

UNIVERSIDAD CENTRAL “MARTA ABREU” DE LAS VILLAS

FACULTAD DE CONSTRUCCIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL



Trabajo de Diploma

“Influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en su empleo para la producción de cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso”

Autora: Yaité Yanes Ruiz

Tutores: MSc. Roger Samuel Almenares Reyes

Dr. Adrián Alujas Díaz

Consultante: Dr. Ing. Sergio Betancourt Rodríguez

Santa Clara

2014

Pensamiento

Empezamos a comprender que el fin de la investigación no es la acumulación de hechos sino su comprensión, y que ésta solo se obtiene arriesgando y desarrollando hipótesis precisas que tengan un contenido empírico más amplio que sus predecesoras.

Bunge. M

Dedicatoria

“A toda mi familia,

En especial a mi madre, por no encontrarse aquí y sentirla tan presente”

Agradecimientos

Pensar en agradecer se hace pequeño ante tantos sacrificios y hermosos momentos que me han sido regalados.

Mi más sincera gratitud:

A Roger Samuel Almenares Reyes, por su incondicional supervisión para la confección de este trabajo.

A Sergio Betancourt y Adrián Alujas por la sabia atención prestada.

A los trabajadores de la fábrica de cemento Siguaney en Sancti Spíritus, en especial a María Luisa, Candela y Roberto.

A los trabajadores de la Geominera Centro en Villa Clara en especial a Florencio Arcial y Felipito.

A todos mis profesores durante 5 años de universidad, por la confianza, paciencia, y conocimiento dispuesto en mis manos, en especial a Miguel Pino y Mario Bermúdez a los que me llevo en mi corazón más que profesionales, como seres humanos.

A mi otra familia en Mayajigua que aunque hoy ausente me acogieron un día en su corazón y desde entonces le estaré eternamente en deuda.

A todos mis compañeros de aula, colegas de estudios, camaradas de fiesta, amigos entrañables.

A Yanelis y Jose por su ayuda y lealtad incansable, a Dailenis por su entrega ilimitada, a Arlettis por su sinceridad a tiempo completo, a ellos por encontrarse siempre junto a mí y hacer de mis problemas los suyos.

A toda mi familia, en especial a la de zaza por su apoyo, sacrificio y amor inmenso aún en momentos difíciles.

A mi hermana, mi padre y mi madre en particular, por su consagración aún en la distancia.

“Sea eterno mi agradecimiento a todo aquel, que aún sin saberlo, puso su grano de arena para que hoy sea, exactamente, lo que un día soñé”

Resumen

En la presente investigación se evalúa el efecto de la composición química y mineralógica de las calizas sobre las propiedades físico - mecánicas de aglomerantes cementicios de base (48% de clínker, 30% de arcilla, 15% de caliza y 7% de yeso). Las calizas y la arcilla fueron elegidas según las características de su composición química, empleándose el mismo clínker y yeso usado para la producción industrial en la fábrica de cemento Siguaney. Para la formulación del cemento las materias primas fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partículas con una trituradora de mandíbulas y preparadas en un molino de bolas según la finura normada. A través de la proporción planteada, se produjeron 5 tipos de cementos, B45 LT1, B45 LT2, B45 RMD, B45 LV y B45 NM en un molino de bolas, manteniendo en cada proporción el clínker, la arcilla y el yeso empleado. Todas las materias primas fueron analizadas químicamente por vía húmeda. La identificación y cuantificación de las fases arcillosas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX). La Espectroscopia Infrarroja fue utilizada como método auxiliar para identificar y caracterizar la estructura de las calizas seleccionadas. Los cementos fueron evaluados a través del método de Calorimetría Isotérmica, para lo que se elaboraron 20 g de cada pasta con una relación agua / aglomerante = 0,5 obteniéndose lecturas cada 60 segundos durante 3 días. Además se prepararon cinco series de morteros para ser sometidos a ensayos de resistencia mecánica a la compresión a las edades de 3, 7 y 28 días. A partir del análisis de las curvas de calor liberado y calor acumulado así como los valores de resistencia a la compresión en morteros a 3, 7 y 28 días, se concluyó que no se observan diferencias apreciables entre los sistemas ante el empleo de diferentes tipos de caliza.

Abstract

In this research, the effect of chemical and mineralogical composition of limestone on the mechanical properties of cements base (48 % of clinker, 30 % of clay, 15 % of limestone and 7 % of gypsum) are analysed. Limestone and clay were elected according to the characteristics of their chemical composition, using the same clinker and gypsum than in industrial production in the cement factory Siguaney. For the formulation of cement, the raw materials were subjected to a process of particles size reduction, with a jaw grinder and prepared in a ball mill according to the regulated fineness. According to the proportions, five types of cement B45 were produced B45 LT1, B45 LT2, B45 RMD, B45 LV and B45 NM in a ball mill, keeping the clinker in each proportion, the clay and the employed gypsum. All the raw materials were analyzed chemically by wet way. The identification and quantification of the clayey phases came true for X-Ray Diffraction (DRX). The Infrared Spectroscopy was used as auxiliary method to identify and characterizing the structure of the selected limestone. Cements were evaluated through the Isothermic Calorimetry method, so that they elaborated 20 g of every paste with a w/c 0,5 taking readings every 60 seconds during 3 days. Besides, five series of mortars were subjected to mechanical resistance to the ages of 3, 7 and 28 days. From the analysis of the curves of liberated heat and cumulated heat as well as the values of compression strength in mortars to 3, 7 and 28 days, it was concluded that appreciable differences between different kinds of limestone in the systems, are not appreciated.

Índice

Pensamiento	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Resumen	IV
Abstract	V
Índice	VI
Introducción.....	1
Capítulo I. “Fundamentos teóricos sobre la utilización de adiciones caliza-arcilla calcinada en aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínker”	5
1.1 Cemento Portland. Generalidades	5
1.2 Hidratación del sistema CPO.....	6
1.3 Materiales Cementicios Suplementarios	8
1.3.1 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario.....	8
1.4 Cemento mezclado base clínker – arcilla calcinada – caliza-yeso	10
1.4 La caliza como material cementicio suplementario	12
1.4.1 Influencia de la caliza como materia prima para la fabricación de clínker ...	12
1.4.2 Influencia de la caliza como adición en la producción de cementos.....	13
1.4.3 Disponibilidad de las calizas como MCS	14
1.5 Métodos para la evaluación de la actividad puzolánica.	15
1.6 Conclusiones Parciales	17

Capítulo II. Caracterización de las materias primas y diseño experimental de los ensayos para la evaluación de los cementos resultantes	18
2.1 Muestreo y caracterización de la materia prima.....	18
2.1.1 Selección de las muestras	18
2.1.2 Muestreo de los yacimientos	21
2.2 Preparación de los cementos base clínker-caliza-yeso-arcilla calcinada.....	23
2.3 Caracterización de las materias primas	25
2.4 Evaluación de la influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en las propiedades del cemento	25
2.4.1 Ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados	25
2.4.2 Evaluación del comportamiento en pastas.....	26
Capítulo III. Evaluación de la influencia de las calizas en el comportamiento de cementos base clínker-caliza-yeso-arcilla calcinada	28
3.1 Caracterización química y mineralógica de las materias primas.....	28
3.2 Caracterización morfológica de las materias primas y los cementos mezclados .	31
3.3 Influencia de las calizas en la hidratación de los cementos base clínker-caliza-arcilla calcinada-yeso	32
3.3 Influencia de la composición de las calizas en la resistencia del cemento.....	35
Conclusiones Generales	37
Recomendaciones	38
Bibliografías	¡Error! Marcador no definido.
Anexos.....	44

Introducción

El cemento Portland es hoy día uno de los materiales más empleados en la vida moderna. Su producción crece de forma acelerada, incrementándose anualmente en cerca de un 3,5 %. Con la producción del mismo se generan cerca del 8% de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico, convirtiéndose en uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta. A partir de esta problemática se han definido varias estrategias para la reducción de las emisiones de CO₂. Entre estas se encuentran, el incremento de la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, el uso de desechos como combustibles fósiles y la disminución de la relación clínker / aglomerante (Price, 1999).

La sustitución del clínker por adiciones minerales con carácter puzolánico se ha convertido en la alternativa con mayor perspectiva de aplicación. Algunas de las adiciones más empleadas son las cenizas volantes, escorias granuladas, cenizas de cascara de arroz, cenizas de caña de azúcar y humo de sílice. Dentro de las puzolanas utilizadas como adición también se encuentra las arcillas calcinadas, que se caracterizan por su alto contenido de alúmina y alta reactividad (Alujas, 2010). Sin embargo, el empleo de las arcillas calcinadas se encuentra limitado principalmente por la disponibilidad de la Portlandita que se libera durante la hidratación del clínker.

En el desarrollo de sistemas cementicios con altos porcentos de sustitución de clínker se presentan frecuentemente combinaciones de varios materiales. Tal es el caso de los aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, mediante los cuales se logran altos volúmenes de sustitución de clínker por una relación 2:1 de arcilla calcinada y carbonato de calcio. El empleo de estos cementos, donde se logra un 45% de sustitución de clínker al emplear 30% de arcilla calcinada y 15% de caliza, permite la reducción de aproximadamente entre 270 y 300 kg de CO₂ emitido por tonelada de material en relación al cemento P-35 (Vizcaíno, 2014). La incorporación de la caliza en el sistema favorece el aumento del volumen de sólidos, y por consiguiente el incremento de las propiedades mecánicas y de la permeabilidad (Weerd, 2011).

La caliza constituye una de las materias primas fundamentales utilizadas en la producción del clínker. Estos recursos minerales se encuentran ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Sin embargo, su calidad y contenido de impurezas limita en algunos casos su utilización en la producción de clínker. Existe limitada información acerca de la influencia de las características de las calizas en su empleo como materiales cementicios

suplementarios en aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso. La presente investigación se inscribe en el marco del Proyecto Internacional Cemento Bajo Carbono, financiado por la División de Cambio Climático de la COSUDE (Agencia Suiza para la cooperación y desarrollo) que se encuentra integrado fundamentalmente por Cuba, India y Suiza, bajo la supervisión de investigadores del Centro de Investigaciones y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) en la Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Cuba.

Como **problema de la investigación** se establece la siguiente interrogante: ¿cómo influye la composición química y mineralógica de las calizas en las propiedades físico - mecánicas de aglomerantes cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, con contenido de caliza de un 15%?

Como **hipótesis** se plantea que, al utilizar adiciones de un 15% de caliza con diferentes contenidos de magnesio y carbonato de calcio en aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, es posible obtener cementos que cumplan con valores de resistencia mecánica iguales o superiores a los valores establecidos para un cemento hidráulico P-35, según la norma cubana NC 95 - 2011.

Esta investigación tiene como **objeto de estudio** los aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso.

Objetivo general

Evaluar el efecto de la composición química y mineralógica de las calizas sobre las propiedades físico - mecánicas de aglomerantes cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, con contenido de caliza de un 15%.

Objetivos específicos

1. Caracterizar química y mineralógicamente las calizas empleadas en la formulación de los aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso.
2. Determinar la influencia del contenido de magnesio y de carbonato de calcio de las calizas en la hidratación a edades tempranas de aglomerantes de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso con contenido de caliza de un 15%.
3. Determinar la influencia del contenido de magnesio y de carbonato de calcio en la resistencia mecánica de morteros elaborados con cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, con contenido de caliza de un 15%.

Tareas de la Investigación

- a. Sistematización del conocimiento sobre la influencia del magnesio y la pureza del carbonato de calcio en las propiedades del cemento bajo carbono a partir de la búsqueda y análisis de la información bibliográfica relacionada con los cementos adicionados con caliza.
- b. Selección, toma y preparación de las muestras.
- c. Caracterización de las calizas, material arcilloso, clínker y yeso.
- d. Activación térmica de la arcilla a 750 °C.
- e. Formulación del sistema cementicio B45 a partir de la molienda de (48 % de clínker, 30 % de arcillas calcinadas, 15 % de caliza, 7 % de yeso).
- f. Evaluación de las propiedades del producto obtenido con las técnicas de calorimetría isotérmica y morteros normalizados.
- g. Evaluación de la influencia del contenido de magnesio y la pureza del carbonato de calcio en las propiedades de los productos obtenidos, en pastas y morteros.

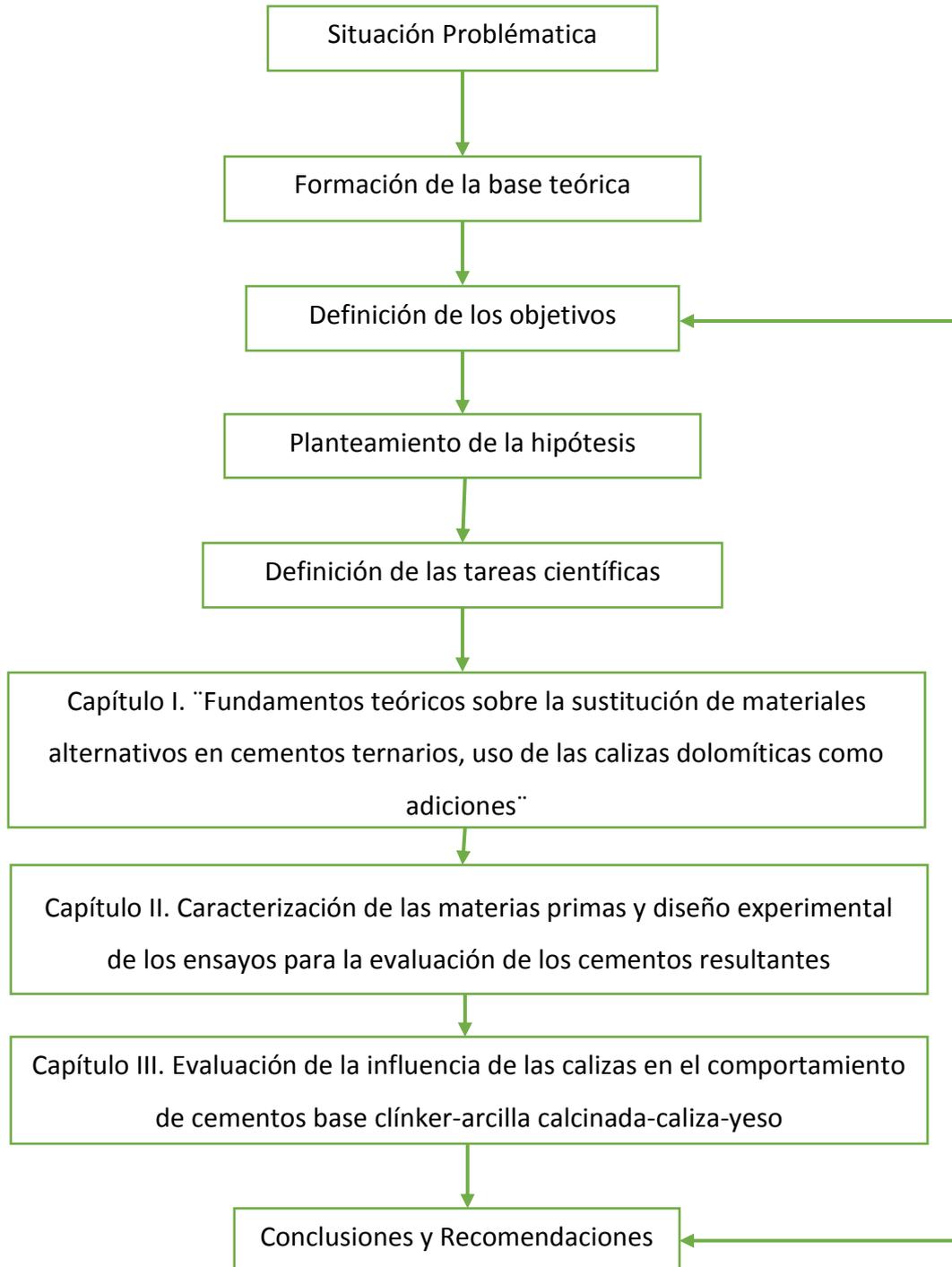
Estructura del Informe de Investigación

Capítulo I. Se presenta una revisión bibliográfica acerca de la elaboración de cementos ternarios y el empleo de la caliza como material cementicio suplementario.

Capítulo II. Se presenta la caracterización de las materias primas y diseño experimental de la investigación.

Capítulo III. Se presentan los resultados y análisis de la obtención de cementos ternarios con alto por ciento de sustitución de clínker, con el empleo de diferentes calizas.

Esquema Metodológico de la investigación



Capítulo I. “Fundamentos teóricos sobre la utilización de adiciones caliza-arcilla calcinada en aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínker”

1.1 Cemento Portland. Generalidades

El cemento Portland (CPO) es uno de los materiales más empleados a nivel mundial en la actualidad. Este material se fabrica en aproximadamente 150 países, principalmente en Asia, Europa, y el Medio Oriente (Hendriks C, 1998). Su uso universal en prácticamente todos los trabajos de la construcción, su costo relativamente bajo, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido la causa de que hoy en día este aglomerante haya desplazado a todos los que le antecedieron, que han quedado relegados a aplicaciones menores en trabajos de albañilería. Su producción crece aceleradamente, con volúmenes de producción que continuarán aumentando en los próximos años, con estimados de crecimiento entre el 120-180% para el año 2020 (Vanderley M, 2002).

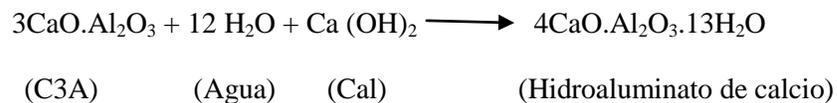
El proceso de obtención del cemento Portland se encuentra montado sobre la base de la explotación intensiva de recursos no renovables (materias primas y combustibles), y se emiten a través del mismo significativos volúmenes de gases de efecto invernadero, sobre todo en los procesos asociados a la producción de clínker, el principal componente del CPO (Martírena H, 2003). Para solucionar los problemas medioambientales asociados a la producción de CPO la industria del cemento ha definido como medidas fundamentales mejorar la eficiencia energética, el uso de desechos como combustibles fósiles y la reducción de la relación clínker / cemento en el aglomerante. (Castillo, 2010)

La reducción de los consumos de clínker para la producción de diversos y nuevos tipos de cemento, se ha convertido en la temática de mayor interés por parte de productores e investigadores. (Castillo, 2010). Sobre la base de esto se desarrolla intensamente las investigaciones de nuevas formulaciones de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínker, buscando al mismo tiempo mantener o mejorar las prestaciones físico-mecánicas y la durabilidad (Schneider et al., 2011).

1.2 Hidratación del sistema CPO

La composición química media de un cemento Portland, según Calleja (1974), está formada por un 62,5 % de CaO (cal combinada), un 21 % de SiO₂ (sílice), un 6,5 % de Al₂O₃ (alúmina), un 2,5 % de Fe₂O₃ (hierro) y otros minoritarios. Estos son los cuatro componentes principales del cemento, de carácter básico la cal, y de carácter ácido los otros tres. Estos componentes no se encuentran libres en el cemento, sino en forma de silicatos, aluminatos y ferritos cálcicos, que son los componentes hidráulicos del mismo o componentes potenciales. Dado el carácter hidráulico de la pasta de cemento, cuando el mismo se encuentra en contacto con el agua de amasado ocurren una serie de fenómenos asociados a los procesos de hidratación, de los cuales los más importantes son el fraguado y el endurecimiento (Betancourt, 2010).

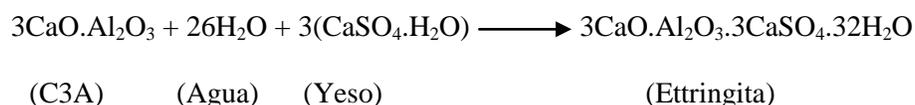
Entre las fases que reaccionan más rápido se encuentra el aluminato tricálcico (C3A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente (Betancourt, 2010):



La forma estable del hidroaluminato (con seis moléculas de agua) cristaliza en el sistema cúbico y se forma como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua:



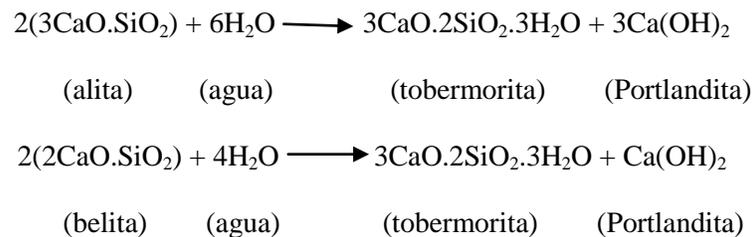
Para retardar el fraguado del cemento, el yeso desempeña el papel de surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en hidrosulfoaluminato cálcico (ettringita) al principio de la hidratación del cemento (Betancourt, 2010).



La ettringita (fase AFt) se segrega, precipitándose sobre los granos de aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), retardando así la llegada del agua y por tanto el fraguado del cemento, condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasado, reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces el monosulfato cálcico (Betancourt, 2010):

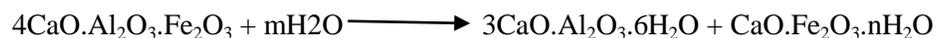


La resistencia del sistema cementicio evoluciona de manera progresiva y se debe fundamentalmente a la formación de hidrosilicatos de calcio como consecuencia de la hidratación de la alita y la belita, según se expone en las reacciones siguientes (Betancourt, 2010):



En ambas reacciones se observa la formación de dos compuestos básicos, la tobermorita y la Portlandita. La tobermorita constituye la fase más importante de los productos de hidratación del CPO, y es precisamente el mineral que aporta las buenas propiedades mecánicas y químicas que posee el cemento.

En la siguiente reacción el ferrito-aluminato tetracálcico reacciona con el agua de amasado para formar el hidroaluminato y el hidroferrito, (Betancourt, 2010):



1.3 Materiales Cementicios Suplementarios

Los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) son aquellos materiales que, a través de su actividad de carácter hidráulico o puzolánico, contribuyen a mantener o incrementar las propiedades de los hormigones en su estado endurecido. Dentro del amplio grupo de MCS se encuentran las puzolanas, que se definen como aquellos materiales naturales o artificiales, ricos en sílice y alúmina, capaces de reaccionar con el hidróxido de calcio en presencia de agua para formar compuestos con propiedades cementantes" (Massaza, 1974). Las puzolanas se clasifican en dos grandes grupos: naturales y artificiales, aunque existe un grupo intermedio constituido por puzolanas naturales que necesitan tratamientos térmicos de activación. En este último grupo se encuentran los materiales arcillosos que permiten la formación de compuestos puzolánicamente activos en dependencia de su estructura, constitución mineralógica, composición química, temperatura y tiempo de cocción y de enfriado (Massaza, 1993).

A través de la combinación de las puzolanas y el cemento Portland, el hidróxido de calcio del sistema reacciona con los aluminosilicatos presentes en ella durante el proceso de hidratación, formando compuestos cementantes.

El empleo de esta combinación se manifiesta a través de varias características fundamentales: el relativamente lento desarrollo de la resistencia mecánica, la disminución de la liberación del calor por masa de aglomerante, la disminución del contenido del hidróxido de calcio a través de la reacción puzolánica y el refinamiento de la estructura de poros, que trae consigo el incremento de la durabilidad y la resistencia mecánicas. El lento desarrollo de la reacción puzolánica permite que los productos que se generan en la misma rellenen de forma muy eficiente los espacios capilares que quedan después de la hidratación de los componentes del cemento (Quintana, 2005).

1.3.1 Arcillas calcinadas como material cementicio suplementario

A partir de las razones ecológicas y económicas que cuestionan el empleo de grandes cantidades de clínker, se produce un incremento en la demanda de materiales alternativos suplementarios. Entre ellos se encuentran los materiales arcillosos que se encuentran en

grandes cantidades a través de las diferentes formaciones geológicas ocurridas en numerosas partes del mundo (Schneider, 2011). Se conoce que la sustitución en el cemento por arcillas calcinadas mejora las características del cemento. Tal es el caso del metacaolín, que se obtiene a partir de arcillas caoliníticas de alta pureza, para el cual se reportan que mejora la resistencia mecánica de los morteros, refina la micro estructura de los poros y aumenta la durabilidad (Rossen, 2011).

Los arcillas caoliníticas no pueden ser empleadas como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. (Shi and R L, 2001). Para alcanzar el máximo potencial de las mismas se activan térmicamente, a partir de un intervalo de temperatura que depende del tipo de arcilla, grado de cristalinidad y distribución granulométrica (Todor, 1976).

El proceso de calcinación de las arcillas se distingue por varios períodos. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250°C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH-estructurales (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química (Heller-Kallai, 2006). La pérdida de los OH- desestabiliza eléctricamente la estructura, especialmente en la zona de la capa octaédrica. Es por eso que en las arcillas calcinadas las fases de alúmina juegan un papel muy importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas de la estructura las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de deshidroxilación. La desestabilización de cargas eléctricas y la ruptura de los enlaces químicos por el calentamiento provocan el colapso parcial de la estructura, sobre todo en la dirección perpendicular a las láminas que forman la estructura (Brown, 1961).

A partir de arcillas con contenidos de caolinita del 40% es posible obtener un material de reactividad similar al del metacaolín comercial, lo cual avala la utilización de suelos arcillosos cubanos con relativamente bajos contenidos de caolín en la obtención de puzolanas para la industria cubana del cemento. La ventana óptima de activación térmica

para estos materiales parece estar entre 600-800 °C. Cuando la temperatura se acerca a los 900 °C, se produce una drástica caída en la superficie específica, que se refleja en una disminución de la actividad puzolánica (Alujas, 2010).

1.4 Cemento mezclado de base clínker – arcilla calcinada – caliza-yeso

Los cementos mezclados o también llamados cementos compuestos no son más que cementos con incorporación de adiciones de diferentes tipos para la sustitución parcial del clínker en el aglomerante. Entre estos se encuentran los conocidos cementos puzolánicos. (Castillo, 2010), De manera general las adiciones minerales realizan una importante contribución a la formación de productos de hidratación(He, 1995).

Los cementos mezclados propician como ventaja respecto a los cementos Portland la transformación de la Portlandita, la cual se forma mediante la hidratación del cemento Portland, en hidrosilicato de calcio a través de la reacción puzolánica. Paralelamente ocurre la reducción del desprendimiento de calor durante la hidratación y un refinamiento de la porosidad en la pasta de cemento (Feldman, 1984)

Desde su surgimiento hasta la actualidad, los cementos mezclados han incrementado su variabilidad y tipología. En el caso de regiones como el continente europeo la industria cementera tiene recogido en sus requerimientos normativos 26 tipos de cementos mezclados (Al-Akhras, 2006). En su origen, los cementos mezclados conformaban sistemas binarios al combinar el cemento Portland con un material cementicio suplementario. 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. (Castillo, 2010)

El sistema base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso emplea el metacaolín como puzolana rica en alúmina. La reacción puzolánica del metacaolín en cementos mezclados puede describirse como:



Si adicionalmente se suministra además carbonato de calcio al sistema a través de una fuente externa, por ejemplo, piedra caliza, las fases aluminicas reaccionan con este y forman las siguientes fases:



Sobre este principio, es posible sustituir parcialmente el clínker por una masa similar de una mezcla de relación 2:1 de metacaolín y carbonato de calcio, para formar productos de hidratación capaces de rellenar el sistema de poros de la matriz y contribuir a la resistencia. Investigaciones recientes basadas en la modelación termodinámica (Rossen, 2012) muestran que es posible sustituir hasta un 60% de clínker sin que se produzca una significativa disminución del volumen de productos de reacción que se produce en la hidratación del cemento, por lo que no se compromete la resistencia del material. Las fases aluminicas reaccionan más rápido, de forma que la resistencia a edades tempranas no se afecta. Este nuevo sistema cementicio puede elevar los límites de sustitución de clínker sin comprometer el comportamiento de los cementos. Este sistema permite el empleo de arcillas de bajo contenido de caolinita, que permiten obtener cementos con propiedades muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Martírena, 2013).

La adición de piedra caliza a la mezcla de cemento influye en las características físicas del producto. Las partículas de carbonato de calcio actúan como *filler*, supliendo las discontinuidades en la granulometría del clínker y acelerando la velocidad de hidratación en presencia de partículas muy finas (Mohammad, 2012). De acuerdo con Matschei et al. (2007), en pequeñas concentraciones, la piedra caliza (calcita) reacciona completamente para formar varias fases de carboaluminatos. La cantidad de sulfato en el sistema controla la extensión de la reactividad de la piedra caliza. Cuando el contenido de sulfato aumenta, la probabilidad de que la calcita no reaccione también aumenta.

La formulación de cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso permiten disminuir considerablemente el contenido de clínker en el aglomerante. Este sistema favorece la producción de varias fases de aluminatos hidratados, en contraposición con los

sistemas tradicionales donde los principales productos de reacción son los silicatos hidratados. Los aglomerantes base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso han demostrado propiedades similares al P-35 (Vizcaíno, 2014).

1.4 La caliza como material cementicio suplementario

1.4.1 Influencia de la caliza como materia prima para la fabricación de clínker

Las calizas constituyen la principal fuente de calcio para la producción de clínker, las mismas representan del 70 al 90 % de las materias primas empleadas. A partir su descomposición se obtienen los cuatro componentes principales del clínker (alita, belita, C_3A y C_4AF). Asociados a estos en el clínker industrial se encuentran otros componentes minoritarios que a pesar de estar presentes en cantidades relativamente pequeñas pueden afectar la hidratación del clínker, causando cambios en la cantidad relativa de los componentes principales así como la formación de nuevas fases que poseen una contribución individual a la calidad del clínker.

Los componentes minoritarios se introducen como impurezas en la composición de las calizas. Tal es el caso del óxido de magnesio, proviene fundamentalmente del mineral dolomita ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) y del mineral magnesita ($MgCO_3$).

El Mg^{2+} se concentra preferentemente en la fase ferrítica, más que en el C_3S y el C_3A , valores superiores al 2% podrían provocar la aparición de cristales de periclasa lo que se acentúa al 5% de ahí que se encuentre limitado a este por ciento.

La hidratación de esta fase tiene lugar cuando las reacciones de hidratación de los componentes mayoritarios del cemento prácticamente ya han finalizado y la masa de cemento ya ha fraguado y endurecido. Como hay aumento de volumen, pueden aparecer grietas junto a los granos de periclasa, que pueden disminuir considerablemente la resistencia mecánica del hormigón o el mortero, o incluso provocar su desintegración. Por tanto, hace que los cementos presenten inestabilidad en el volumen.

1.4.2 Influencia de la caliza como adición en la producción de cementos

La roca caliza se ha convertido en un material de gran interés para ser empleada en su estado natural finamente molida como un sustituto parcial del clínker. La misma tiene la ventaja de ser abundante, barata, y sin el costo ambiental asociado a la producción de clínker. La producción de cementos con la incorporación de la piedra caliza como extensor del clínker se ha diseminado de forma internacional. Europa y Canadá muestran una amplia producción desde los años 1990s (Kirk, 2013).

Históricamente el empleo de la caliza se encontraba permitido por las normas ASTM solo hasta un 5% (porcentaje másico) en el cemento. A partir de este contenido mínimo los cementos elaborados en presencia de su adición manifiestan propiedades comparables y en algunos casos hasta superiores a aquellas propiedades logradas para cementos puros.

En la actualidad los estudios que fomentan su empleo en cantidades superiores, han logrado resultados consistentes, se ha definido por los estándares ASTM C 595-12 un cemento de tipo II que puede incluir hasta un 15% de polvo de piedra caliza como material sustituto en el cemento (Antoni M, 2012).

La participación de la caliza en las reacciones de hidratación del cemento se encuentra limitada por el contenido de C_3S . Esta interactúa químicamente con las fases del cemento para estabilizar la fase de carboaluminatos a costa de la formación de monosulfoaluminatos. Esta acción dentro de ciertos límites, aumenta la cantidad de ettringita formada, lo que conduce al aumento del volumen de sólidos, y por consiguiente al aumento de las propiedades mecánicas (Weerdt, 2011). A través de su empleo se manifiesta un efecto de relleno en la mezcla, lo cual conduce al decrecimiento de la porosidad de la pasta, a este efecto se le atribuye el aumento de la resistencia mecánica a la compresión.

Investigaciones precedentes han estudiado el efecto de la calidad de la caliza sobre la hidratación del cemento Portland además de la influencia en las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y la porosidad. Los resultados de las investigaciones concluyen que no existe influencia significativa en el grado de hidratación y la porosidad, y se obtienen resistencias similares a las CPO tanto para calizas de alta calidad como para calizas dolomíticas con bajos niveles de sustitución (Blanco, 2012)

Se ha evaluado la afinidad química que se puede establecer entre la caliza y otros materiales suplementarios como componentes del sistema cementicio. Se obtiene resultados

de combinar en diferentes proporciones el polvo de piedra caliza con las cenizas volantes, el metacaolín y arcillas cubanas de baja pureza activadas térmicamente. En sistemas que contienen una baja cantidad de polvo de caliza (<5%) y altas cantidades de cenizas volantes (30%), actúan de manera similar al cemento que no contiene polvo de piedra caliza. Unido al metacaolín en un (40%) de sustitución con (10%) de polvo de piedra caliza fina ofrece resistencias a la compresión similares o mayores que el CPO. Sin embargo, para una pasta similar en la cual se usa cenizas volantes, la resistencia a la compresión resultan sustancialmente más bajas que cuando se sustituye el (10%) en pastas modificadas con metacaolín, demostrando los efectos sinérgicos del uso de polvo de piedra caliza fina con metacaolín (Kirk, 2013). Ambos materiales se han evaluado de forma separada en una mezcla con cemento Portland, de igual forma reaccionan más rápido entre ellos. En los sistemas cemento-metacaolín las fases principales que se forman son ettringita, strattlingita y monosulfato, mientras que en los sistemas con caliza se identifica la formación de hemi y mono carboaluminatos de calcio desde edades muy tempranas, a partir de la reacción entre el carbonato de calcio y las fases alumínicas formadas en la hidratación (Martírena, 2013)

La caliza ha sido evaluada con arcillas cubanas de baja pureza de caolinita mostrando comportamientos similares. Las propiedades de los cementos producidos en presencia de sustituciones de clínker por la combinación de las mismas son muy similares a las de los cementos ternarios donde se utiliza metacaolín (Martírena, 2013).

1.4.3 Disponibilidad de las calizas como MCS

El componente calcáreo para la producción de cemento es usualmente, cualquier roca o producto que contenga carbonato de calcio (CaCO_3). Las rocas usadas como materias primas en la fabricación del clínker, que nos aportan el carbonato de calcio, son muy abundantes en la naturaleza e incluyen todos los tipos de caliza procedentes de todas las formaciones geológicas. A partir del proceso de producción del clínker se definen algunos tipos de caliza de estas formaciones geológicas como materia prima no óptima para la producción, debido a los porcentos de impurezas presentes en su composición química.

A nivel mundial existen números afloramientos de calizas que presentan limitaciones para su empleo en la producción de clínker, debido a su composición. Algunos países como la

India exponen dentro de sus reservas la existencia significativa de calizas que contienen cantidades variables de carbonato de magnesio.

Existen variedades de calizas que contienen entre 30% y 45% de carbonato de magnesio clasificadas todas como caliza dolomítica. También se presentan otras clasificaciones como las calizas magnesianas con menos del 50% de carbonato de magnesio y las encrinitas formadas por tallos de crinoides contienen en su composición el mineral dolomita, aunque la cantidad de calcita representa siempre más del 50% del total (si no sería una dolomía). En la naturaleza se identifican otras numerosas variedades que según su clasificación genética se agrupan en calizas autóctonas, calizas alóctonas y calizas metasomáticas, estas según los diferentes ambientes de deposición, detalles físico-químicos del ambiente y modos de formación, pueden presentar contenidos de magnesio variable en su composición (Joaquín, 2001).

Al prestar atención a los contenidos de magnesio presentes en las calizas referidas, se hace evidente que las mismas se encuentran limitadas a ser empleadas para la obtención de clínker, como aspecto positivo a evaluar en ellas, se reporta para calizas dolomíticas, valores de resistencia obtenidos por sistemas cementicios que la emplean, similares a valores de resistencia obtenidos por sistemas CPO. A partir de los aspectos valorados anteriormente así como la existencia de la misma en cantidades suficientes, se propicia el desarrollo de investigaciones encaminadas a la evaluación de diferentes tipos de calizas en sistemas cementicios con altos porcentos de sustitución de clínker, principalmente aquellas que se delimitan como rechazadas.

1.5 Métodos para la evaluación de la actividad puzolánica.

Las reacciones puzolánicas se produce entre los componentes ácidos y los componentes básicos. Al igual que los procesos de hidratación del cemento, transcurren de acuerdo con las leyes cinéticas de las reacciones heterogéneas en estado sólido con presencia de fenómenos difusivos y marcada influencia de factores de tipo interno como la composición química y mineralógica, morfología interna, contenido de fase vítrea, superficie específica y finura y otros externos como la temperatura, la humedad, la presencia de aditivos y la calidad de la cal. (Castillo, 2010) Estos se manifiestan de forma determinante para favorecer o afectar la actividad puzolánica. La velocidad de reacción cal puzolana aumenta de forma directa con respecto a la finura y la temperatura. A mayor superficie específica o

finura aumenta la velocidad (De Las Cuevas, 2001), esto también sucede con el incremento de la temperatura a edades tempranas (Diamond, 2001). Las condiciones de curado también influyen en el desarrollo de la reacción cal puzolana, favoreciéndose en presencia de agua más que cuando el curado ocurre al aire, por lo que se hace necesario períodos de curado más largo para asegurar la contribución de resistencia de la reacción puzolánica (Montes, 2009).

Para evaluar la actividad puzolánica existen numerosos métodos, que precisan el análisis de factores internos y factores externos de la reacción. Para evaluar el seguimiento continuo de la reacción de hidratación en pastas, se identifica la Calorimetría Isotérmica, basada en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico, que aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CPO, de las reacciones puzolánicas y su cinética relativamente lenta (Pane, 2005). De esta forma, la cantidad de calor total acumulado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema. La medida de la velocidad o flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación (Alonso, 2001). Los ensayos de resistencia se basan en la evaluación de las resistencias a compresión que generan las puzolanas al reaccionar con la cal, son irremplazables para certificar el empleo de un material según su capacidad para resistir esfuerzos mecánicos. Sin embargo, la resistencia del material resulta insuficiente para evaluar otros procesos generados a través de la reacción puzolánica.

1.6 Conclusiones Parciales

- El uso de materiales cementicios suplementarios se presenta como la alternativa más viable para disminuir las emisiones de CO₂, costos energéticos y el uso renovable de los recursos naturales. Los mismos se manifiestan como la principal tendencia para reducir considerablemente el factor clínker en la producción de cemento.
- A partir de los sistemas de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso se posibilita la sustitución de grandes volúmenes de clínker, los cuales pueden igualar y mejorar los niveles de prestaciones exigidos.
- El empleo de calizas como extensor del clínker en sistemas base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso disminuye la porosidad de la pasta y la resistencia mecánica a la compresión
- Existen variedades de calizas que según los contenidos de magnesio presentes en su composición química se encuentran limitadas a ser utilizadas en el proceso productivo del clínker. La existencia de las mismas de forma significativa propicia el estudio de su empleo como adición en sistemas base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso.

Capítulo II. Caracterización de las materias primas y diseño experimental de los ensayos para la evaluación de los cementos resultantes

El propósito de este estudio es investigar el efecto de la composición química y mineralógica de las calizas utilizadas como fuente de materia prima en la elaboración de sistemas cementicios base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso. En este capítulo se describen los criterios básicos para la selección toma y preparación de las muestras, y los procedimientos experimentales utilizados para la caracterización de las materias primas, la formulación de cementos ternarios y la evaluación de la influencia de las características de las calizas en las propiedades físicas del cemento.

2.1 Muestreo y caracterización de la materia prima

2.1.1 Selección de las muestras

Como criterios fundamentales para la selección de las calizas utilizadas en esta investigación se establece la presencia de diferentes contenidos de magnesio y carbonato de calcio en las materias primas. Hay que señalar, sin embargo, que la variabilidad en la composición química y mineralógica de las muestras está limitada por las condiciones de formación geológica del archipiélago cubano, donde predominan las calizas con un alto contenido de carbonato de calcio. Para la selección de los yacimientos de calizas a muestrear, se realizó un estudio preliminar de conjunto con especialistas de la Empresa Geominera Centro, quedando seleccionados cinco de estos, ubicados en la región central:

Calizas “Loma Vigía”



El área de este yacimiento se encuentra ubicada al O-SO del Poblado de Siguaney a una distancia en su parte más cercana de 1 km. En la región se presentan sedimentos cuaternarios, formaciones de los depósitos neo-platafórmicos y de cuenca post-volcánicas. La génesis del yacimiento está asociada a una trasgresión marina ocurrida durante el Oligoceno, donde se crearon las condiciones necesarias en un ambiente de aguas someras y tranquilas, con abundancia de organismos con esqueletos carbonatados. Estas rocas son en general de grano medio, no fosilíferas, de color gris oscuro a gris claro, pesadas, surcadas por numerosas vetillas rellenas por CaCO_3 y MgCO_3 . Su peso específico alcanza los $2,72 \text{ g/cm}^3$.

Las rocas de mayor interés desde el punto de vista ingeniero geológico son las calizas duras, las que se encuentran generalmente alteradas o intemperizadas en su superficie. La materia prima utilizada presenta óptimas condiciones para la producción de cemento gris, demostrado en los años de utilización y la calidad de este. (León González et al., 2011)

Piedra “Las Tapias”



El yacimiento Piedra “Las Tapias” se ubica a unos 7 km al Oeste de Taguasco, entre las Lomas Siguaney y Alonso Alfonso. Al igual que las anteriores este yacimiento pertenece a los sedimentos presentes en la región, formados por sedimentos cuaternarios, formaciones

de los depósitos neo-platafórmicos y de cuenca post-volcánicas. Estos pertenecen a la Formación Siguaney. Está compuesta por brechas calcáreas, calizas detríticas, biodendríticas y arcillosas, margas y areniscas polimétricas calcáreas.

Calizas “Nieves Morejón”

El yacimiento de calizas Nieves Morejón se localiza en el municipio de Cabaiguán, S. Spíritus a 3 km del poblado de Guayos y a 10 km de la capital provincial. En el yacimiento se observa la presencia de tres variedades de las rocas carbonatadas: calizas recristalizadas de cristales finos, organógenas, macizas de color blanco, crema y blanco crema; calizas recristalizadas de cristales finos, organógenas, agrietadas de color gris, gris oscuro y calizas brechosas muy destruidas, plegadas, de color gris oscuro a negro.

Las rocas de color blanco, blanco crema y crema según su composición química están representadas por las calizas de más alta pureza, donde el CaCO_3 es superior al 97 %, el MgCO_3 inferior al 2,3 % y el contenido de sílice es por debajo del 1,6 %. Esta roca es usada fundamentalmente en la producción de cemento blanco.

Calizas “Dolomita Remedios”



El yacimiento “Dolomita Remedios” está ubicado en la provincia de Las Villas, región Caibarién, municipio de Remedios, a la distancia de 2,7 km al sur de Remedios. El yacimiento está localizado en los estratos de la formación Calizas Remedios. El cuerpo de

dolomitas se formó por la presencia de una falla donde tuvo lugar el ascenso de las soluciones con alto contenido de magnesio que se sedimentaron en conjunto con los materiales carbonatados dando lugar a estas dolomitas calcáreas. La dolomitización es muy irregular en la superficie del yacimiento, siendo más regular hacia la profundidad. La materia prima de este yacimiento ha sido utilizada fundamentalmente como relleno para caminos, y según estudios químicos y tecnológicos preliminares, se puede utilizar para la producción de vidrios, refractarios, fertilizantes y como piedra triturada para hormigón.

Adicionalmente a las calizas muestreadas, objeto fundamental de esta investigación, en la elaboración de los aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínker se utilizan también como materias primas de origen mineral, arcilla del yacimiento Pontezuela y yeso del yacimiento Punta Alegre.

El yacimiento Pontezuela se encuentra ubicado a 18 km al NE-O de Camagüey y a 3 km aproximadamente al Sur de la presa Pontezuela. El mismo presenta una importante variabilidad litológica, formadas por tobas y rocas intrusivas básicas (40%) muy alteradas hidrotermalmente en contacto con las ofiolitas. Se observa la presencia de caolín, arcillas caoliníticas y montmorillonita. Se distribuyen en arcillas de coloraciones rojas – pardas y en ocasiones pardas - oscuras por la alta presencia de hierro, así como también abigarradas, amarillas, y caolín y arcillas caolinizadas de color gris y blanco con materia orgánica. Actualmente se encuentra en explotación para la fabricación de cerámica fina y cerámica roja (Minerales, 2010). Se ha valorado su explotación a escala industrial para la obtención de cementos con alto grado de sustitución en la fábrica de cemento Siguaney con buenos resultados tecnológicos.

El yeso utilizado proviene del yacimiento Punta Alegre en la provincia de Ciego de Ávila, es empleado para la producción industrial de cemento en la fábrica de cemento Siguaney.

2.1.2 Muestreo de los yacimientos

Para garantizar la representatividad en el muestreo, se tomaron muestras de aproximadamente 10 kg del yacimiento Las Tapias y del yacimiento Dolomita Remedios se colectaron desde la cantera bajo la supervisión de especialistas de la Empresa Geominera

del Centro, mediante el método por puntos, que consiste en la toma de trozos típicos de la materia prima.

La muestra No 1 fue tomada en el segundo escalón de la cantera. Esta caliza se presenta aporcelanada de color crema amarillenta, pesada, de grano fino y fractura semiconcoidea, con presencia de Fe_2O_3 , en los planos de fractura de color amarillento, asociado a la presencia de limonita y dendritas de MnO .

La muestra No 2 fue tomada en el quinto escalón, a 30 m de la anterior, en dirección Este. Esta muestra se observa como una caliza arenosa, compacta, pesada, de grano medio, color crema con cristales de calcita de hasta 2 mm y fragmentos de caliza cristalina de hasta 2 cm de color blanco. Se observan manchas de óxido de hierro en los planos de fracturas y señales de cuarzo superficial (Arcial, 2014)

El depósito de la muestra recogida del yacimiento Dolomita Remedios se encuentra a 40 m al Sur del camino de acceso al Bloque 102 C1 B III en el flanco Oeste, es una caliza dolomitizada de color blanco carmelitoso, con tonos amarillentos, fracturada con óxido de hierro en los planos de fracturas, con presencia de dispersas dendritas de MnO , pesada, de grano fino, surcada por vetillas de hasta 2 mm en todas direcciones rellenas por CaCO_3 y MgCO_3 .(Arcial, 2014)

La toma de las muestras de la caliza gris de Loma Vigía y la caliza blanca de Nieves Morejón se realizó de las pilas a cielo abierto ubicadas en la fábrica de cemento Siguaney. Para asegurar la representatividad del material se tomaron tres muestras de la pila; cerca de la base de la pila, aproximadamente en la mitad y de la parte superior, que luego fueron homogeneizadas.

La muestra de arcilla fue tomada a través del método por puntos y se constituyó una muestra compósito de 15 kg. En el caso del yeso se tomaron muestras de aproximadamente 8 kg de las pilas a cielo abierto utilizando un procedimiento similar al empleado para las calizas gris y blanca. Todo el muestreo se realizó bajo supervisión de los especialistas de la fábrica de cemento Siguaney y la Empresa Geominera Centro.

2.2 Preparación de los cementos base clínker-caliza-yeso-arcilla calcinada

El material arcilloso fue previamente secado a 200 °C y sometido a un proceso de calcinación durante una hora en una mufla Nabertherm, a una temperatura de activación de 750 °C, seleccionada a partir de estudios previos reportados por (Alujas, 2010). El tiempo de calcinación fue de 60 minutos. Al finalizar el tratamiento térmico, la arcilla calcinada fue enfriada rápidamente esparciéndose sobre una superficie metálica para que alcanzara rápidamente la temperatura ambiente.

Las muestras de caliza fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño de partículas. En una primera etapa, para las muestras tomadas del yacimiento Las Tapias y Dolomita Remedios se utilizó la trituración por impacto de forma manual con un mazo hasta lograr obtener fragmentos de 100 mm aproximadamente. En una segunda etapa se procesaron todas las materias primas de forma separada en una trituradora de mandíbulas hasta alcanzar tamaños máximos de partículas de aproximadamente 10 mm.

Para la elaboración de los cementos ternarios se utilizó clínker elaborado en la fábrica de cemento Siguaney. El yeso se encuentra con un diámetro de entre 5 y 30 mm y valores superiores al 31% de SO₃, según las exigencias conciliadas por la Industria de Materiales de la Construcción a la cual está concesionado.

Las muestras de caliza, arcilla, clínker y yeso fueron sometidos a un proceso de molienda de cada una por separado en un molino de bolas hasta lograr valores de finura en el rango de 90-95% de pasado por el tamiz de 90 µm, con diferentes intervalos de tiempo según la dureza del material. Luego se procedió a la formulación de los cementos según se muestra en la Figura 2.1.

El clínker, la arcilla y el yeso se colocaron en cinco recipientes en las proporciones indicadas, sumándoles a cada conjunto la porción correspondiente de caliza de diferente composición. Los materiales fueron mezclados, cada conjunto por separado, durante 15 minutos. Para el mezclado de los constituyentes del cemento fue empleado un molino de bolas instalado en el taller mecánico de la fábrica de cemento Siguaney. El material fue envasado y preservado en sacos de papel hasta su utilización.

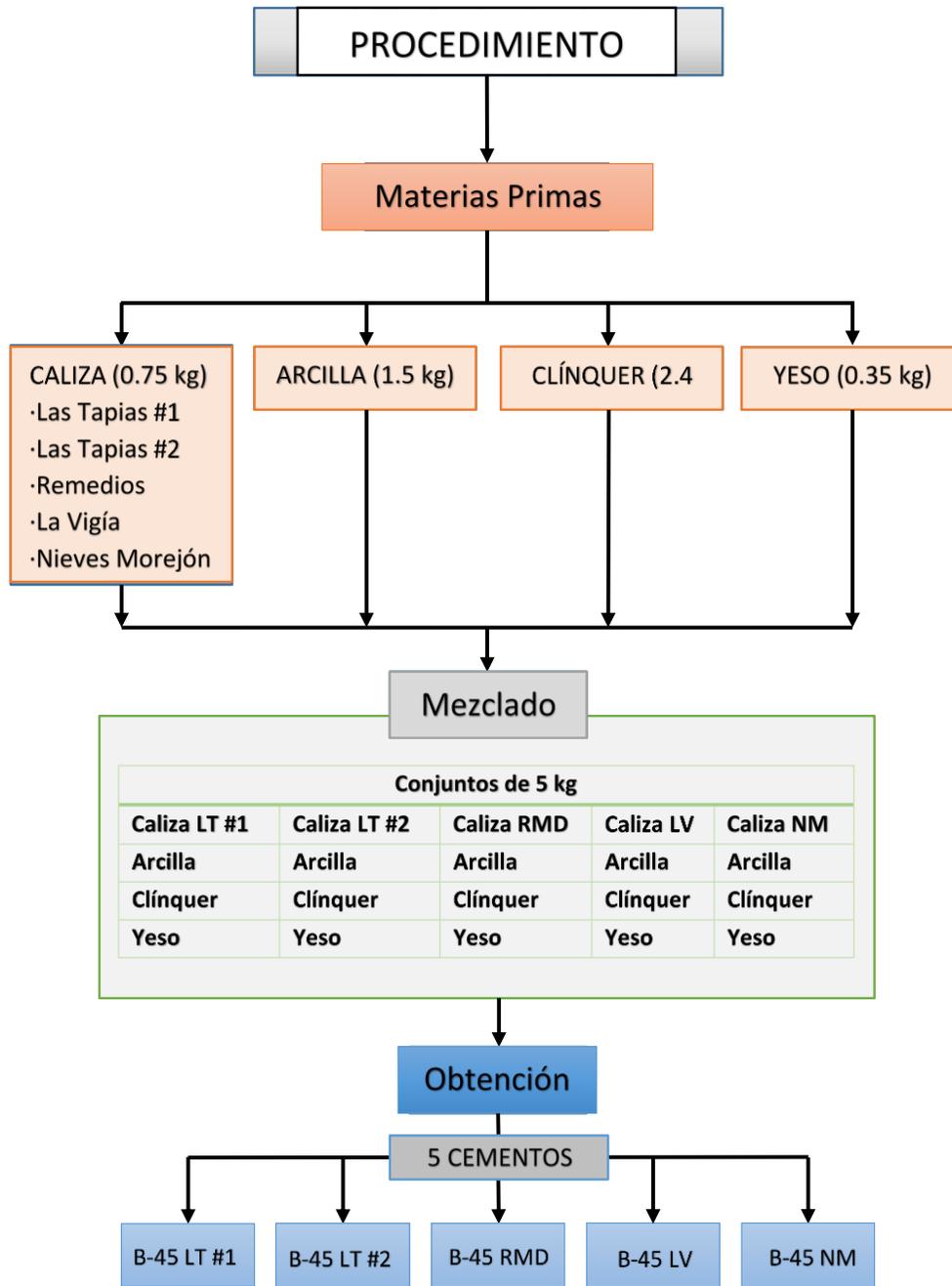


Figura 2.1.Procedimiento para la formulación del cemento

2.3 Técnicas de caracterización de las materias primas

Todas las materias primas seleccionadas fueron caracterizadas químicamente. La caracterización de las muestras de calizas fue realizada mediante análisis químico por vía húmeda en los laboratorios de la Empresa Geominera Centro, mientras que el yeso y el clínker fueron caracterizados mediante un procedimiento similar en la fábrica de cementos Siguaney.

La arcilla de Pontezuela fue caracterizada en el Laboratorio de Materiales de Construcción, en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, con la colaboración del Laboratorio de Mineralogía de la Universidad Católica de Leuven, Bélgica. La identificación y cuantificación de las fases arcillosas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una rejilla de divergencia de $0,5^\circ$. Los difractogramas fueron procesados empleando el software X Pert High Score Plus (2004), utilizando las metodologías desarrolladas por especialistas del Laboratorio de Mineralogía de la Universidad Católica de Leuven, Bélgica (Snellings, 2011).

La Espectroscopia Infrarroja fue utilizada como método auxiliar para identificar y caracterizar la estructura de las calizas seleccionadas. Los análisis por FTIR se realizaron con un espectrómetro WQF- 510 FTIR, que opera con un láser de He-Ne en el rango de los 400 a los 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1% de concentración. Para prevenir la interferencia del agua absorbida, tanto el KBr como los materiales caracterizados fueron secados a 200°C durante una hora en la estufa.

Para los cementos elaborados se determinó la finura y la superficie específica mediante el método de permeabilidad al aire (Blaine), según las especificaciones de la NC 95 del 2011.

2.4 Evaluación de la influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en las propiedades del cemento

2.4.1 Ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados

Para la evaluación de la influencia de la composición química y mineralógica de las calizas utilizadas como materia prima, sobre las propiedades físico - mecánicas de aglomerantes

cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, fueron preparadas cinco series de morteros para ser sometidos a ensayos de resistencia mecánica a las edades de 3, 7 y 28 días. Los ensayos de resistencia mecánica se realizaron en los laboratorios de la fábrica de cemento Siguaney, siguiendo las especificaciones de la NC-506 del 2007 empleando una relación agua / aglomerante = 0,5 para todas las series. Después de 24 horas, las muestras fueron desmoldadas y mantenidas en agua a temperatura de 25 °C ± 2, manteniendo siempre el mismo líquido para prevenir el filtrado de los iones a la solución. Las series de morteros se reportan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Materias primas utilizadas para elaborar los cementos %

Cementos	Materias Primas (%)				Calizas
	Clínker	Arcilla	Caliza	Yeso	
B-45 LT#1	48	30	15	7	Las Tapias #1
B-45 LT#2					Las Tapias #2
B-45 RMD					Dolomita Remedios
B-45 LV					La Vigía
B-45 NM					Nieves Morejón

Tabla 2.2 Materias primas utilizadas para elaborar las pastas en %.

Pastas	Materias Primas (%)					Calizas
	Clínker	Arcilla	Caliza	Yeso	Filler	
B-45 LT#1	48	30	15	7	-	Las Tapias #1
B-45 LT#2						Las Tapias #2
B-45 RMD						Dolomita Remedios
B-45 LV						La Vigía
B-45 NM						Nieves Morejón
Filler		-			45	-

2.4.2 Evaluación del comportamiento en pastas

La evaluación del comportamiento en pastas se realizó mediante Calorimetría Isotérmica. Adicionalmente, a las pastas de los cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso preparada con diferentes tipos de calizas, fue preparado como patrón de comparación una pasta donde se sustituye la adición activa caliza-arcilla calcinada por un *filler* de cuarzo de alta cristalinidad, para el cual se asume un comportamiento inerte. La formulación de las

pastas se presenta en la Tabla 2.2. Para el ensayo de Calorimetría Isotérmica, las pastas fueron preparadas con una relación agua / aglomerante = 0,5 para mantener una adecuada reología y evitar el empleo de plastificantes. El cemento utilizado en cada caso fue mezclado con el agua de amasado utilizando una hélice de cuatro palas a 1000 rpm durante 1 minuto. Se empleó un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric a una escala de 600 mW y una temperatura de 30°C. Se empleó agua destilada como referencia de calibración y lecturas cada 60 segundos durante 3 días fueron tomadas usando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa de CPO e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo.

Capítulo III. Evaluación de la influencia de las calizas en el comportamiento de cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso

3.1 Caracterización química y mineralógica de las materias primas

Los resultados del análisis químico realizado a las materias primas utilizadas en la elaboración de los cementos ternarios se reportan en las tablas 3.1 y 3.2. La composición química varía de una caliza a otra, aunque no se aprecian diferencias importantes en la mayoría de los casos, excepto para los óxidos de magnesio, calcio y silicio. La variabilidad en el contenido de óxido de silicio, que oscila de 0.32 a 7.12 %, se asocia fundamentalmente a la presencia de cuarzo, arcillas y feldspatos, principales constituyentes minerales de los suelos que se encuentran como principales impurezas en las rocas calizas. Los contenidos reportados de óxido de magnesio son inferiores al 1,2 % para todos los casos, excepto para la muestra del yacimiento Remedios, de carácter dolomítico.

El contenido de calcita fue estimado a partir de la composición química, asumiendo que el contenido reportado de CaO se encuentra asociado únicamente a la calcita. Para el caso de la muestra del yacimiento Dolomita Remedios, se asume que todo el CaO y el MgO reportado en la composición química se encuentran asociados a la fase dolomítica. Los resultados se reportan en la Tabla 3.1. El contenido máximo estimado de carbonato de calcio se encuentra en un rango de 88 a 98%, por lo que todas las calizas se consideran de alta pureza, aptas para su empleo en la fabricación de clínker. Los menores contenidos se reportan para la muestra de caliza de Loma La Vigía y la muestra 1 de Las Tapia, y los mayores contenidos lo presentan la muestra 2 de Las Tapia y la caliza de Nieves Morejón. En el caso de la caliza dolomítica de Remedios, material constituido fundamentalmente por carbonato de calcio y magnesio, el contenido máximo estimado de mineral dolomita es del 99,47%. Sin embargo, el contenido de CaO, de solo un 36.86% es muy inferior al de las calizas provenientes de los demás yacimientos, cuyos contenidos de CaO oscilan entre un 49 y un 54%. No obstante, debe señalarse que, para el caso de los cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, las calizas actúan no solo como una fuente de Ca^{2+} para compensar la disminución del contenido de Portlandita por los altos volúmenes de sustitución de clínker, sino que además actúan como una fuente de iones CO_3^{2-} en la

formación de hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos, productos de la hidratación de estos sistemas complejos (Martírena, 2013).

Para la arcilla de Pontezuela el contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , superior el 70%, permite asegurar que este material cumple con las recomendaciones expresadas en la ASTM C618-08 para materiales puzolánicos. Los altos valores de la relación $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$, superiores a 0,6, se asocian con un contenido relativamente alto de fases arcillosas. Los altos niveles de Fe_2O_3 reportados se asocian en primer lugar a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, como se evidencia en el color pardo-rojizo de las muestra, aunque no se descarta la presencia de sustituciones isomorfas del Al por el Fe en la capa octaédrica de los minerales arcillosos. De acuerdo a los resultados del análisis cuantitativo mediante DRX, reportados en la Tabla 3.3, la roca arcillosa de Pontezuela presenta un alto contenido de fases arcillosas, constituido por una mezcla de caolinita y esmectitas, con goethita como principal mineral acompañante. Los productos de calcinación de la caolinita se consideran los más reactivos dentro de las puzolanas derivadas de las arcillas calcinadas, dada la alta proporción de OH- estructurales asociados a la capa octaédrica (~ 13.9% de la masa total), lo cual implica un alto grado de desorden estructural asociado al proceso de activación térmica (He, 1995). Para las arcillas de tipo esmectita, con una estructura laminar 2:1, la proporción de OH- estructurales y el desorden estructural asociado a su remoción es mucho menor, por lo que se consideran fuentes de material puzolánico de moderada reactividad (He, 1996).

Los resultados del análisis de las calizas mediante Espectroscopia Infrarroja se muestran en la figura 3.1 y la asignación de las bandas en la Tabla 3.4. En el espectro de las muestras analizadas se produce la aparición de una banda principal de 1425 cm^{-1} relacionada con las vibraciones provocadas por el enlace C-O en el carbonato, y cuatro bandas más pequeñas asociadas a esta presentes a 1420 cm^{-1} , 876 cm^{-1} y 700 cm^{-1} (Ghosh S, 2001). Estas bandas son características de la presencia de calcita y presentan poca variación para las muestras analizadas. Para la caliza dolomítica del yacimiento Remedios el espectro es similar al de la calcita salvo que en esta región la banda aparece a los 727 cm^{-1} debido a la menor fortaleza del enlace Mg-O. La banda a los 1035 cm^{-1} está asociada a la presencia de silicatos en las muestras, probablemente asociado a la presencia de impurezas. Para las calizas de los

yacimientos Dolomitas Remedios y Nieves Morejón esta banda desaparece prácticamente debido al bajo contenido de SiO₂. Se presentan también dos bandas mucho más pequeñas asociadas al agua adsorbida en la región de los 2500 – 3500 cm⁻¹, de intensidad variable.

Tabla 3.1 Composición química de las calizas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Otros	PPI	CaCO ₃	(Ca,Mg)CO ₃
Las Tapias 1	6,58	1,97	0,81	0,39	49,67	0,68	39,47	≤ 88,71	-
Las Tapias 2	1,8	1,2	0,41	0,94	52,91	0,46	41,77	≤ 94,48	-
Remedios	0,8	0,45	0,58	15,67	36,86	0,15	45,77	-	≤ 99,47
La Vigía	7,12	2,45	1,4	1,11	49,63	-	37,20	≤ 88,63	-
Nieves Morejón	0,32	0,09	0,07	1,16	54,82	-	43,24	≤ 97,89	-

Tabla 3.2 Composición química de las materias primas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	RI	PPI
Arcilla	46,08	26,6	18,18	0,86	1,26	-	-	5,39
Clínker	7,1	2,42	1,4	1,11	49,63	1,35	1,72	36,98
Yeso	5,24	4,7	3,38	1,96	30,36	31,95	9,07	21,67

Tabla 3.3 Composición mineralógica de la arcilla de Pontezuela

Caolinita	Arcillas Tipo 2:1	Total fases arcillosas	Cuarzo	Goethita
45.7	38.7	84.4	7.5	8.1

Tabla 3.4 Asignación de las bandas en el espectro FTIR

No.	Posición de la Banda	Asignación de las bandas
1	3423 cm ⁻¹	OH ⁻ (agua adsorbida)
2	2512 cm ⁻¹	OH ⁻ (agua adsorbida)
3	1799 cm ⁻¹	Asociada al enlace C-O
4	1425 cm ⁻¹	C-O (Banda principal)
5	1035 cm ⁻¹	Asociada al enlace Si-O
6	873 cm ⁻¹	Asociada al enlace C-O
7	711 cm ⁻¹	Asociada al enlace C-O

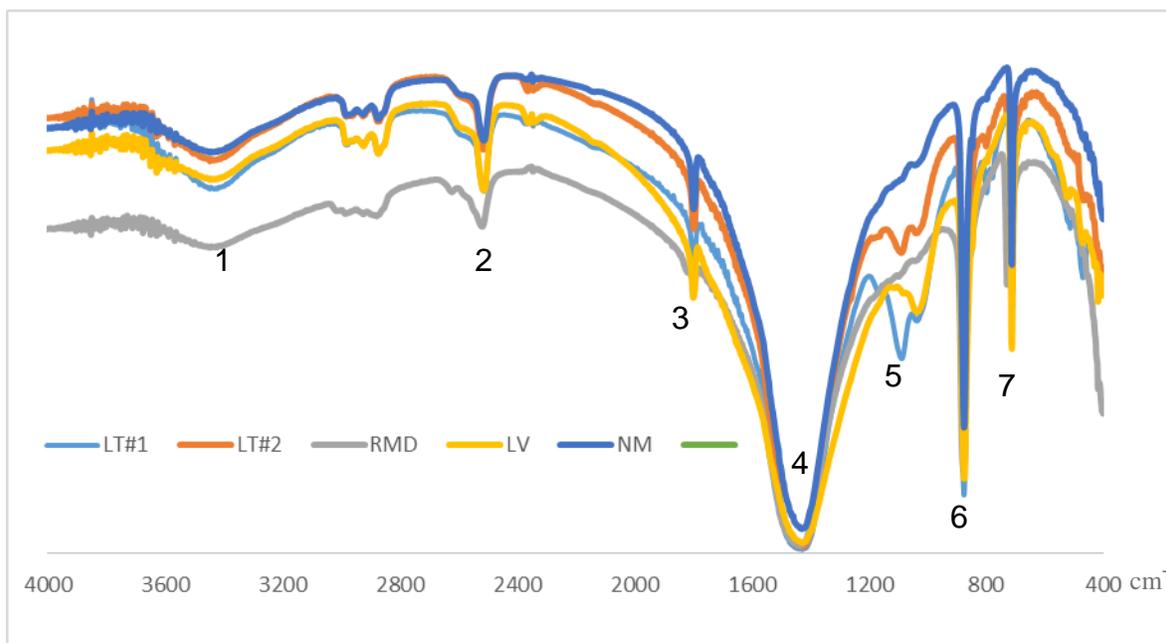


Figura 3.1 FTIR de las calizas utilizadas

3.2 Caracterización morfológica de las materias primas y los cementos mezclados

En las tablas 3.5 y tabla 3.6 se reportan los porcentajes de material pasado por el tamiz 90 μm (en lo adelante se hará referencia a este parámetro bajo el término finura) y de superficie específica de los cementos mezclados y de las materias primas utilizadas para su obtención, caracterizada mediante el ensayo Blaine. Para las calizas, la arcilla calcinada, el clínker y el yeso, la finura oscila en un rango alrededor de 90 a 95 %. Dentro de las materias primas, los valores más altos los presentan la caliza de Loma La Vigía y la muestra 1 de Las Tapias con 94,8 y 92,6% de finura, respectivamente.

Los cementos elaborados a base de los materiales anteriores poseen una finura que oscila entre 93 y 96% y una superficie específica que oscila entre los 7500 y 8500 cm^2/g , de forma tal que exceden las especificaciones establecidas por la norma cubana NC 95 del 2011. Los altos valores de superficie específica de estos cementos, muy superiores a los reportados para otros aglomerantes hidráulicos como el P-35, se deben a la sustitución parcial de clínker por materiales de elevada superficie específica como las arcillas calcinadas y las calizas, y a que se emplea un proceso de molienda por separado de cada materia prima utilizando un molino a escala de laboratorio, lo cual incrementa la eficiencia del proceso

con respecto a la molienda a escala industrial (Vizcaíno,2013) .Es importante señalar que la alta superficie específica de los cementos obtenidos puede impactar negativamente en su laborabilidad y elevar la demanda de agua o del empleo de aditivos superplastificantes.

Tabla 3.5 Finura de las materias primas

Material	% de pasado por el tamiz de 90 μm
Caliza LT 1	92,6
Caliza LT 2	90,8
Caliza RMD	91,8
Caliza LV	94,8
Caliza NM	90,0
Arcilla	91,2
Clínker	90,4
Yeso	90,6

Tabla 3.2 Valores de finura y superficie específica de los cementos ternarios

Cementos	Finura (%)	Blaine (cm^2/g)
B-45 LT1	93,6	7498
B-45 LT2	94,6	8401
B-45 NM	95,0	8446
B-45 LV	95,8	7931
B-45 RMD	93,0	7853

3.3 Influencia de las calizas en la hidratación de los cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran los resultados de los ensayos de calorimetría isotérmica a edades tempranas para los cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso elaborados con diferentes tipos de calizas, normalizados por el contenido de clínker en la pasta. Adicionalmente se representa, con fines comparativos, las curvas calorimétricas de una pasta preparada utilizando las mismas proporciones de clínker y de yeso, pero donde se sustituye la adición activa caliza – arcilla calcinada por un *filler* inerte de cuarzo.

Para todos los sistemas con adiciones activas el calor liberado se incrementa considerablemente con respecto a la serie que contiene el *filler*, lo cual está relacionado con el calor adicional liberado en la formación de productos de hidratación adicionales

producto de la sinergia de la adición caliza-arcilla calcinada (Mathieu, 2012). El comportamiento observado es el típico de estos sistemas, con un corto período de inducción seguido de una etapa de aceleración de la reacción con una pendiente ligeramente elevada, lo cual sugiere la presencia de sitios extra de nucleación para la formación de los C-S-H. El pico característico de la reacción principal de los silicatos se manifiesta claramente entre las 2 y las 12 horas. Debido a la presencia de arcillas calcinadas el pico asociado a la formación secundaria de ettringita se observa claramente entre la 12 y las 20 horas, parcialmente superpuesto con un pico más ancho y de menor intensidad a partir de las 12 horas, asociado a la formación de fase tipo Afm. La contribución de las arcillas calcinadas y las calizas a estas reacciones de formación de productos de hidratación no es solo química, sino que también se sugiere un incremento de la reacción por mecanismos de nucleación heterogénea (Antoni M, 2012)

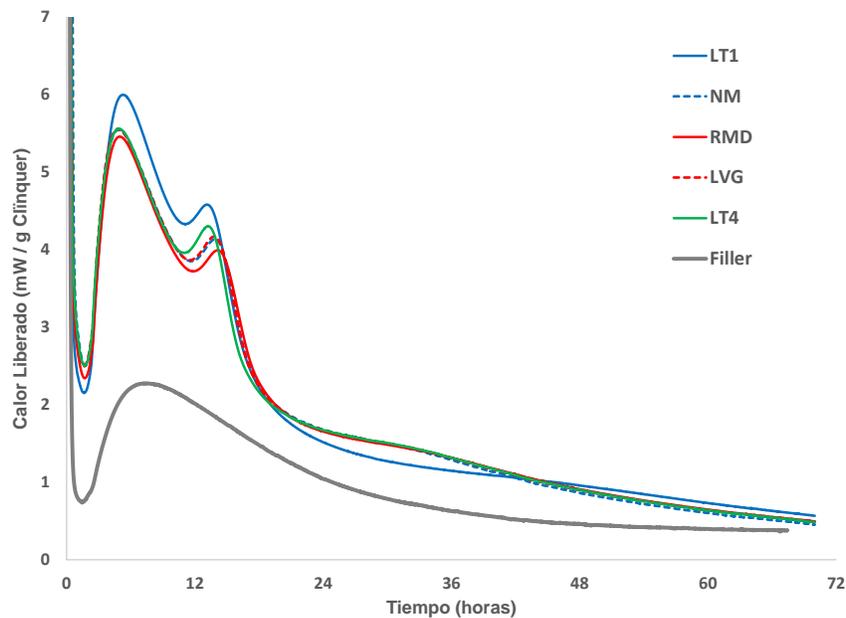


Figura 3.2 Curva de calor liberado en pastas para cementos ternarios

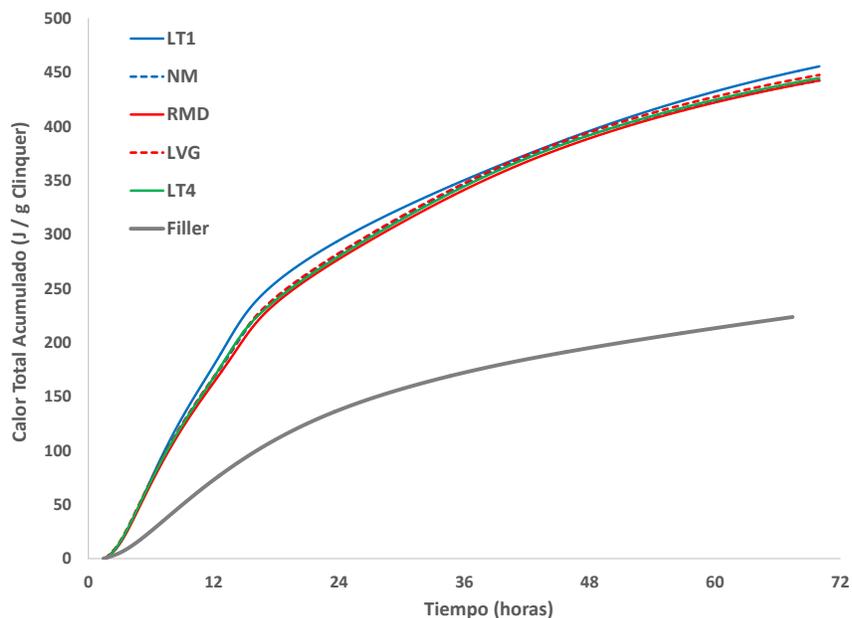


Figura 3.3 Curva de calor acumulado en pastas para cementos ternarios

En las curvas de calor liberado y de calor acumulado no se observan diferencias apreciables en los sistemas que incorporan diferentes tipos de calizas, ni siquiera para la serie RMD, con incorporación de caliza dolomítica con solo un 36.86 % de CaO. Es importante resaltar que, para el caso de los cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, las calizas actúan no solo como una fuente de Ca^{2+} para compensar la disminución del contenido de Portlandita por los altos volúmenes de sustitución de clínker, sino que además actúan como una fuente de iones CO_3^{2-} en la formación de hemicarboaluminato y monocarboaluminatos (Alújas, 2010). Desde este punto de vista, tanto las calizas naturales como las calizas dolomíticas pueden actuar eficientemente como fuente de iones CO_3^{2-} , independientemente de que catión se encuentra asociado a estos en la estructura de la caliza.

El ligero incremento en el calor liberado para la serie con incorporación de la muestra # 1 del yacimiento Las Tapias se le atribuye a un efecto físico (alta superficie específica, incremento de los sitios de nucleación), más que a un efecto químico, ya que solo se observa un incremento en la intensidad pero no una modificación en su comportamiento. No obstante, no debe descartarse algún aporte marginal de fases aluminosilíceas presentes como minerales acompañantes.

3.3 Influencia de la composición de las calizas en la resistencia del cemento

Los valores de resistencia a la compresión en morteros para los cementos base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso B45 LT1, B45 LT2, B45 RMD, B45 NM y B45 LV se presentan en la figura 3.4. Las líneas discontinuas representan los valores mínimos a alcanzar para 3, 7 y 28 días para un cemento P-35 según lo establecido en la norma cubana NC-95 del 2011. De acuerdo a los resultados del ensayo de resistencia a compresión a 3, 7 y 28 días, los cementos con 45% de sustitución de clínker superan los valores requeridos para un cemento P-35 según las especificaciones de la norma, llegando a alcanzar valores superiores a los 42 MPa a los 28 días para todas las series. De acuerdo a un análisis estadístico de los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión, no existen diferencias estadísticamente significativas entre la resistencia mecánica a diferentes edades de las distintas series, independientemente de los diferentes valores de finura, composición química y mineralógica de las calizas empleadas. Estos resultados complementan los reportados por (Vizcaíno, 2013), que señala que la finura de la caliza no es un parámetro determinante en la resistencia mecánica desarrollada de los sistemas cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso.

De los resultados alcanzados se concluye que la influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en la hidratación a edades tempranas y en la resistencia a la compresión de los cementos base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso es relativamente baja, aunque se recomienda extender el tamaño de la muestra a otras calizas con mayor variabilidad en su composición química, e incluir ensayos de durabilidad a largo plazo en los estudios a realizar. Los resultados alcanzados permitirían la utilización de calizas dolomíticas, o de relativamente bajo contenido de calcita, en la elaboración de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínker, lo cual permitiría extender el desarrollo de esta tecnología a regiones que no cuenten con abundantes reservas de calizas de alta pureza.

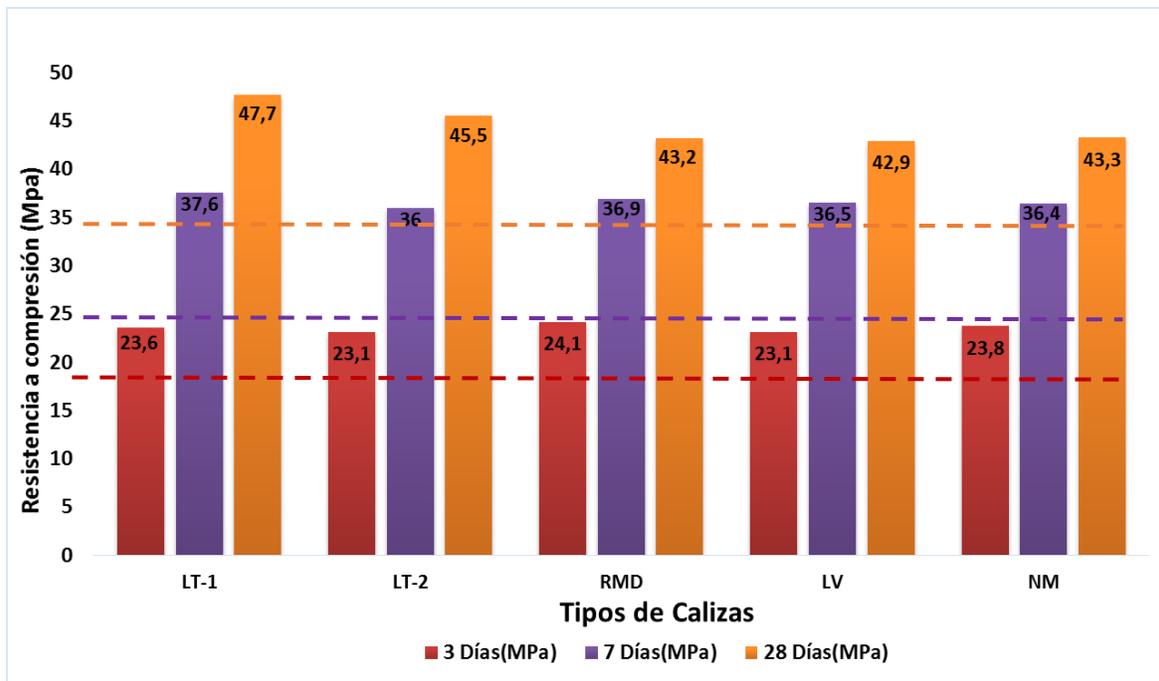


Figura 3.4 Valores de resistencia a compresión en morteros

Conclusiones Generales

- Para las calizas de los yacimientos La Vigía, Nieves Morejón y Las Tapias los contenidos máximos estimados de CaCO_3 oscilan en un intervalo de 88 a 98%, y los de MgO en un intervalo de 0,39 a 1,16%. Los contenidos de SiO_2 oscilan entre un 0.3 y un 7.1%, indicando un grado variable de presencia de impurezas de tipo silíceas. La caliza dolomítica del yacimiento Dolomita Remedios presenta un contenido de óxido de magnesio de 15,67% asociado a la presencia de mineral dolomita, con un contenido máximo estimado del 99,47%, lo cual hace esta materia prima no apta para su utilización en la producción de clínker.
- Para todos los sistemas con adiciones activas caliza-arcilla calcinada el calor liberado normalizado al contenido de clínker se incrementa considerablemente con respecto a la serie *filler*, producto de la formación adicional de productos de hidratación. A partir del análisis de las curvas de calor liberado y calor acumulado, no se observan diferencias apreciables en la hidratación a edades tempranas para los aglomerantes base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso que incorporan diferentes tipos de calizas con contenidos de CaO entre un 36.86 y un 54.82%, y contenidos de MgO entre un 0.39 y un 15.67%.
- Para los aglomerantes base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso que incorporan la adición de un 15% de calizas con diferentes contenidos de CaO y MgO , no existen diferencias significativas en los valores de resistencia a la compresión en morteros a 3, 7 y 28 días. Para estas edades, los valores alcanzados de resistencia a la compresión superan los valores requeridos para un cemento P-35 según las especificaciones de la norma NC 95 - 2011, llegando a alcanzar resistencias superiores a los 42 MPa a los 28 días para todas las series.

Recomendaciones

- Realizar ensayos de estabilidad de volumen, encogimiento químico y resistencia al ataque de sulfatos como criterios adicionales en la evaluación de la influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en las propiedades físico - mecánicas de aglomerantes cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso.
- Extender el presente estudio a otras calizas con mayor variabilidad en su composición química, particularmente en el contenido de CaO y MgO.
- Extender el presente estudio a otros aglomerantes cementicios de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso, con contenidos de caliza superiores al 15%.

Bibliografías

- AL-AKHRAS, N. 2006. Durability of metakaolín concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*.
- ALONSO, S. & PALOMO, A. 2001. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolín solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 31, 25-30.
- ALUJAS, A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponentes*. . Doctoral, UCLV: Marta Abreu de Las Villas. .
- ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F. & SCRIVENER, K. 2012. Cement substitution by a combination of metakaolín and limestone. *Cement and Concrete Research*.
- ANTONI, R. 2012. Investigation of blended addition of calcined clays and limestone in cement *Cement & Concrete Research*.
- ARCIAL, F. 1977. Informe Ingeniero Geológico "Dolomita Remedios". *In: CLARA, E. D. G. S.*
- ARCIAL, F. 2014. Caracterización de las muestras en el trabajo de terreno. *In: CENTRO, E. G.*
- ARCIAL, F. 2014. Estudio Geológico Yacimiento "Las Tapias"
- BLANCO, F. 2012. Polímeros y Materiales Compuestos. *In: OVIEDO, L. D. C. U. D. España.*
- BROWN, G. 1961. The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals *Mineralogical Society*. London
- CASTILLO, L.R. 2010. *Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caoliníticas de baja pureza*. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas, UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS.
- CEMBUREAU. 2009. Co-processing of alternative fuels and raw materials in the European cement industry.
- CEMENTO., C.T.D.N.N.C.D. 2011. NC: 95 Cemento Portland — Especificaciones. .
- CUENADY, L. 2011. Informe Técnico Actualización de los Recursos Yacimiento Nieves Morejón para piedra de construcción, provincia Sancti Spíritus.

- D, R., R, B 2005. Role or additions in reducing CO₂ emission. *Cement and Concrete Research*.
- DAMIDOT, D. 2011. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*.
- DE LAS CUEVA, T.J. 1993 La Industria Cubana de Materiales de Construcción.
- DE LAS CUEVAS, T.J. 2001. *500 años de construcciones en Cuba*.
- DELGADO, D.E. 2003. *Estudio del comportamiento de los suelos cohesivos con problemas especiales de inestabilidad volumétrica y sus soluciones ingenieriles*. Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central de Las Villas (UCLV).
- DIAMOND, S. & HUANG, J. 2001. The ITZ in concrete-a different view based on image analysis and SEM observations *Cement and Concrete Composites*, 179-188.
- ESCALONA, P. & CARLOS, R. 2010. *Evaluación de los parámetros químicos – físicos del sistema (Clínker- Metacaolín - Carbonato de Calcio-Yeso) a edades tempranas*. TRABAJO DE DIPLOMA, Universidad central Marta Abreu de Las Villas.
- FELDMAN, R., F 1984. Pore Structure Damage in Blended Cements Caused by Mercury Intrusion. *Journal of American Ceramic Society*, 30-33.
- GHOSH S, N. 2001. IR Spectroscopy In: RAMACHANDRAN V, S. & BEAUDOINMES, J. (eds.) *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques, and Applications*.
- HE, C., MAKOVICKY, E. & OSBAECK, B. 1996. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, p. 351-368.
- HE, C., B, OSBAECK & MAKOVICKY, E. 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, p. 1691-1702.
- HELLER-KALLAI, L. 2006. Hanbook of clay science.
- HENDRIKS C, A. 1998 Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*.
- IDOLINA 2014. Preparación de las muestras para realizar el análisis químico.: Empresa Geominera Centro

- JOAQUÍN, C. 2001. *Rocas calizas: Formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña*, TEMAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA.
- KAREN L, S. & R, J.K. 2007. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*.
- KIRK, V., MATTHEW, A., TANDRE, O., GAURAV, S. & NARAYANAN, N. 2013. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolín. *Cement & Concrete Composites*.
- LEÓN GONZÁLEZ, S., PÉREZ GARCÍA, J.E., DEL VILLAR SANTANA, A.S. & ALFONSO BELTRÁN, M.D.L.Á. 2011. Informe Recalculo Cemento Gris Loma Vigía - Vigía Sur. In: "SIGUANNEY", F. D. C. (ed.).
- LOTTHENBACH, B. 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*.
- M, S., M, R., M, T. & H, B. 2010. Sustainable cement production—present and future. 642-650.
- MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., FERNÁNDEZ, R., ANTONI, M., DÍAZ, A.A., LARA, R.C., OCA, J.M.D.M.D., ANDRÉS, L.M.V., MACHADO, Y.O., ROSSEN, J., ALVAREZ, B.F.M., BERRIEL, S.S., PÉREZ, R.B., BAYON, J.J. & RODRÍGUEZ, A.A.S. 2013. Activación de Arcillas de Bajo Grado para la Producción y Uso de Puzolanas como Sustitutos de clínker en Sistemas Cementicios Ternarios clínker-Metakaolín-Carbonato. In: VILLAS, U. C. D. L. (ed.). Santa Clara, Cuba.
- MARTIRENA F, J. 2003. *Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa*. . Doctoral, Universidad Central de Las Villas (UCLV).Santa Clara, Villa Clara, Cuba.
- MASSAZA, F. 1974. Chemistry of Puzzolanic Adition and Mixed Cements. VI *International Congress on the Chemistry of Cements*.
- MASSAZZA, F. 1993. *Pozzolanic cements. Cement and Concrete Composites*.

- MATHIEU, A., ROSSEN, J., SCRIVENER, K. & MARTIRENA, F. 2012. Investigation of blended addition of calcined clays and limestone in cement *Cement & Concrete Research*.
- MENA MEDEROS, K. 2012-2013. *Evaluación de hormigones a partir del uso de nuevos aglomerantes ternarios sobre la base del sistema clínquer- arcilla calcinada- carbonato de calcio*. Trabajo de Diploma, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.
- MENÉNDEZ, G., V, B. & E, F., IRASSAR 2003. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement and Concrete Composites*.
- MICHEL, D. 2013. Performance and Standardization. *LOW - CLINKER TERNARY CEMENTS*. France: Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques.
- MINERALES, I.D.L.O.N.D.R. 2010. Reporte del yacimiento "Ponzezuela".
- MONTES, D.D.O. 2009. *Contribución al uso de la adición mineral cal - puzolana, como sustituta parcial de altos volúmenes de cemento Portland en la obtención de un hormigón estructural.*, Universidad Central de Las Villas.
- NORMALIZACIÓN., O.N.D. 2007 NC:506 Cemento hidráulico—método de ensayo. Determinación de la Resistencia Mecánica. .
- PANE, I. & HANSEN, W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35, 1155-1164.
- PRICE, L., WORREL, E. & PHYLIPSEN, D. 1999. Energy Use and Carbon Dioxide Emissions in Energy-Intensive Industries in Key developing Countries. Proceedings of the 1990 Earth Technologies Forum.
- QUÍMICO, L.P.A. 2014 Resultados del análisis químico realizado a las muestras de calizas.: Empresa Geominera Centro
- QUINTANA, C.E. 2005. *Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos*. Doctoral.
- RODRÍGUEZ, M., YERA, S.E. & MARTÍNEZ, B.A. 2014. Procedimiento analítico para el cálculo del aluminio volumétrico
- RODRÍGUEZ, M., YERA, S.E. & MARTÍNEZ, B.A. 2014. Procedimiento analítico para el cálculo del CaO volumétrico.

- RODRÍGUEZ, M., YERA, S.E. & MARTÍNEZ, B.A. 2014. Procedimiento instrumental para determinar los contenidos de TiO₂, MgO, MnO, Na₂O.
- ROSSEN, J. & SCRIVENER, K. 2011. Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone.
- S, K., HANDOO & S, N., GHOSH 1992. Infrared Spectroscopic Study of Cement and Raw Materials. *Cement and Concrete Science & Technology*, Vol, I, Part II,, pp. 222-252.
- SCHNEIDER, M., ROMER B, M. & TSCHUDIN H, B. 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*.
- SCRIVENER, K. 2007. Durability course. EPFL, Switzerland.
- SHI, C. & R L, D. 2001. *Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans*.
- TODOR, D.N. 1976. Thermal Analysis of Minerals. .
- VANDERLEY, M.J. 2002. On the sustainability of the Concrete. *Extended version of the paper commissioned by UNEP Journal Industry and Environment*.
- VIZCAÍNO, L., SÁNCHEZ, S., M, A., VÁZQUEZ, E., DAMA, S., ALUJAS, A., SCRIVENER, K., B & MARTIRENA, J., FA. 2014. Reducción de emisiones de CO₂ a partir de la producción y uso de cementos ternarios del tipo clínquer-yeso-arcillas calcinadas-caliza.
- WEERDT 2011. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.

Anexos

Anexo I. Glosario de la notación química simplificada utilizada

A: Al₂O₃

S : SiO₂

C : CaO

M: MgO

F: Fe₂O₃

\$: SO₃

H: H₂O

N: Na₂O

K: K₂O

C₃S: 3CaO. SiO₂

C₂S: 2CaO. SiO₂

C₄AF₄: CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃

C₃A: 3CaO. Al₂O₃

C\$H₂: CaSO₄. 2H₂O

CC: CaCO₃

CH: Ca(OH)₂

CSH: CaO. SiO₂. H₂O

CASH: CaO. Al₂O₃. SiO₂. H₂O

3C₃A. 3C\$.H₃2: 3CaO. Al₂O₃. 3CaSO₄. 32H₂O

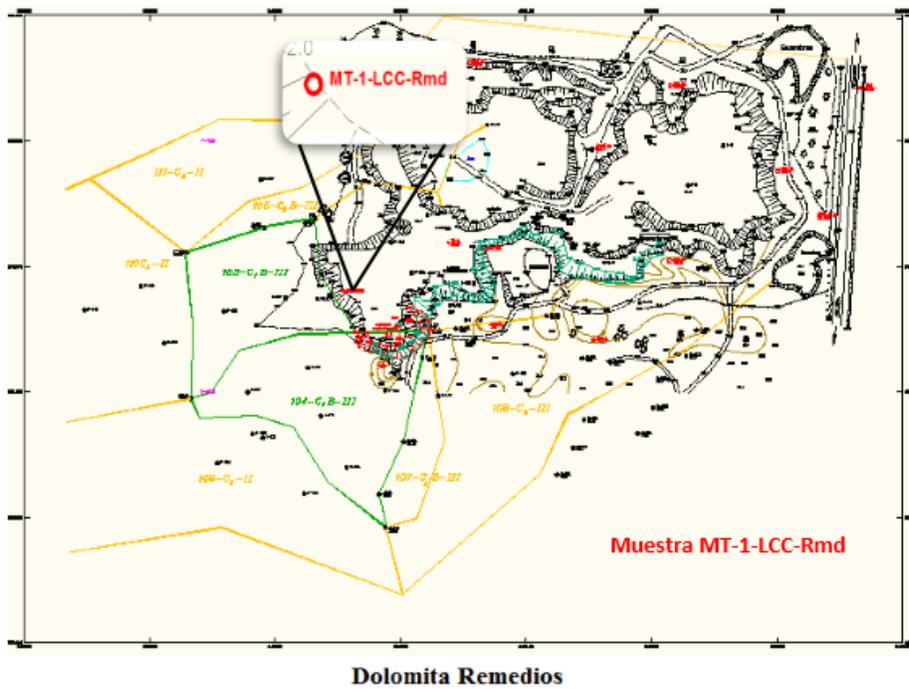
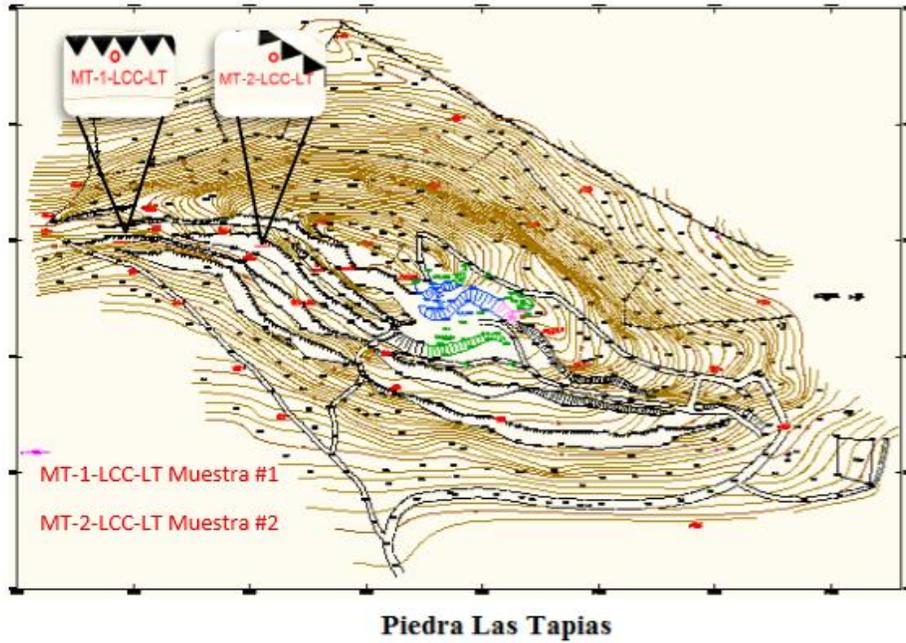
3C₃A. C\$.H₁₂: 3CaO. Al₂O₃. CaSO₄. 12H₂O

3CaO. Al₂O₃. 0.5Ca(OH)₂. 0.5CaCO₃. 11.5 H₂O

3C₃A. C. H₁₁: 3CaO. Al₂O₃. CaCO₃. 11H₂O

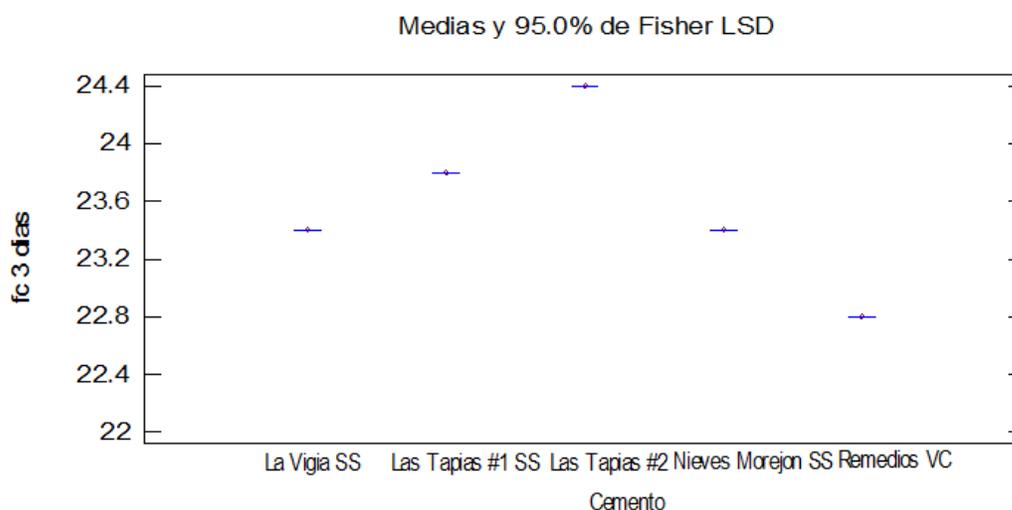
C₂ASH₈: 2CaO. Al₂O₃. SiO₂. 8H₂O

Anexo II. Ubicación de las muestras tomadas para el yacimiento Las Tapias y Dolomita Remedios.



Anexo III. Análisis estadístico para evaluar la influencia del tipo de caliza en cada cemento resultante según los valores de resistencia obtenidos para 3, 7 y 28 días.

Resistencia a la compresión a los 3 días

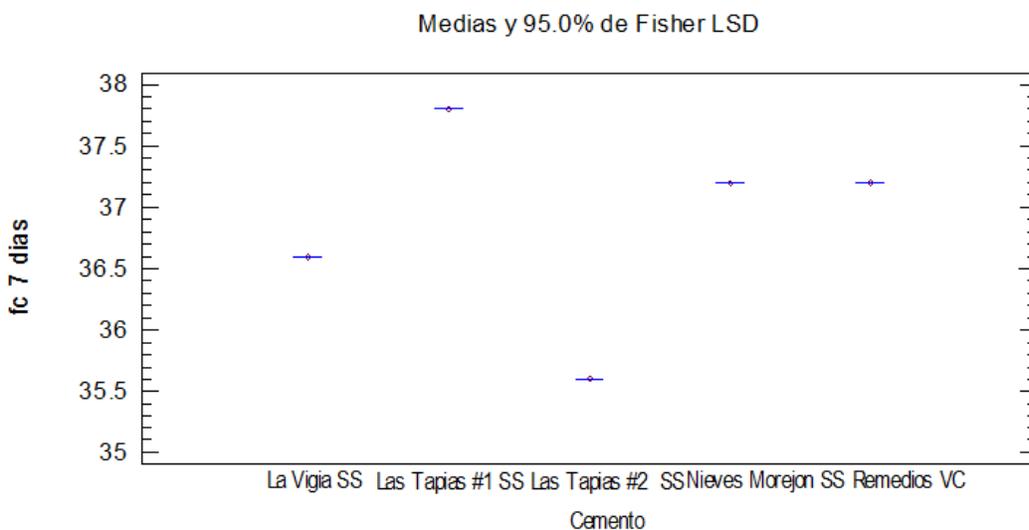


Análisis de Varianza para f'c 3 días - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cemento	2.768	4	0.692		
RESIDUOS	0.0	0			
TOTAL (CORREGIDO)	2.768	4			

La tabla descompone la variabilidad de f'c 3 días en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0.05, ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre f'c 3 días con un 95.0% de nivel de confianza.

Resistencia a la compresión a los 7 días

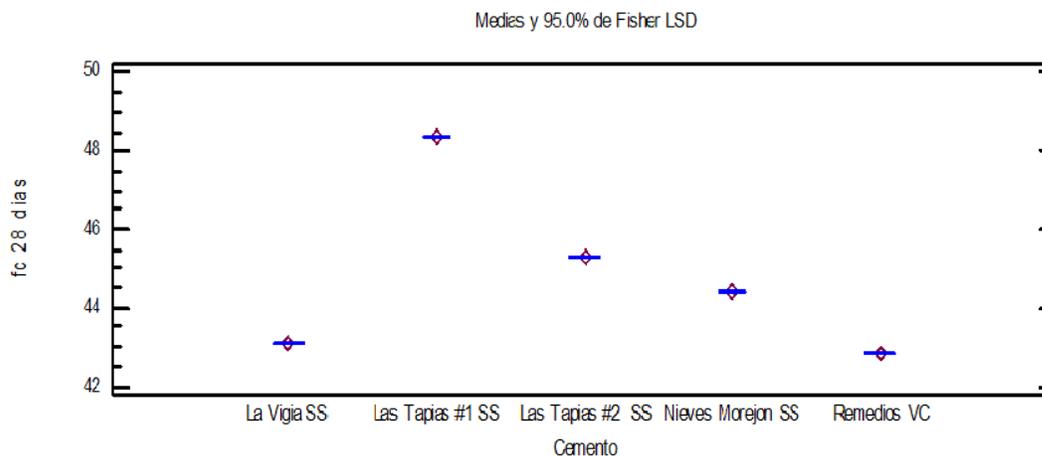


Análisis de Varianza para f'c 7 días - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cemento	1.392	4	0.348		
RESIDUOS	0.0	0			
TOTAL (CORREGIDO)	1.392	4			

La tabla descompone la variabilidad de f'c 7 días en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0.05, ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre f'c 7 días con un 95.0% de nivel de confianza.

Resistencia a la compresión a los 28 días



Análisis de Varianza para f'c 28 días - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cemento	20.26	4	5.065		
RESIDUOS	0.0	0			
TOTAL (CORREGIDO)	20.26	4			

La tabla descompone la variabilidad de f'c 28 días en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0.05, ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre f'c 28 días con un 95.0% de nivel de confianza.

