7 días	28 días
P-35	P	20.42	30.21	34.48
50% 2:1	1	11.15	26.09	30.5
	2	12.81	27.45	35.05
	3	14.27	31.51	39.69
50% 1:1	4	9.69	19.79	26.72
	5	9.69	18.07	25.63
	6	12.29	23.91	33.02
35% 2:1	7	12.4	25.63	35.57
	8	13.54	27.86	33.33
	9	16.93	29.38	37.71
35% 1:1	10	12.24	21.44	32.29
	11	16.35	27.86	39.74
	12	15.16	28.8	38.44

3.1.4 Mezclas producidos a escala semi-industrial

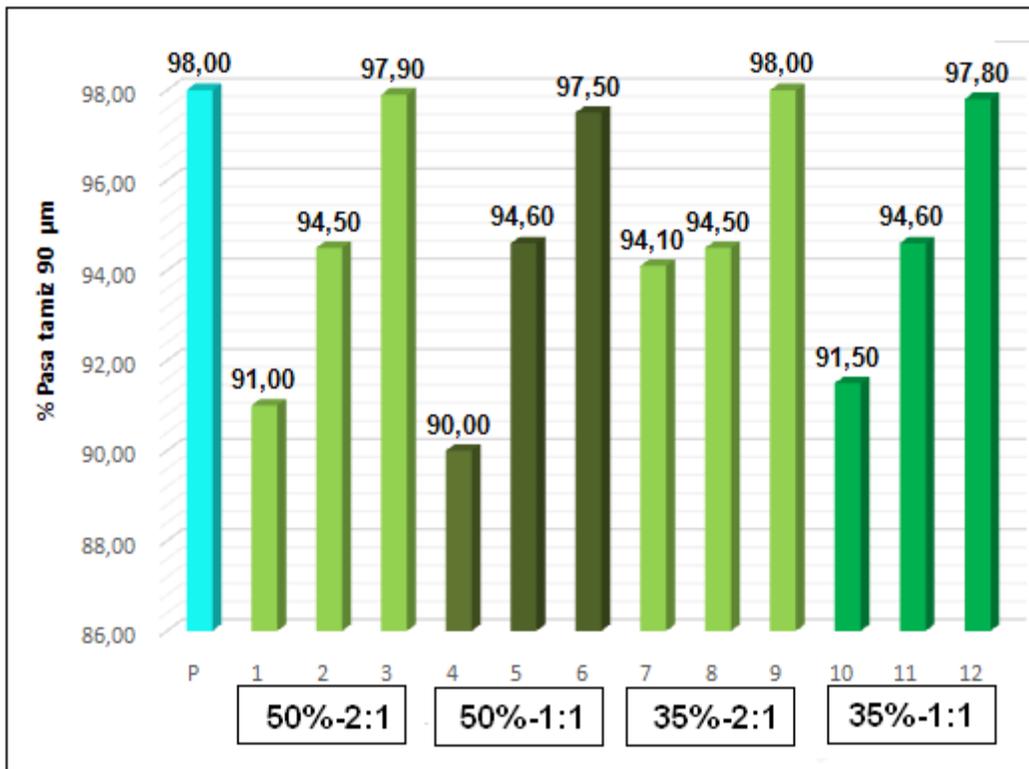
Para seleccionar las mezclas que se produjeron a escala semi-industrial se analizaron los resultados de los ensayos de finura, Minicono y resistencia a compresión. El análisis se realizó entre las mezclas que componen cada variante de cemento estudiada, determinando la que mejor compromiso mostró entre la resistencia a compresión y la demanda de agua.



Gráfica 3 Resultados de la resistencia a compresión de los cementos producidos a escala de laboratorio



Gráfica 4 Resultados del ensayo del Minicono de los cementos a escala de laboratorio



Gráfica 5 Resultados del ensayo de la finura

Criterios de selección

Para pasar a la producción semi-industrial se procedió a seleccionar una de las tres muestras que se hicieron para cada tipo de cemento.

Cemento 50%-2:1

Para este cemento la mezcla que mejor características mecánicas presentó fue la número 3, sin embargo el diámetro del Minicono fue menor en comparación con el resto de las mezclas de esta serie, lo que se traduce en una demanda de agua mayor y puede afectar la resistencia y la permeabilidad. La mezcla 1 tuvo mayor diámetro; pero su resistencia fue la más baja quedando seleccionada la **2**, ya que fue la que mejor compromiso mostró entre los parámetros analizados.

Cemento 50%-1:1

Al analizar los diámetros del Minicono, las tres mezclas de este cemento tuvieron comportamientos similares, siendo la muestra **6** la de menor valor, algo que compensa con su valor de resistencia a compresión que es mayor a la del resto de la serie, siendo esta la mezcla escogida para ser producida a escala semi-industrial.

Cemento 35%-2:1

En este cemento la mezcla 9 quedó descartada, aunque siendo esta la que mostró el mayor valor de resistencia a compresión, no presentó tan buen comportamiento en cuanto a la demanda de agua. Este último aspecto en las otras dos mezclas no fue el factor determinante, ya que los resultados fueron similares. La mezcla **8** fue seleccionada dado que mostró el mayor valor de resistencia a compresión a los siete días.

Cemento 35%-1:1

De todas las mezclas producidas en el laboratorio la número 10 fue la que más se acercó al valor del patrón en cuanto al diámetro del Minicono, pero su resistencia a compresión fue la menor de las tres para este tipo de cemento. Por otra parte las mezclas 11 y 12 presentan resultados similares quedando elegida la muestra **11**,

dato que su finura es de 94.6% y se encuentra en el rango de la finura de los cementos producidos industrialmente.

La siguiente tabla resume las principales características de los cementos seleccionados.

Tabla 8 Características de las mezclas seleccionadas

	50%-2:1	50%-1:1	35%-2:1	35%-1:1
Mezclas	2	6	8	11
Clínquer (%)	50	50	35	35
Arcilla calcinada (%)	30	22.5	23	17.5
Caliza (%)	15	22.5	12	17.5
Finura %	94,5	97,5	94,5	94,6
Blaine	8348,91	6749,25	4772,41	4768,9
Minicono(cm)	7.40	7.77	9.08	8.85

3.2 Análisis de resultados de los ensayos realizado a escala semi-industrial

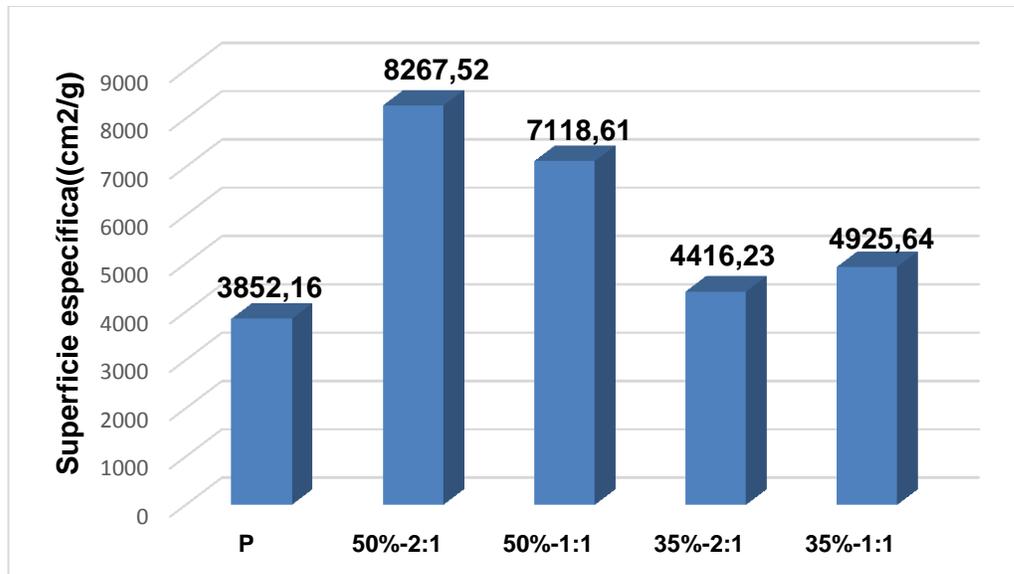
Durante la producción de la mezcla 11, los materiales se acumularon y se aglomeraron en la primera cámara imposibilitando su molienda debido a que el tamaño de las partículas, fundamentalmente de la piedra caliza, en el flujo de alimentación era mayor que lo establecido. Además se alteró el volumen de carga del molino (40-45% del volumen del mismo) y al sobrepasar este valor, el material no queda totalmente molido. Por eso fue necesario extraer el contenido de la primera cámara, limpiar las bolas e introducirlas para moler el material con el flujo adecuado.



Figura 9 Primera cámara del molino con material acumulado

3.2.1 Análisis de resultados del ensayo de superficie específica (Blaine)

Como se puede apreciar en la gráfica 6 la superficie específica de las mezclas seleccionadas presentan el mismo comportamiento que las producidas a escala de laboratorio, exceptuando la mezcla número 11. Las mezclas con mayor contenido de arcilla calcinada presentan mayor superficie específica, pero en el caso de la 11, que tiene sustitución del clínquer por un 35% de arcilla calcinada-carbonato de calcio en una proporción 1:1 muestra mayor superficie específica que la 8, que tiene igual porcentaje de sustitución pero en proporción 2:1. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta lo sucedido durante la molienda de la mezcla 11 y al introducir nuevamente el material es posible que las materias primas no quedaran homogenizadas adecuadamente.



Gráfica 6 Resultado de la superficie específica

3.2.2 Análisis de resultados de los ensayos de finura, Minicono y densidad

Tabla 9 Resultados de los ensayos de finura, Minicono y densidad superficie específica de los cementos producidos a escala semi-industrial

Cementos	P-35	50%-2:1	50%-1:1	35%-2:1	35%-1:1
Mezclas	P	2	6	8	11
Finura	96	95	96	95	96
Minicono (cm)	9.49	7.16	7.03	8.82	8.75
Densidad (cm)	3.22	3	2.98	2.98	3

Los resultados del ensayo del Minicono de las mezclas producidas a escala semi-industrial no tuvieron grandes diferencias entre las mezclas con 50% de sustitución y las de 35%, aunque existe un ligero aumento en el orden contrario a los resultados obtenidos con las mezclas producidas a escala de laboratorio, o sea, la mezcla 6 presenta mayor demanda de agua que la 2 y la 11 que la 8. El factor que influye en este comportamiento es la finura, que a pesar de ser semejante en cada caso de comparación, corresponde el mayor valor de esta al menor diámetro del Minicono. Además el proceso de molienda es diferente, lo que hace que la distribución de tamaño de partícula de cada componente para cada cemento, difiera de la obtenida a escala de laboratorio.

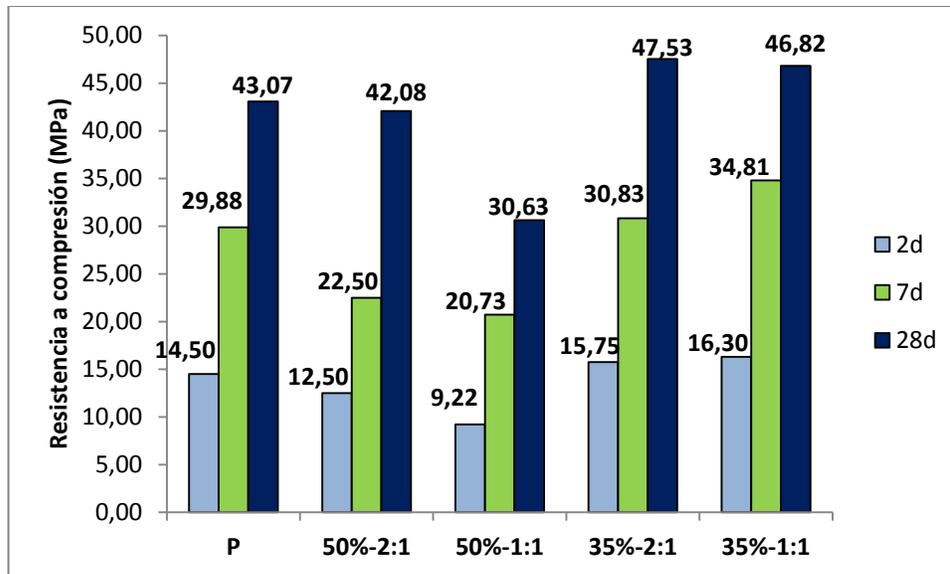
3.2.3 Análisis de resultados del ensayo de resistencia a compresión

Entre las mezclas que tienen un 50% de sustitución los resultados obtenidos son razonables ya que el aumento del carbonato de calcio disminuye el contenido de arcilla calcinada, la cual es responsable de la reacción puzolánica. A pesar de que la caliza en pequeñas proporciones favorece el aumento de la resistencia, creando sitios de nucleación, un exceso de la misma trae consecuencias desfavorables a las propiedades físico-mecánicas de los cementos. La mezcla 6, con sustitución del 50% del clínquer por una proporción 1:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio, queda en el rango de un Pz-25 según lo establecido en la norma (NC-96, 2001) Cementos con adiciones.

Las mezclas 8 y 11 con sustitución del 35% del clínquer dieron resultados de la resistencia a compresión similares. Teniendo en cuenta el incidente ocurrido en la molienda de la mezcla 11 se puede justificar su comportamiento y podemos concluir y corroborar que un aumento del carbonato de calcio a un nivel menor de sustitución tiene un efecto positivo en las propiedades físico-mecánicas.

Tabla 10 Resultados de la resistencia a compresión de los cementos elaborados a escala semi-industrial

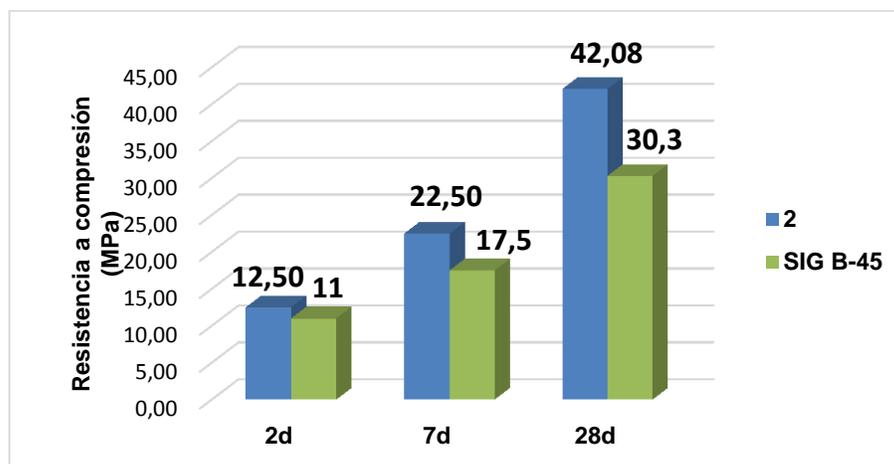
Cementos	P-35	50%-2:1	50%-1:1	35%-2:1	35%-1:1
Mezclas	P	2	6	8	11
2d (MPa)	14.50	12.50	9.22	15.75	16.30
7d (MPa)	29.88	22.50	20.73	30.83	34.81
28d (MPa)	43.07	42.08	30.63	47.53	46.82



Gráfica 7 Resultados del ensayo de resistencia a compresión

3.3 Comparación entre los resultados de la resistencia a compresión de los cementos SIG B-45 y 2

El cemento SIG B-45 fue producido en la prueba piloto realizada en Fábrica de cemento Siguaney, Sancti Spíritus en el año 2013. Presenta una finura de 89% pasado por el tamiz de 90 μm y en su composición una sustitución del clínquer del 50% por arcilla calcinada-carbonato de calcio en una proporción 2:1. Esta proporción fue similar a la utilizada en nuestro estudio para la mezcla número 2; pero con una finura de 95%. La gráfica 8 muestra los resultados de la resistencia a compresión de ambos cementos.



Gráfica 8 Comparación de los resultados de resistencia a compresión de la mezcla 2 y el SIG B-45

Como se muestra en la gráfica anterior, la mezcla 2 obtuvo mejores resultados de resistencia a compresión en las diferentes edades. Es válido aclarar que el resultado del cemento SIG B-45 mostrado a los 2 días en realidad se obtuvo a los 3 días y aun así el resultado de la mezcla 2 fue mayor. La finura es el factor determinante en estos resultados ya que el cemento SIG B-45 presenta una finura mucho menor que la mezcla 2.

3.4 Conclusiones parciales del capítulo

- La sustitución del clínquer por arcilla calcinada aumenta la superficie específica y la demanda de agua del cemento.
- Para la producción de cementos mezclados, con 50% de sustitución del clínquer, la proporción de arcilla calcinada-carbonato de calcio que permite obtener resultados satisfactorios de resistencia a compresión para un cemento P-35, según la norma NC (NC-95, 2001) es la de 2:1.
- En aquellos cementos mezclados que presentan sustitución del 35% la proporción que mejores prestaciones brinda, según lo establecidos en la NC (NC-95, 2001), es la relación 1:1.
- Los cementos con menor demanda de agua son los que presentan en su composición una relación 1:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio.

CONCLUSIONES

- Una finura alta en los cementos provoca un aumento de la demanda de agua, mientras que una finura baja influye en la disminución de la resistencia a compresión.
- Para cementos con sustitución del 35% del clínquer la proporción 1:1 de arcilla calcinada –carbonato de calcio es la que mejores propiedades físico-mecánicas garantiza en la producción de cemento P-35.
- La proporción 2:1 de arcilla calcinada-carbonato de calcio es la que permite obtener las prestaciones adecuadas en cementos con 50% de sustitución del clínquer en la producción de cementos mezclados P-35.
- La sustitución del 50% clínquer por la combinación arcilla calcinada-carbonato de calcio en una proporción de 1:1 permite producir cementos que cumplen los parámetros de calidad para un Pz-25.
- El aumento de los niveles de sustitución de arcilla calcinada así como las altas finuras de estos cementos ternarios traen como consecuencia el aumento de la demanda de agua.
- Se logró obtener a escala semi-industrial la finura determinada en el laboratorio para cada cemento capaz de garantizar las prestaciones adecuadas.

RECOMENDACIONES

- Indagar en el estudio de la demanda de agua en los cementos ternarios con adición de arcilla calcinada-carbonato de calcio.
- Evaluar el efecto de la intermolienda en la composición granulométrica en cada una de las materias primas del cemento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, K. D. P. & MARTÍNEZ, W. A. 2009. *Influencia de las variables de molienda en la resistencia a la compresión del cemento Pórtland Tipo I*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
- AL-AKHRAS, N. 2006. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack,. *Cement and Concrete Research*, 36.
- ALUJAS, A. 2010. *Obtención de un material puzlánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
- AUSTIN, L. G. & A., F. C. 1994. Diseño y Simulación de Circuitos de Molienda y clasificación. *In: EDICIONES, U. T. F. S. M. (ed.) 1ra ed.*
- BAI, J. 2003. Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC–PFA–MK binder compositions exposed to synthetic seawater. *Cement and Concrete Research*, 33.
- BARONIO, G. & BINDA, L. 1997. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials*, 11.
- CARRASCO, M. F. 2009. Materiales cementicios. *Cátedra de Tecnología del Hormigón, Universidad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina*, 1-45.
- CASTILLO, J. L. *Monografía. Compactación*. [Online]. Available: Monografias.com.htm.
- CASTILLO, R. 2010. *Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
- COL. Curado del hormigón. Available: http://www.icpa.org.ar/publico/files/curado_del_hormigon.pdf.
- CSI. 2010. Cement Industry Energy and CO2 Performance "Getting the Numbers Right". *World Business Council for Sustainable Development* [Online]. Available: www.wbcdcement.org.
- CSI, W.-. 2012. Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry. Emissions Monitoring and Reporting_Version 2.
- CYR, M., LAWRENCE, P. & RINGOT, E. 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36.
- DAMTOFT, J. S. 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38, 115-127.

- DANNER, T. 2013. *Reactivity of calcined clays, in Faculty of Natural Sciences and Technology*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Norwegian University of Science and Technology.
- DOPICO, J. 2009. *Contribución al uso de la adición mineral cal- puzolana, como sustituta parcial de altos volúmenes de cemento pórtland en la obtención de un hormigón estructural*. Título para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas:.
- DOPICO, J. & MARTIRENA, J. F. 2008. Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario. .
- ESCALONA, C. R. 2011. *Evaluación de los parámetros químicos – físicos del sistema (Clínker- Metacaolín - Carbonato de Calcio-Yeso) a edades tempranas*. Tesis de Diploma, Universidad central Marta Abreu de Las Villas.
- FERNÁNDEZ, M. 2006. *Hormigón de alta resistencia y durabilidad*. [Online]. Available: www.gecgr.co.cu/doc/Boletines/Conf06.htm.
- FERNÁNDEZ, R. 2009. *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, École Polytechnique Federale de Lausanne.
- FERNÁNDEZ, R., F. MARTIRENA & SCRIVENER, K. 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement & Concrete Research*, 41.
- GARTNER, E. 2004. Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. . *Cement and Concrete Research*, 34, 1489 – 1498.
- GAYOSO, R. A. 2000. Historia y futuro de los hormigones de altas prestaciones en Cuba, II Jornada de Ingeniería Civil en Cuba.
- HENDRIKS, C. A. 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. in Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- LAWRENCE, P. 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 35.
- MADANDOUST, R., SOBHANI, J. & ASHOORI, P. 2013. Concrete made with zeolite and metakaolin: Acomparision on the strength and durability properties. *Asian Journal of CiviL Engineering*, 14.
- MARTIRENA, J. F. 2003. *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
- MARTIRENA, J. F. 2004. *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa*. Univesidad Central Marta Abreu de las Villas.
- MATHIEU, A. 2013. *Investigation of cement substitution by blends of calcined*

- clays and limestone*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE.
- MONTENEGRO, J. 2011. *Consideraciones en el mezclado del concreto* [Online]. Lima, Peru. Available: <http://CivilGeeks.com.htm>.
- MULLER, C. J. 2005. *Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH.
- MÜLLER, N. & HARNISCH, J. 2008. *A blueprint for a climate friendly cement industry*. [Online]. Available: <http://www.panda.org/climatesavers>.
- MURAT, M. & COMEL, C. 1983. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and Concrete Research*, 13.
- NC-95 2001. Cemento Portland. Especificaciones. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-96 2001. *Cementos mezclados*. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-196-6 2007. Cemento Hidráulica-Método de ensayo-Determinación de la finura y lasuperficie específica La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-235 2005. Pastas de Cemento—Determinación de la Plasticidad y su variación en el tiempo por el Método del Minicono. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-499 2007. Cemento Hidráulico-Almacenamiento y transporte. La Habana Oficina Nacional de Normalización
- NC-506 2007. Cemento Hidráulico—Método de Ensayo—Determinación de la Resistencia Mecánica. . La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-507 2007. Cemento hidráulico—Método de ensayo—Análisis químico. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- NC-523 2007. Cemento Hidráulico-Método de ensayo-Determinación de la densidad. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.
- OSORIO, A., RESTREPO, G. & MARÍN, J. 2009. Molienda de clinker de cemento: evaluación de la influencia de la velocidad de giro del molino, el tiempo de residencia y la carga de los medios de molienda. *Dyna*, 76, 69-77.
- PURNELL, P. 2013. The carbon footprint of reinforced concrete. *Advances in Cement Research*, 25, 1-7.
- RESTREPO, A. 2009. Cement clinker grinding: Evaluation of mill spin speed, residence time and grinding media load.
- ROSELL, M. 2010. *Zeolita Natural Cubana del Tipo Clinoptilolita-Heulandita como Material Cementicio Suplementario en Hormigones*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas

- ROSSEN, J. 2010. *Ternary cement blends based on metakaolin and limestone*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, EPFL Lausanne.
- SABIR, B. B., WIL, S. & BAI, J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete. *Cement & Concrete Composites*, 23, 441–454.
- SCHNEIDER, M. 2011. Sustainable cement production present and future. . *Cement & Concrete Research*, 41, 642-650.
- TALERO, R. 2005. Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences. *Cement and Concrete Research*, 35.
- TAYLOR, H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*. Academic Press, Londres (Inglaterra).
- VIZCAÍNO, L. M. 2014. *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer – arcilla calcinada -caliza*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
- WEB, P. C. A. 2013. [Online]. Available: <http://www.cement.org>.

ANEXOS

Anexo I Mediciones de los diámetros de la pastilla del Mnicono

Mezclas	Diámetro 1	Diámetro 2	Diámetro 3	Diámetro 4	Promedio
P	11.08	10.74	10.68	10.4	10.725
1	7.75	7.81	7.97	7.705	7.80875
2	7.445	7.55	7.315	7.3	7.4025
3	6.86	6.835	6.855	6.875	6.85625
4	8.715	8.645	8.625	8.66	8.66125
5	8.46	8.5	8.565	8.55	8.51875
6	7.76	7.835	7.75	7.74	7.77125
7	9.21	9.11	9.365	-	9.22833333
8	9.075	8.955	9.18	9.09	9.075
9	-	8.33	8.53	8.16	8.34
10	9.67	9.725	9.71	9.45	9.63875
11	8.87	8.97	8.79	8.78	8.8525
12	8.825	9.025	8.775	8.71	8.83375

Anexo II Resultados del análisis químico de las mezclas producidas a escala de laboratorio

Mezclas	P	50% - 2:1			50%-1:1			35%-2:1			35%-1:1		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	19.72	29.23	29.45	29.79	23.22	24.45	24.28	24.70	25.88	25.04	22.02	22.04	22.60
Fe ₂ O ₃	2.87	3.83	2.87	3.83	1.91	2.87	3.83	3.83	1.91	1.91	2.87	2.87	3.83
Al ₂ O ₃	5.25	4.17	4.91	4.67	3.96	5.28	4.67	4.81	5.18	4.91	5.42	5.42	5.79
CaO	62.45	49.52	48.45	48.45	52.22	46.29	46.29	50.87	50.33	53.29	54.91	55.45	55.72
MgO	2.70	2.70	2.70	1.93	1.16	1.93	1.16	2.90	2.90	2.32	2.70	2.51	1.16
SO ₃	1.61	2.28	2.24	2.30	2.13	2.18	2.15	1.81	2.02	1.96	1.83	1.97	2.13
RI	5.54	25.89	25.47	26.22	19.81	20.35	20.72	17.93	18.23	18.99	16.34	15.76	15.29
PPI	1.08	7.83	8.16	8.50	12.05	11.41	12.07	6.27	6.26	6.25	7.15	7.95	8.07
CaO Libre	1.49	1.54	1.62	1.71	1.76	1.71	2.06	2.15	2.06	2.06	2.15	1.98	1.93

Anexo III Composición química de los cementos obtenidos a escala semi-industrial

Mezclas	P	2	6	8	11
SiO ₂	19.72	29.12	24.31	27.69	24.89
Fe ₂ O ₃	2.18	2.43	3.92	2.20	3.25
Al ₂ O ₃	5.78	4.90	5.43	4.82	5.27
CaO	60.43	44.64	48.35	48.71	51.81
MgO	3.12	2.84	2.57	2.96	1.97
SO ₃	1.54	2.15	2.15	2.12	2.40
RI	6.04	28.63	18.83	19.31	14.27
PPI	1.26	8.94	14.04	5.22	7.14
CaO Libre	1.55	1.68	2.12	2.01	1.79