

## EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CALIZA A CLÍNQUER PORTLAND ANGOLANO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MORTEROS

A. OTERO\*<sup>1</sup>, B. RAMIREZ<sup>1</sup>, M. BUKASA<sup>2</sup>, A. SEKE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Metalurgia y Electromecánica, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Cuba

<sup>2</sup>Universidade Agostinho Neto, Angola

<sup>3</sup>Empresa Nova Cimangola, Angola

e-mail: aotero@ismm.edu.cu

Artigo submetido em 18/10/2016 e aceito em 28/11/2016

DOI: 10.15628/holos.2016.5236

### RESUMEN

En los últimos años la producción de cemento ha ido en aumento fundamentalmente en los países en vías de desarrollo, incrementando las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera. Por otra parte, la norma Europea EN 197-1 para la producción de cemento permite incorporar materiales alternativos para disminuir este efecto y a la vez hacer un mejor aprovechamiento de los recursos, así como disminuir el consumo energético durante la producción del clínquer. En este trabajo se evalúa el efecto de la adición de caliza, en distintas proporciones, en la resistencia a la compresión de morteros. Los resultados indican que es posible preparar mezclas en cuya composición se alcance hasta un 20 % de caliza sin

que por ello se viole la normativa angolana de control de la calidad del cemento producido. Se presentan los modelos matemáticos que describen el comportamiento o efecto que se produce al adicionar caliza y su influencia en la resistencia a la compresión medida en morteros. Se comprobó a nivel industrial en una planta de cementos angolana que para un 12 % de caliza intermolida con clínquer es posible preparar cemento con valores de resistencia a la compresión dentro de los parámetros establecidos.

**PALABRAS-CLAVE:** caliza, resistencia mecánica, clínquer, morteros, cemento Portland

## EFFECT OF LIMESTONE ADDITION TO PORTLAND ANGOLAN CLINKERS IN THE MECHANICAL BEHAVIOR OF MORTARS

### ABSTRACT

In the last years the process of cement production has been in constant growth mainly in the developing countries, increasing CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere. The European standard EN 197-1 for the cement production have gone incorporating alternative materials to diminish this effect and at the same time to make a better use of the resources, as well as to diminish the energy consumption during the production of the clinker. In this work the effect of addition of different proportions of limestone in the mechanical behavior of mortars is evaluated.

The results shows that it is possible to prepare mixtures in whose composition is reached until 20% of limestone without violation of the Angolan standards of quality control of the produced cement. Mathematical models that describe the behavior that takes place when adding limestone and their influence in the resistance to the compression measured in mortars are presented. It was checked at industrial level that for 12 % of interground limestone with clinker it is possible to prepare cement with values of compression strength within the standard parameters.

**KEYWORDS:** limestone, mechanical strength, clinker, mortars, Portland cement

## 1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los productos más usados a nivel internacional lo constituye el cemento Portland. Su producción conlleva al deterioro del medio ambiente, fundamentalmente por la emisión de CO<sub>2</sub>, así como por el consumo de energía asociada, siendo el responsable de aproximadamente el 5% del consumo de energía en el sector de la industria y del 7 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Estos valores están relacionados fundamentalmente con la producción del clínquer. Es por ello que la producción de cemento con adiciones de caliza ha crecido rápidamente en las últimas décadas con el objetivo de disminuir el consumo de materias primas así como el de energía necesaria para producir el clínquer a la vez que disminuye las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Se estima que de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera aproximadamente el 40 % se debe a consumo energético y el resto está vinculada con los procesos de descomposición térmica de la materia prima. Estos indicadores evidencian la necesidad de la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> por esta causa, por ello, se realizan investigaciones encaminadas a mejorar o disminuirlas a partir de modificaciones en el proceso de producción del clínquer utilizando para ello materiales cementicios alternativos. A nivel internacional los países de economías emergentes, en los que la producción de cemento se incrementa para poder sostener los niveles de crecimiento, son los que más contribuyen con estas emisiones. Según Cembureau (2015) las regiones de Asia, África y la Comunidad de Estados Independientes (CEI) fueron las responsables del 85% de la producción de cemento durante el 2015.

Se ha reconocido que la sustitución de porciones de clínquer con materiales cementicios suplementarios es una de las formas más efectivas de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y disminuir los gastos energéticos asociados a la producción del cemento (Damtoft, Lukasik, Herfort, Sorrentino, & Gartner, 2008) sin afectar propiedades como la resistencia mecánica y la durabilidad del hormigón (Ghrici, Kenai, & Said-Mansour, 2007).

En la producción del clínquer se usa como fuente de CaO la piedra caliza, esta puede usarse además como adición mineral finamente dividida, lo cual mejora las características físicas del cemento (Poppe & Schutter, 2005; Schneider, Romer, Tschudin, & Bolio, 2011). En más de 20 países se usa en cantidades de hasta un 5% en la producción de Cemento Portland ordinario. Se conoce que en adiciones de 2 – 5 % intermolidas con el clínquer no afecta las propiedades físico-mecánicas del cemento. El carbonato reacciona con el C<sub>3</sub>A del cemento produciendo hemicarboaluminatos que mejoran la matriz cementicia (Lothenbach, Saout, Gallucci, & Scrivener, 2008), y mejora las resistencias iniciales al actuar como relleno inerte que favorece la superficie específica para la precipitación de los productos de reacción (Matschei, Lothenbach, & Glasser, 2007; Péra, Husson, & Guilhot, 1999).

La norma europea EN 197-1 (CEN, 2011) estableció dos clases de cementos, CEM II/A-L y CEM II/B-L, que permiten la incorporación de adiciones de caliza que pueden llegar hasta el 20 y 35 %, respectivamente; brindando la posibilidad de preparar nuevas mezclas de acuerdo a las necesidades de cada productor. En Angola para poder mantener el nivel de crecimiento económico la producción de cemento, que se rige por la norma europea EN 197-1, es fundamental, por lo que se ha comenzado a adicionar caliza como material cementicio

alternativo teniendo en cuenta las posibilidades que brinda la norma y la existencia de dichos materiales.

Es por ello que el principal objetivo de este trabajo es conocer el efecto que tiene en la resistencia a la compresión la adición de caliza en diferentes proporciones en morteros preparados con cemento portland producido por una empresa cementera angolana.

## 2 MÉTODOS

Las muestras se prepararon a partir de un clínquer cuya composición química se muestra en la tabla 1 y con la siguiente composición mineralógica: C<sub>3</sub>S 66,6 %; C<sub>2</sub>S 10 %; C<sub>3</sub>A 5,4% y C<sub>4</sub>Af 12,1 %.

Se realizaron dos variantes: la primera, a partir de cemento elaborado a nivel de laboratorio por preparación de mezclas con diferentes proporciones de caliza y clínquer y la segunda obtención de muestras de cemento elaborado por inter-molienda del clínquer y caliza en los molinos de una industria cementera Angolana donde se adicionó un 12 % de caliza al molino. Los ensayos se realizaron de acuerdo con las normas de control de calidad establecidas en la empresa. (EN 196-2)(CEN, 2013)

**Tabla 1. Composición química de los materiales usados.**

	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	PPI
Caliza	48,9	1,6	3,6	2,4	0,9	---	87,2	3,3	---
Yeso	36,9	---	0,9	---	---	44,7	---	---	19,3
Clínquer	65,9	2,4	21	4	4,6	0,4	---	---	0,8

Las muestras de cemento preparado en el laboratorio tienen la siguiente composición.

$$X\% \text{ de clínquer} + Y\% \text{ de caliza} + Z\% \text{ yeso} (\text{constante} = 30 \text{ g}) = 100\%$$

Se modificó la composición a partir de sustituir clínquer por determinadas cantidades de caliza, en este caso 3%, 5%, 8%, 12%, 15%, 20%. La masa de muestra fue de 1000 g.

A partir de las muestras de cemento se prepararon morteros con la siguiente composición, una parte de cemento, tres partes de arena y relación agua/cemento 1/2. La arena utilizada es una arena normalizada con la composición que se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2. Composición química de la arena**

RI	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,3	0	3,1	91,8	2,6	6

En todos los casos, los morteros para los ensayos se prepararon según 450 g de cemento, 1350 g de arena y 225 g de agua, los cuales se llevaron a probetas de forma prismática con las dimensiones 40mmx40mmx160mm. A estas probetas luego del proceso de cura en las condiciones establecidas por la industria (en cubetas de agua a 20°C) se le realizaron pruebas de resistencia a la compresión para las edades de 2, 7 y 28 días según la norma EN 196-1.(CEN, 2005)

Todas las experiencias se realizaron en el laboratorio de la industria, cumpliendo con las normas establecidas al efecto.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Cemento preparado a nivel de laboratorio

Al estudiar el efecto que tiene la adición de caliza en diferentes proporciones para cementos binarios en cuya composición se ha mantenido constante el contenido de yeso se obtiene lo siguiente.

En la figura 1 se muestra el incremento de la resistencia a la compresión con el incremento de las edades, a la vez que muestra una disminución de la resistencia con el incremento del porcentaje de caliza adicionada para una misma edad.

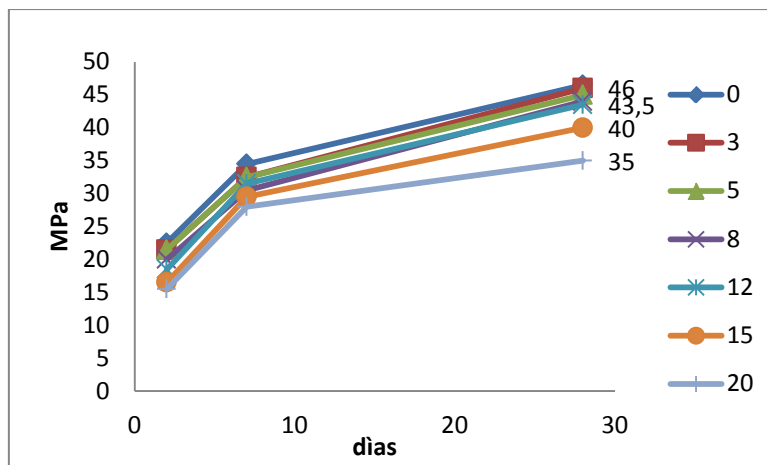


Figura 1. Efecto del % de caliza en la resistencia a la compresión

Los resultados indican que en todo el rango de edades (2-28 días) la disminución de la resistencia a la compresión para adiciones de hasta un 12 % de caliza es aproximadamente constante para cada incremento en el porcentaje de caliza, sin embargo, para valores superiores al 12 % se incrementan las pérdidas de forma considerable. La Figura 2 permite comprender mejor este planteamiento.

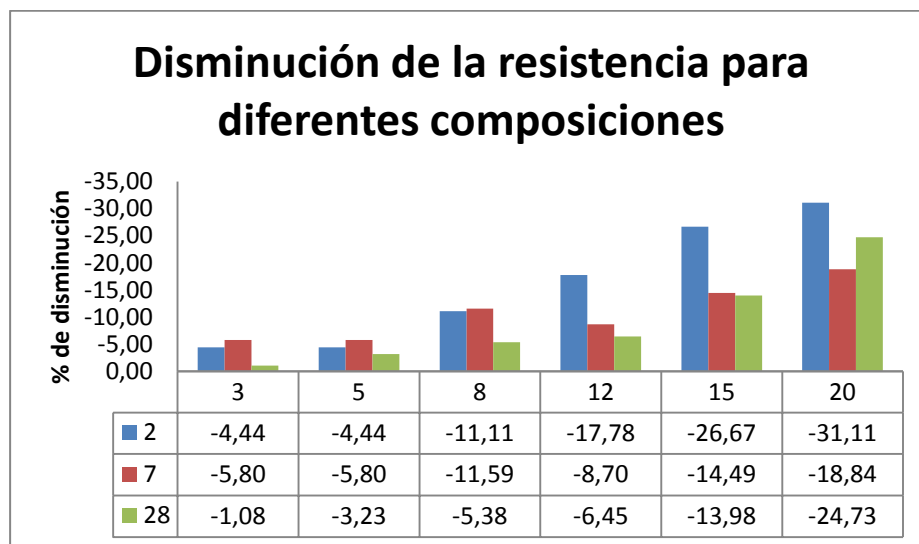
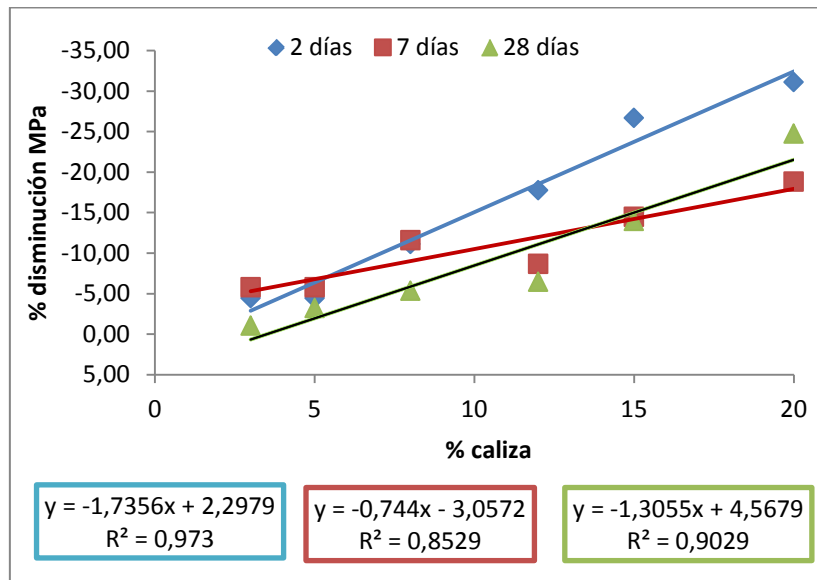


Figura 2. Disminución de la resistencia a la compresión (%) con respecto a la muestra patrón

Al comparar los resultados con la muestra patrón las pérdidas en la resistencia a la compresión disminuyen con la edad para todo el rango de adiciones estudiado. Para adiciones de hasta un 12 % de caliza, a los 28 días las pérdidas no superan al 10 % (6,45%), lo cual puede considerarse como moderadas, incluso para un 15% de caliza (13,98%). Adiciones superiores conducen a pérdidas considerables, superiores al 24 %, el incremento de un 5% (20% de sustitución) disminuye de forma acentuada para los 28 días en aproximadamente un 10 %. Resultados similares fueron obtenidos por Dhir y Meddah (Dhir, Limbachiya, McCarthy, & Chaipanich, 2007; Meddah, Lmbachiya, & Dhir, 2014).

Este comportamiento es debido a que a edades tempranas el incremento en el grado de hidratación del clínquer es compensado por la reducción de material cementicio, como consecuencia del proceso de dilución al incrementarse el contenido de caliza. Para la mayor edad (28 días) el incremento de la resistencia a la compresión es controlado por el proceso de hidratación de las fases del clínquer por lo que al completarse este proceso no se debe incrementar la resistencia y se hace más acentuado el efecto de dilución disminuyendo esta propiedad. Bentz (2006) considera que el efecto en la resistencia a la compresión es más pronunciado a bajos valores de la relación agua/cemento.

Un análisis de regresión como se muestra en la Figura 3 permite estimar las pérdidas para diferentes adiciones de caliza. Los modelos explican más del 90 % del comportamiento para un nivel de confianza del 5 % lo que permite evaluar las pérdidas para diferentes composiciones a diferentes edades.



**Figura 3. Efecto de la adición de caliza en la disminución de la resistencia a la compresión**

La adición de caliza influye en la resistencia a la compresión de forma directa en las muestras estudiadas. Según estos resultados es posible preparar diferentes clases de cemento por adición de caliza hasta un 15 % y alcanzar resistencias de hasta 40 MPa a los 28 días y hasta un 20 % de caliza con resistencias de hasta 35 MPa (Figura 1), adiciones superiores al 20 % conllevan a disminuciones considerables de la resistencia. La disminución de la resistencia es linealmente dependiente del contenido de caliza adicionado o lo que es igual a la disminución del contenido de cemento.

La Figura 4a muestra que para la edad de 28 días a partir del 12 % de caliza la dependencia es casi lineal, en una ampliación de esta zona (Figura 4b) se puede comprobar que a partir del 12% la dependencia es totalmente lineal. Resultados similares fueron encontrados por Matthews (1994) quien demostró que el comportamiento de los morteros preparados con cemento que contiene un 25% de caliza es equivalente a sustituir esa misma cantidad de cemento por material inerte.

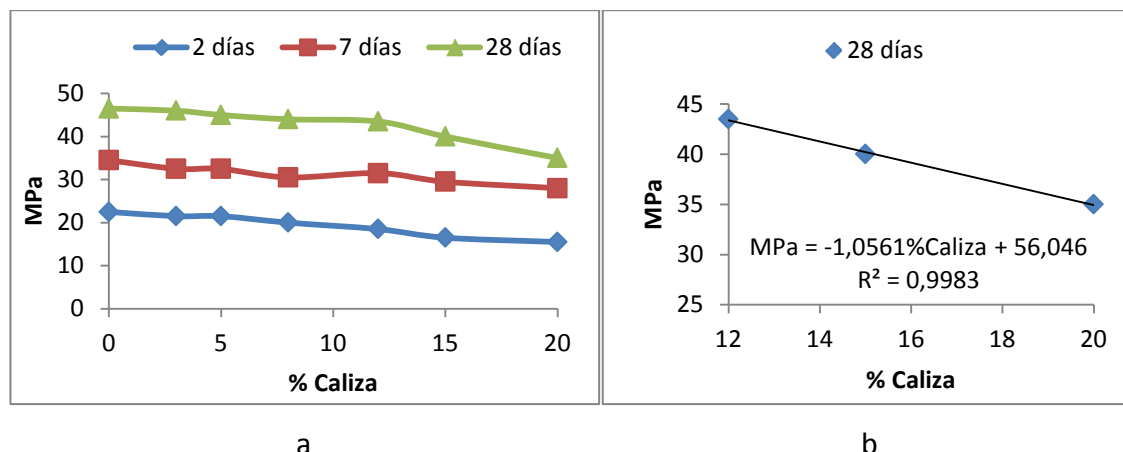


Figura 4. Efecto de la adición de caliza en la resistencia a la compresión.

Existen factores derivados de la composición química de los materiales empleados que influyen en este comportamiento lo cual ha sido demostrado por otros autores. (Bensted, 1980).

Estos resultados permitieron desarrollar pruebas a nivel industrial con un 12 % de caliza.

### 3.2 Adición del 12 % de caliza intermolida con clínquer

La calidad del mortero normalmente se relaciona en función de la resistencia a la compresión, independientemente de otras propiedades importantes. Thomas et al. (2010) y Githachuri and Alexander (2013) demuestran en sus trabajos que es posible preparar diferentes cementos con determinadas resistencias a partir de adiciones variables de caliza. Sin embargo, los resultados indican que la influencia es positiva en algunos casos (Camiletti, Soliman, & Nehdi, 2014; Chen, Kwan, & Jiang, 2014) y en otras es negativa, fundamentalmente cuando las adiciones superan el 15% (Sezer et al., 2012). No obstante, se ha demostrado que adiciones por encima del 15% aunque afectan la resistencia a la compresión a edades tempranas no es significativa a edades mayores, lo que ha sido comprobado para cementos ternarios (Marzouki, Lecomte, Beddey, Diliberto, & Ouezdou, 2013).

Los resultados en esta investigación para morteros preparados con cemento que tiene un 12 % de caliza indican una ligera disminución en esta propiedad. La tabla 3 muestra la evolución de la resistencia a la compresión con la edad. La tabla 4 presenta el valor medio para cuatro medidas de esta propiedad, así como otros parámetros estadísticos de interés, para la muestra patrón y para la muestra en la que se adicionó un 12 % de caliza intermolida con el clínquer.

La incorporación de caliza produce un decrecimiento en la resistencia a la compresión de 1,3-4,3 MPa para el rango de edades estudiadas. La tendencia en la variación muestra un incremento con la edad. La disminución en esta propiedad para la muestra con 12 % de caliza con respecto al patrón es del 9% como promedio para las 3 edades.

Tabla 3. Resistencia a la compresión (MPa)

Muestra	Clínquer %	Yeso %	Caliza %	Resistencia a la compresión (MPa)		
				2	7	28
1	94	6	0	12,6	27,6	50,2
2	94	6	0	14,8	28,8	49,6
3	94	6	0	13,6	28,5	48,3
4	94	6	0	14,3	28,3	49,4
5	82	6	12	11,2	27,1	44,3
6	82	6	12	12,8	25,8	45,2
7	82	6	12	12,2	24,3	44,7
8	82	6	12	13,8	24,9	46,1

Tabla 4. Resultados estadísticos de resistencia a la compresión (MPa)

	Patrón			12 % de caliza		
	2	7	28	2	7	28
Edad (días)						
Media(MPa)	13,825	28,300	49,375	12,50	25,525	45,075
Desv Estándar	0,953	0,509	0,793	1,089	1,218	0,776
Varianza	0,909	0,260	0,629	1,187	1,483	0,603

El comportamiento anterior es el esperado para este tipo de pruebas y ha sido confirmado por varios autores (Benachour, Davy, Skoczylas, & Houari, 2008; Cyr, Lawrence, & Ringot, 2005; Ramezani-pour, Ghiasvand, Nickseresht, Mahdikhani, & Moodi, 2009). La causa se debe como es conocido al efecto de la dilución. Disminuir el tamaño de partículas de los materiales puede compensar el efecto de la dilución y por tanto mejorar sus propiedades. La reacción de las fases  $C_3A$  con el carbonato presente en la caliza forma monocarbonato, influye en la estabilización de la etringita (Bonavetti, Rahhal, & Irassar, 2001; Lothenbach et al., 2008), esta interacción entre el yeso y la caliza durante el proceso de hidratación a edades tempranas puede interferir en la resistencia, la que depende de la composición del cemento y de las dimensiones de las partículas (Vernet & Noworyta, 1992).

#### 4 CONCLUSIONES

Se evalúa el efecto de la adición de caliza al clínquer en las propiedades mecánicas de morteros. A partir de la influencia del contenido de caliza para muestras preparadas en el laboratorio se establecen modelos matemáticos que estiman las pérdidas en la resistencia a la compresión. Se concluye que es posible preparar cementos con adiciones de caliza de hasta un 20 % logrando resistencia a la compresión por encima de los 30 MPa. Se pudo comprobar a nivel industrial que adiciones de hasta un 12 % de caliza intermolida con clínquer no afecta de forma considerable las propiedades mecánicas. Los resultados permiten establecer pautas para la elaboración y diversificación de diferentes tipos de cemento de acuerdo a las necesidades.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo estuvo apoyado por la Universidad Agostinho Neto de Luanda, Angola y por la Empresa de Cementos Angola, CIMANGOL. Igualmente los autores desean agradecer al Dr.Almenares por su contribución en la interpretación de los resultados.

## 6 REFERENCIAS

1. Benachour, Y., Davy, C. A., Skoczylas, F., & Houari, H. (2008). Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 38, 727-736. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.02.007
2. Bensted, J. (1980). Some hydration investigations involving portland cement-Effect of calcium carbonate substitution of gypsum. *World Cement Technology*, 11(8), 395-406.
3. Bentz, D. P. (2006). Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D. *Cement and Concrete Composites*, 28(2), 124-129. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2005.10.006
4. Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F., & Irassar, E. F. (2001). Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 853-859. doi: 10.1016/S0008-8846(01)00491-4
5. Camiletti, J., Soliman, A. M., & Nehdi, M. L. (2014). Effect of limestone addition on early-age properties of ultra high-performance concrete. *Construction Materials*, 167(2), 65-78. doi: 10.1680/coma.11.00064
6. CEMBUREAU. (2015). Activity report. Retrieved 10 octubre, 2016, from <http://www.cembureau.eu/2015-activity-report>
7. CEN. (2005). EN 196-1, Methods of testing cement – Part1: Determination of strength: European Committee for Standarization.
8. CEN. (2011). EN 197-1, Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements: European Committee for Standarization.
9. CEN. (2013). EN 196-2, Method of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement: European Committee for Standarization.
10. Cyr, M., Lawrence, P., & Ringot, E. (2005). Mineral admixtures in mortars: quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 35(4), 719-730. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.05.030
11. Chen, J. J., Kwan, A. K. H., & Jiang, Y. (2014). Adding limestone fines as cement paste replacement to reduce water permeability and sorptivity of concrete. *Construction and Building Materials*, 56, 87-93. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.066
12. Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., & Gartner, E. M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 115-127. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.008



13. Dhir, R. K., Limbachiya, M. C., McCarthy, M. J., & Chaipanich, A. (2007). Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction. *Materials and Structures*, 40(5), 459-473. doi: 10.1617/s11527-006-9143-7
14. Ghrici, M., Kenai, S., & Said-Mansour, M. (2007). Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement & Concrete Composites*, 29(7), 542-549. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009
15. Githachuri, K., & Alexander, M. G. (2013). Durability performance potential and strength of blended Portland limestone cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, 39, 115-121. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.027
16. Lothenbach, B., Saout, G. L., Gallucci, E., & Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 848-860. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002
17. Marzouki, A., Lecomte, A., Beddey, A., Diliberto, C., & Ouezdou, M. B. (2013). The effects of grinding on the properties of Portland-limestone cement. *Construction and Building Materials*, 48, 1145-1155. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.053
18. Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. (2007). The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 37, 551-558. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013
19. Matthews, J. D. (1994). Performance of limestone filler cement concrete. *Impact of ENV*, 197, 113-147.
20. Meddah, M. S., Lmbachiya, M. C., & Dhir, R. K. (2014). Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Construction and Building Materials*, 58, 193-205. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012
21. Péra, J., Husson, S., & Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, 21(2), 99-105. doi: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1
22. Poppe, A.-M., & Schutter, G. D. (2005). Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, 35, 2290-2299. doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.008
23. Ramezani pour, A. A., Ghiasvand, E., Nickseresht, I., Mahdikhani, M., & Moodi, F. (2009). Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, 31(10), 715-720. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.003
24. Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., & Bolio, H. (2011). Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 642-650. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.019.
25. Sezer, G. I., Goktepe, A. B., Sezer, A., Ramyar, K., Dilek, F. T., & Tuyan, M. (2012). Cement type and the sulfate resistance of PC Mortar. *Global Journal on Technology*, 1.
26. Thomas, M. D. A., Hooton, D., Cail, K., Smith, B. A., De Wal, J., & Kazanis, K. G. (2010). Field trials of concretes produced with portland limestone cement. *Concrete international*, 35, 35-41.

27. Vernet, N. C., & Noworyta, G. (1992). *Mechanisms of limestone fillers reactions in the system {C3A-CSH2-CH-CC-H}: Competition between calcium monocarbo-and monosulfo-aluminate hydrates formation*. Paper presented at the 9th International Congress of Cement Chemistry.