



**INSTITUTO LATINOAMERICANO  
DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUCTURA Y  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**PROGRAMA DE POS GRADUACION EN  
INGENIERIA CIVIL (PPG ECI)**

**INFLUENCIA DE LA FINURA Y EL CONTENIDO DE CAOLINITA DE LA ARCILLA  
CALCINADA EN LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS TERNARIOS (LC3)  
PRODUCIDOS CON MATERIAS PRIMAS DEL PARAGUAY**

**CHRISTIAN GABRIEL GONZÁLEZ DENTON**

Foz de Iguazú  
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUCTURA Y  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**PROGRAMA DE POS GRADUACION EN  
ENGENHARIA CIVIL (PPG ECI)**

**INFLUENCIA DE LA FINURA Y EL CONTENIDO DE CAOLINITA DE LA ARCILLA  
CALCINADA EN LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS TERNARIOS (LC3)  
PRODUCIDOS CON MATERIAS PRIMAS DEL PARAGUAY**

**CHRISTIAN GABRIEL GONZÁLEZ DENTON**

Documento presentado al Programa de Pós-Graduación en Ingeniería Civil de la Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, como requisito para la obtención del título de Máster en Ingeniería Civil.

Orientador: Prof. Dra. Ana Carolina Parapinski dos Santos

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Edna Possan

Foz de Iguazú  
2024

CHRISTIAN GABRIEL GONZÁLEZ DENTON

**INFLUENCIA DE LA FINURA Y EL CONTENIDO DE CAOLINITA DE LA ARCILLA  
CALCINADA EN LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS TERNARIOS (LC3)  
PRODUCIDOS CON MATERIAS PRIMAS DEL PARAGUAY**

Documento presentado al Programa de Pós-Graduación en Ingeniería Civil de la Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, como requisito para la obtención del título de Máster en Ingeniería Civil.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dra. Ana Carolina Parapinski dos Santos  
UNILA

---

Coorientador: Prof. Dra. Edna Possan  
UNILA

---

Prof. Dr. Alex Neves Junior  
(UFMT)

---

Prof. Dr. Gerson F. B. Sandoval  
(UCN)

---

Prof. Msc. Alberto Arias  
(UNC)

Foz de Iguazú, 30 de octubre de 2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

G643

Gonzalez Denton, Christian Gabriel.

Influencia de la finura y el contenido de caolinita de la arcilla calcinada en las propiedades de cementos ternarios (LC3) producidos con materias primas del Paraguay / Christian Gabriel Gonzalez Denton. - Foz do Iguaçu, 2024.

118 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território. Programa De Pós-Graduação em Engenharia Civil. Foz do Iguaçu-PR, 2024.

Orientador: Ana Carolina Parapinski dos Santos.

Coorientador: Edna Possan.

1. Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). 2. Cimento - Propriedades físicas e mecânicas. 3. Cimento - Dióxido de carbono. I. Santos, Ana Carolina Parapinski dos. II. Possan, Edna. III. Título.

CDU 691.54

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios en primer lugar, fuente de sabiduría y fortaleza, por haberme permitido alcanzar esta meta significativa y por ser guía y amparo en tiempos difíciles.

A mi familia, y en especial a mis padres Jaime y Cinthia, por creer en mí y brindarme su apoyo incondicional en la realización de este y otros sueños, son el ejemplo de esfuerzo y perseverancia que me inspira a seguir adelante.

A mi orientadora Ana Carolina Parapinski dos Santos y mi coorientadora Edna Possan, por la oportunidad que me brindaron y por su paciencia, disposición y auxilio en todo este proceso. Su dedicación y compromiso fueron claves para el desarrollo de este trabajo.

A mi novia Sara Chilavert, por su cariño, comprensión y apoyo en la realización de ensayos que permitieron llevar a cabo esta investigación.

A la Universidad Federal de la Integración Latinoamericana (UNILA) por la posibilidad de realizar la investigación mediante la infraestructura y apoyo financiero proporcionado.

A los técnicos del laboratorio de la UNILA y en especial a Dalila Netto Sella y Eduardo Rigo, por su dedicación y profesionalismo en la realización de distintos ensayos, y principalmente por su amistad y apoyo en distintos momentos.

Al Ing. Fernando Ramos y los Técnicos Ricardo Rodríguez, Fabio Willrich y Roque Silva del Laboratorio de Tecnología de Concreto de Itaipu – LTCI de la SOCC.DT por la realización de distintos ensayos.

Al Prof. Dr. Alex Neves Junior de la Universidad Federal de Mato Grosso por la realización de ensayos de calorimetría y termogravimetría y por sus correcciones y orientaciones que fueron de gran ayuda para mejorar la investigación.

Al Ing. Alberto Arias de la Industria Nacional del cemento (INC) por las donaciones de materias primas (clinker, yeso y caliza) empleados en la investigación.

A todos los nuevos amigos que conocí durante esta maestría por hacer de este camino una experiencia memorable.

*"No basta con adquirir sabiduría; es necesario  
saber utilizarla." Cicerón*

## RESUMEN

El cemento de arcilla calcinada y caliza (LC<sup>3</sup>) surge como una alternativa menos emisiva al cemento portland ordinario, mediante la sustitución de hasta 50% de clinker por caliza y arcilla, materiales abundantes en la corteza terrestre y ampliamente disponibles en países en vías de desarrollo, como Brasil y Paraguay. Los factores que influyen en las propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad de matrices LC<sup>3</sup> son la finura y el porcentaje de caolinita de la arcilla. Por lo tanto, este estudio investiga la influencia de la finura de arcillas calcinadas con diferentes contenidos de caolinita en las propiedades del cemento LC<sup>3</sup> producidos con materias primas del Paraguay (arcillas, caliza e clinker). Inicialmente, fueron colectadas 7 arcillas de diferentes sitios y evaluadas de acuerdo con el porcentaje de caolinita por termogravimetría (TG). Fueron seleccionadas dos arcillas de 38 (A38) y 44% (A44) de caolinita y calcinadas en mufla estática a 800° por 1 hora. Los materiales (arcillas, caliza, gipsita y clinker) fueron molidos separadamente en molino de bolas y rodillos hasta la obtención de la finura deseada. Se fijó la granulometría de las demás materias primas, variando únicamente la de la arcilla en más fina y menos fina con valores de D<sub>50</sub> de 3 (f4) y 8 (f8) respectivamente. Se fabricaron 4 cementos LC<sup>3</sup> combinando las arcillas y las finuras (A38f4, A38f8, A44f4 y A44f8). El estudio de sulfatación se realizó mediante ensayo de tiempo de fraguado (ABNT, 2018) en cementos con porcentajes de gipsita de 4 a 5,5%. En los cementos fabricados se realizaron análisis en estado anhidro (FRX, Granulometría a laser) e hidratado (DRX, Tiempo de fraguado y Calorimetría Isotérmica), además del estudio de resistencia a compresión en pastas en cuerpos de prueba de 25 x 50 mm y en mortero conforme la NBR 7215 (ABNT, 2019). Los cementos fabricados cumplen con las especificaciones químicas y Físico-mecánicas de la Norma Paraguaya NP 17 044 80 (INTN, 2007). Se observó que cementos producidos con arcillas con más caolinita demandan más agua y a mayor finura del cemento se reduce los tiempos de inicio y fin de fraguado. Los análisis de calorimetría indicaron correcta sulfatación de todos los cementos fabricados (5% de gipsita) con la aparición de los picos de silicato y aluminatos bien definidos. El estudio de resistencia a compresión en pasta presentó medidas muy dispersas, y una caída de resistencia de 10 a 33% a los 91 y 126 días en todos los cementos. Los cementos producidos lograron resistencia a compresión en morteros superior a 40 MPa a los 28 días (C 40). Con un incremento de resistencia en 12 y 5 % en A44 y A38 respectivamente a los 28 días gracias al aumento de la finura. La mayor finura asociada a una mayor molienda logró compensar el menor porcentaje de caolinita en la arcilla en el cemento LC<sup>3</sup> - A38f4 superando al cemento LC<sup>3</sup> - A44f8 e inclusive alcanzando resistencias comparables al cemento producido con arcilla de mayor caolinita y finura (LC<sup>3</sup> - A44f4) en edades avanzadas. De manera general, se alcanzaron mayores resistencias a pesar de emplear menor porcentaje de clinker que el cemento de referencia, posibilitando ahorros económicos y reducción de emisiones, sin pérdida de desempeño.

**Palabras-clave:** Materiales Cementantes Suplementares (MCS). Propiedades físicas y mecánicas. Cementos menos emisivos.

## ABSTRACT

Calcined clay and limestone cement (LC<sup>3</sup>) emerges as a less emissive alternative to ordinary Portland cement, by replacing up to 50% of clinker with limestone and clay, materials abundant in the Earth's crust and widely available in developing countries, such as Brazil and Paraguay. The factors that influence the physical, mechanical, and durability properties of LC<sup>3</sup> matrices are the fineness and the kaolinite content of the clay. Therefore, this study investigates the influence of the fineness of calcined clays with different kaolinite contents on the properties of LC<sup>3</sup> cement produced with raw materials from Paraguay (clays, limestone, and clinker). First, 7 clays from different sites were collected and evaluated according to the kaolinite content by thermogravimetry (TG). Two clays with 38% (A38) and 44% (A44) kaolinite were selected and calcined in a static muffle at 800°C for 1 hour. The materials (clays, limestone, gypsum, and clinker) were ground separately in ball and roller mills until the desired fineness was achieved. The granulometry of the other raw materials was fixed, varying only the clay fineness, with D50 values of 3 (f4) and 8 (f8), respectively. Four LC<sup>3</sup> cements were produced by combining the clays and fineness levels (A38f4, A38f8, A44f4, and A44f8). The sulfation study was carried out through an initial and final setting time test (ABNT, 2018) on cements with gypsum percentages from 4 to 5.5%. In the manufactured cements, both anhydrous (XRF, laser granulometry) and hydrated (XRD, setting time, and isothermal calorimetry) analyses were performed, in addition to the study of compressive strength in pastes using 25 x 50 mm test specimens and mortar according to NBR 7215 (ABNT, 2019). The cements produced meet the chemical and physical-mechanical specifications of the Paraguayan Standard NP 17 044 80 (INTN, 2007). It was observed that cements produced with clays containing higher kaolinite content require more water, and higher fineness of the cement reduces the initial and final setting times. Calorimetry analysis indicated correct sulfation in all cements produced (5% gypsum), with well-defined silicate and aluminate peaks. The paste strength study showed very scattered measurements and a strength drop of 10 to 33% at 91 and 126 days in all cements. The cements produced achieved compressive strength in mortars greater than 40 MPa at 28 days (C 40), with a strength increase of 12% and 5% in A44 and A38, respectively, at 28 days due to the increase in fineness. The higher fineness associated with more intense grinding was able to compensate for the lower kaolinite content in the clay in LC3 - A38f4 cement, surpassing LC3 - A44f8 cement, and even achieving comparable strengths to the cement produced with higher kaolinite and fineness (LC3 - A44f4) at advanced ages. In general, despite using a lower percentage of clinker than the reference cement, higher strengths were achieved, enabling economic savings and emissions reduction, without loss of performance.

**Key words:** Supplementary Cementing Materials (SCM). Physical and mechanical properties. Less emissive cements.

## RESUMO

O cimento de argila calcinada e calcário (LC3) surge como uma alternativa menos emissiva ao cimento Portland comum, ao substituir até 50% do clínquer por calcário e argila, materiais abundantes na crosta terrestre e amplamente disponíveis em países em desenvolvimento, como Brasil e Paraguai. Os fatores que influenciam as propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade das matrizes LC3 são a finura e o percentual de caulinita da argila. Portanto, este estudo investiga a influência da finura de argilas calcinadas com diferentes teores de caulinita nas propriedades do cimento LC3 produzidos com matérias-primas do Paraguai (argilas, calcário e clínquer). Primeiramente, 7 argilas foram coletadas de diferentes locais e avaliadas de acordo com o teor de caulinita por termogravimetria (TG). Duas argilas com 38% (A38) e 44% (A44) de caulinita foram selecionadas e calcinadas em mufla estática a 800°C por 1 hora. Os materiais (argilas, calcário, gipsita e clínquer) foram moídos separadamente em moinho de bolas e de rolos até obter a finura desejada. A granulometria das outras matérias-primas foi fixada, variando apenas a da argila, em mais fina e menos fina, com valores de D50 de 3 (f4) e 8 (f8), respectivamente. Foram fabricados 4 cimentos LC3 combinando as argilas e as finuras (A38f4, A38f8, A44f4 e A44f8). O estudo de sulfatação foi realizado por meio de ensaio de início e fim de pega (ABNT, 2018) em cimentos com percentuais de gipsita de 4 a 5,5%. Nos cimentos fabricados foram realizados ensaios no estado anidro (FRX, Granulometria a laser) e hidratado (DRX, Tempo de pega e Calorimetria Isotérmica), além do estudo de resistência à compressão em pastas em corpos de prova de 25 x 50 mm e em argamassa conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019). Os cimentos fabricados atendem às especificações químicas e físico-mecânicas da Norma Paraguaia NP 17 044 80 (INTN, 2007). Observou-se que cimentos produzidos com argilas com maior teor de caulinita demandam mais água, e quanto maior a finura do cimento, menores são os tempos de início e fim de pega. As análises de calorimetria indicaram sulfatação correta de todos os cimentos fabricados (5% de gipsita), com o aparecimento de picos de silicato e aluminatos bem definidos. O estudo de resistência em pasta apresentou medições bastante dispersas, com uma queda de resistência de 10 a 33% aos 91 e 126 dias em todos os cimentos. Os cimentos produzidos atingiram resistência à compressão em argamassas superior a 40 MPa aos 28 dias (C 40), com um aumento de resistência de 12% e 5% em A44 e A38 respectivamente aos 28 dias devido ao aumento da finura. A maior finura, associada a uma moagem mais intensa, conseguiu compensar a menor percentual de caulinita na argila do cimento LC3 - A38f4, superando o cimento LC3 - A44f8 e, inclusive, alcançando resistências comparáveis ao cimento produzido com argila de maior teor de caulinita e finura (LC3 - A44f4) em idades avançadas. De uma forma geral, apesar de utilizar uma percentagem de clínquer inferior à do cimento de referência, conseguiu-se uma maior resistência, permitindo poupanças econômicas e redução de emissões, sem perda de desempenho.

**Key words:** Materiais cimentantes suplementares (MCS). Propriedades físicas y mecânicas. Cimentos menos emissivos.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Disponibilidad de MCS y Filler estimada y producción de Cemento Portland.....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 2 - Estructuras de arcillas a) caolinitas, b) ilitas y c) montmorillonitas..</b>	<b>24</b>
<b>Figura 3 - Estructuras de arcillas a) caolinitas, b) ilitas y c) montmorillonitas..</b>	<b>25</b>
<b>Figura 4 - Localización de fábricas y molino de cemento, y ocurrencias de arcillas caolinitas en Paraguay .....</b>	<b>26</b>
<b>Figura 5 - Influencia del porcentaje de caolinita en la arcilla en la resistencia a compresión en cementos LC<sup>3</sup>-50 .....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 6 - Comparación de resistencias a compresión en 1, 3, 7 y 28 días del Cemento Portland de referencia y del cemento LC<sup>3</sup>-50 para diferentes temperaturas de calcinación .....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 7 - Curvas de flujo de calor en cemento Portland Hiposulfatado, Apropriadamente Sulfatado e Hipersulfatado.....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 8 - Curvas de flujo de calor en cementos LC3 para distintos % de yeso adicional.....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 9 – Calor acumulado y porcentaje de gipsita extra óptimo .....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 10 - Diagrama ternario MCS (A) y de Fases hidratadas em sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B).....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 11 – Picos de hidratación del cemento LC<sup>3</sup> .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 12 – Picos de hidratación del cemento LC<sup>3</sup> .....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 13 – Fases de Cemento LC<sup>3</sup> con diferentes porcentajes de Metacaolin mediante modelaje termodinámico .....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 14 - CO<sub>2</sub> en cemento portland vs LC<sup>3</sup>.....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 15 – Evolución histórica de la Industria Nacional del Cemento de Paraguay .....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 16 – Proceso productivo planta Vallemi.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 17 – Proceso productivo planta Villeta.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 18 - Flujograma de las etapas del trabajo (actualizar).....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 19 - Locales de procedencia de la materia prima .....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 20 - Curvas TGA (Izquierda) y DTG (Derecha) de diferentes Arcillas de Itauguá (a) y Tobati (b).....</b>	<b>49</b>

<b>Figura 21 - Porcentajes de Caolinita de las Arcillas y Calcinación a) Triturado b) Fino 100 <math>\mu</math>m .....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 22 - Curvas TGA/DTG del Clinker, Gipsita, Filler Galiza y OPC .....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 23 - Perfil de temperatura durante la calcinación de las arcillas .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 24 - Mufla y recipientes utilizados en la calcinación de las arcillas.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 25 - Curvas TGA/DTG calcinación arcillas A<sub>38</sub> (izquierda) y A<sub>44</sub> (derecha) .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 26 – Variación de granulometría de la arcilla calcinada con relación al tiempo de molienda para diferentes porcentajes de caolinita .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 27 – Resumen de tiempo de molienda y valores de D50 aproximados por muestra .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 28 – Homogeneización de las materias primas .....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 29 – Preparación de los cementos en mezclador de mortero .....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 30 – Vicat automático configurado para ensayo de pasta de consistencia normal (a) y para tiempo de fraguado (b).....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 31 – Fabricación del cemento para estudio en matrices .....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 32 – Fabricación de moldes de silicona para cuerpos de prueba 25 mm x 50 mm.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 33 – Curvas de ensayo de esparcimiento de Kantro para distintos LC<sup>3</sup> fabricados .....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 34 – Mezclador de pasta (a) y producción de cuerpos de prueba en moldes de silicona (b) .....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 35 – Desecador al vacío acoplado con bomba de vacío (a) y muestras de pasta de cemento en el desecador (b) .....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 36 – Consistencia de los cementos LC<sup>3</sup> A44f4 y A44f8 (a), A38f4 y A38f8 (b) y CPC (c).....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 37 – Producción del mortero (a) y moldeo de cuerpos de prueba de mortero (b) .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 38 – Difractogramas de la materia prima procesada y homogeneizada.</b>	<b>73</b>
<b>Figura 39 - Curvas de distribución granulométrica (a) y de frecuencia (b) de las materias primas procesadas .....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 40 – Tiempos de inicio y fin de fraguado de los cementos del estudio de sulfatación .....</b>	<b>77</b>

<b>Figura 41 – Porcentaje de agua para pasta de consistencia normal con granulometría .....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 42 - Curvas de distribución granulométrica de los cementos fabricados y cemento de referencia .....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 43 – Tiempos de inicio y fin de fraguado .....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 44 – Porcentaje de agua para pasta de consistencia normal .....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 45 – Curvas de flujo de calor (a) y calor acumulado (b) por gramo de cemento anhidro .....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 46 – Curvas de flujo de calor (a) y calor acumulado (b) por gramo de clinker.....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 47 – Identificación de fases mediante DRX.....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 48 – Cuerpos de prueba cilíndricos de LC<sup>3</sup> (a) y CPC (b) .....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 49 – Ensayo de Resistencia en cuerpos de prueba de pasta .....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 50 – Gráfico de Resistencia a Compresión en Pasta .....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 51 –Maquina de ensayo de hormigón acoplado con dispositivo rilen para mortero.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 52 – Gráfico de Resistencia a Compresión en Mortero.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 53 – Resistencia normalizada por % de Clinker em la mezcla .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> – Composición aproximada de los principales compuestos de clinker .....	34
<b>Tabla 2</b> – Granulometría de referencia.....	54
<b>Tabla 3</b> – Ensayos de caracterización para cada material .....	58
<b>Tabla 4</b> – Cementos para estudio de sulfatación (Ensayo en pasta) .....	60
<b>Tabla 5</b> – Proporción para cementos de estudio de sulfatación (Ensayo en pasta) .....	61
<b>Tabla 6</b> – Proporción para cemento para ensayos en pasta y mortero .....	62
<b>Tabla 7</b> – Ensayos en estado anhidro .....	63
<b>Tabla 8</b> – Ensayos en estado hidratado .....	64
<b>Tabla 9</b> – Caracterización química de la materia prima.....	71
<b>Tabla 10</b> – Compuestos potenciales en cemento OPC .....	72
<b>Tabla 11</b> – Caracterización física de la materia prima.....	74
<b>Tabla 12</b> – Composición química de los cementos LC <sup>3</sup> y cemento compuesto de referencia .....	81
<b>Tabla 13</b> – Caracterización física de los cementos LC <sup>3</sup> y cemento compuesto de referencia .....	82
<b>Tabla 14</b> – Parámetros calculados del ensayo de calorimetría isotérmica .....	89
<b>Tabla 15</b> – Localización de los picos y tiempo de depleción de sulfatos .....	90
<b>Tabla 16</b> – Análisis de Varianza .....	96
<b>Tabla 17</b> – Análisis T de Student A38f4 vs. A44f8 .....	97
<b>Tabla 18</b> – Análisis de Varianza .....	100
<b>Tabla 19</b> – Análisis T de Student A38f4 vs. A44f8 .....	101

## ÍNDICE

<b>1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.2 ESTRUCTURA .....	19
<b>2 CEMENTO DE ARCILLA CALCINADA Y CALIZA (LC3) .....</b>	<b>21</b>
2.1 ARCILLA CALCINADA.....	23
2.2 CALIZA .....	28
2.3 SULFATACIÓN .....	30
2.4 HIDRATACION DEL LC <sup>3</sup> .....	33
2.5 IMPACTO DEL LC <sup>3</sup> .....	38
2.6 EFECTO DE LA FINURA.....	40
2.7 LA INDUSTRIA DE CEMENTO EN PARAGUAY .....	42
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO .....	46
3.2 PROSPECCIÓN DE MATERIA PRIMA.....	47
3.2.1 Determinación de la viabilidad de la arcilla .....	48
3.3 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	51
3.3.1 Calcinación de las arcillas .....	52
3.3.2 Molienda de la Materia Prima .....	54
3.3.3 Caracterización de la materia prima .....	57
3.3.3.1 <i>Termogravimetría</i> .....	58
3.3.3.2 <i>Granulometría laser</i> .....	58
3.3.3.3 <i>Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i> .....	58
3.3.3.4 <i>Difractometría de Rayos X (DRX)</i> .....	59
3.3.3.5 <i>Finura Blaine y Peso Específico</i> .....	59
3.4 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO.....	60
3.5 ENSAYOS EN PASTA Y MORTERO .....	63
3.5.1 Ensayos en Pasta .....	64
3.5.1.1 <i>Elaboración de las pastas</i> .....	65
3.5.1.1 <i>Resistencia a Compresión</i> .....	66
3.5.1.1 <i>Calorimetría Isotérmica y Tiempo de Fraguado</i> .....	67
3.5.1.1 <i>Hidratación del cemento - DRX</i> .....	68
3.5.2 Ensayo en mortero .....	68
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>71</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	71
4.2 FABRICACION Y CARACTERIZACION DEL CEMENTO.....	76

4.2.1 Estudio de Sulfatación	76
4.2.2 Fabricación del cemento para la campaña experimental	80
4.2.2.1 <i>Análisis en Estado Anhidro</i> .....	80
4.2.2.2 <i>Tiempo de fraguado y Pasta de consistencia normal</i> .....	83
4.2.2.3 <i>Calorimetría Isotérmica</i> .....	86
4.2.2.4 <i>Hidratación del Cemento – Difractometría de Rayos X</i> .....	90
4.3 ESTUDIO DE RESISTENCIA .....	93
4.3.1 Estudio de resistencia en pastas	93
4.3.1.1 <i>Análisis Estadístico Pasta (ANOVA y T Student)</i> .....	96
4.3.2 Estudio de resistencia en mortero	97
4.3.2.1 <i>Análisis Estadístico Mortero (ANOVA y T Student)</i> .....	100
4.3.2.2 <i>Normalización por % de Clinker</i> .....	101
<b>5 CONCLUSIONES</b> .....	<b>103</b>
5.1 EVALUACIÓN DE ARCILLAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE CAOLINITA Y FINURA EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTOS LC <sup>3</sup> .....	103
5.2 PROPIEDADES FISICO-MECANICAS EN EDADES AVANZADAS (120 DÍAS)	104
5.3 APLICABILIDAD EN LA INDUSTRIA .....	106
5.4 SUGERENCIA PARA TRABAJOS FUTUROS .....	106
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>108</b>

## 1 INTRODUCCIÓN

El cemento portland es el segundo material más consumido en el mundo y el más producido en masa, debido a su versatilidad y fácil aplicación además de su bajo costo y consumo de energía en la producción (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). En su proceso productivo emplea materiales silíceos y calcáreos calcinados a 1450 °C para obtención del clinker, en el cual a partir del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se obtiene óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) liberando gas carbónico ( $\text{CO}_2$ ) en un proceso que se conoce como descarbonatación (METHA; MONTEIRO, 2006). Mediante esta reacción química son liberados aproximadamente 510  $\text{kgCO}_2$  por tonelada de Clinker (JOHN, 2017) que corresponden entre 60 a 70% de las emisiones del cemento, siendo el 30 a 40% restantes las emisiones asociadas al consumo de energía, quema de combustibles y molienda (SCRIVENER et al., 2018b)

El aumento en el consumo de cemento conlleva a un aumento de la producción y consecuentemente de las emisiones asociadas, siendo la industria de cemento una de las más emisivas y responsable por cerca del 5 al 8% de las emisiones antropogénicas, alcanzando en 2012 la cifra de 3,2 Gt y más recientemente, en 2021, la cifra de 2,5 Gt, siendo necesario la reducción a menos de 2 Gt para 2030 sin reducir la producción (HOSSAIN et al., 2018; IEA, 2009, 2023; MILLER et al., 2018; SNIC, 2019)

Por lo tanto, son desafíos para la industria la reducción de las emisiones y consumo de materias primas en el que la investigación y desarrollo juegan un papel fundamental (SCHNEIDER et al., 2011). Algunas vías para lograrlo son los cambios en el proceso productivo, desarrollo de nuevos cementos, uso innovador de la materia prima (MILLER et al., 2018), mejoras en la eficiencia energética, uso de combustibles alternativos y captura de carbono (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Actualmente el mayor potencial se encuentra en las emisiones relacionadas con la descarbonatación (SCRIVENER, 2014) siendo que la sustitución parcial de clinker por materiales cementicios suplementares (MCS) es la alternativa más promisoría (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019). No obstante, solo se alcanzará el objetivo de reducción hasta alcanzar la carbono neutralidad en 2050 al combinar las estrategias expuestas anteriormente con otras como la captura y uso de carbono (Carbon Capture Utilization – CCU) que contribuye casi que proporcionalmente igual a la sustitución (POSSAN, 2019; VILLAGRÁN-ZACCARDI et al., 2022)

El mayor desafío asociado a la sustitución parcial de clinker por los MCS

comúnmente empleados (cenizas volantes y escoria de alto horno) está relacionado con su disponibilidad en países o regiones, incapaces de satisfacer la demanda de cemento. Otras limitaciones son la variación de calidad y limitaciones normativas o de sustitución en base a sus características (CANCIO DÍAZ et al., 2017; SCRIVENER et al., 2018a; SHARMA et al., 2021).

La arcilla calcinada y filler calizo son MCS interesantes para empleo como sustitución parcial del Clinker debido a su amplia disponibilidad (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). El cemento de arcilla calcinada y caliza denominado LC<sup>3</sup> (Limestone Calcined Clay Cement) consiste en un cemento ternario compuesto por aproximadamente 50 % de Clinker portland, 30 % de arcilla calcinada, 15 % de caliza y 5 % de gipsita (AVET et al., 2016; SCRIVENER et al., 2018b) en la que se produce un efecto sinérgico entre la arcilla calcinada y caliza debido a la formación de carboaluminatos (ANTONI et al., 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; SHARMA et al., 2021; SNIC, 2019). En el cemento LC3 la arcilla calcinada juega un papel fundamental tanto en la resistencia a compresión como en la trabajabilidad (FAVIER et al., 2018). El tipo de arcilla recomendada son las caolinitas, debido a que poseen mayor reactividad en comparación con las ilitas y montmorillonitas (FERNANDEZ et al, 2011), Al calcinar la caolinita a una temperatura entre 700 y 850°C se produce un mineral denominado metacaolin altamente reactivo, pero a mayores temperaturas (900°C) provocan un fenómeno denominado recristalización que disminuye la reactividad de la arcilla (AVET, 2017; SCRIVENER et al., 2018b).

El empleo de arcillas de alta pureza es inviable debido a su elevado costo e importancia en otras industrias (como la del papel y cerámica) alcanzando valores comerciales de hasta 3 veces el del cemento (ALUJAS et al., 2015) siendo más interesante el empleo de arcillas con porcentajes de caolinita de alrededor de 40 % para alcanzar resultados de resistencia a los 28 días comparables al del cemento portland convencional (DHANDAPANI et al., 2018; SCRIVENER et al., 2018b; SCRIVENER, 2014; SHARMA et al., 2021).

Además del porcentaje de caolinita, y temperatura de calcinación otra característica de gran importancia es la finura. Estudios recientes (DUMANI; MAPIRAVANA, 2020; FERREIRO et al., 2019; PEDROSO DIAS, 2022; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015) demostraron que un incremento en la molienda de la arcilla para la obtención de una mayor finura trae consigo el incremento de la resistencia a compresión de hasta 20%, sin embargo, perjudica la trabajabilidad e incrementa las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al gasto energético

del proceso de molienda dependiendo de la matriz energética.

Sin embargo, un aumento de la finura afecta negativamente la trabajabilidad elevando el consumo de agua relacionada a una mayor área específica, siendo necesario la implementación de aditivos químicos para contrarrestar este efecto (LI et al., 2021; SCRIVENER et al., 2018a; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021). La finura de la arcilla presenta influencia en la hidratación del cemento, generando un efecto filler similar al de la caliza, acelerando la reacción del  $C_3S$  que podría estar relacionado al incremento de pico de aluminatos, el cual también influye en el balance de sulfatos haciendo necesario una mayor adición de gipsita para prevenir la subsulfatación (AVET; SCRIVENER, 2018; ZUNINO, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019). El incremento de la finura de la arcilla calcinada mejora la hidratación debido a la creación de puntos extras de nucleación (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015). Por otra parte, la mayor finura con relación al clinker tanto de la arcilla como de la caliza promueve un refinamiento de los poros, disminuyendo su interconexión, aumentando la durabilidad frente a sulfatos y cloretos (SHARMA et al., 2021). Es posible afirmar que la finura de la arcilla calcinada es casi tan importante como la del clinker (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015). Es importante observar que, el incremento de la finura tiene también asociado un incremento energético y de emisiones de  $CO_2$  asociadas a la molienda de la arcilla, no obstante, en países con matriz energética limpia como Brasil y Paraguay, este efecto es menor.

Los cementos LC3 emiten aproximadamente un 35 % menos de  $CO_{2eq}$  en comparación con el cemento portland sin adiciones (PEDROSO DIAS, 2022; SCRIVENER et al., 2018a; SELLA NETTO, 2022; SHARMA et al., 2021). De 823  $kgCO_2/t$  emitidos por el cemento sin adiciones además de la necesaria para sulfatación (POSSAN, 2019) se reduce para 529  $kgCO_2$  al utilizar un  $LC^3 - 50$  (PEDROSO DIAS et al., 2022). Esta disminución significativa del  $CO_2$  emitido contribuye a que la industria avance al cumplimiento de los objetivos propuestos en la agenda 2030 y alcance los indicadores claves del escenario para 2050 cuyo objetivo es limitar el aumento de la temperatura global en dos grados con relación a la era preindustrial (SNIC, 2019). Para ello es necesario la actualización de normativas que permitan mayores porcentajes de adiciones en el cemento. En Brasil, desde 1990 hasta 2014, se logró una reducción de emisiones de 18 % al mismo tiempo que la producción creció en un 277 % (SNIC, 2019). En la actualidad la media de sustitución es de 36 %, siendo permitido adiciones de hasta 75 % dependiendo del tipo de cemento con base en la NBR 16697 (ABNT, 2018a), mientras que en Paraguay son 31 y 70 % respectivamente según la NP 17 044 80 (INTN, 2007).

En Paraguay, la producción en 2021 rondó los 1100 mt (FICEM, 2021), en ese año la producción de la Industria Nacional de Cemento (INC) alcanzó 463 mt (INC, 2021), sin embargo, la capacidad productiva de la INC aún fue insuficiente para satisfacer la demanda local, junto con los altos precios la gente busca alternativas en cementos importados. En 2022 a partir de la puesta en marcha de la CECON se aumenta la producción local. Actualmente la capacidad instalada entre las tres fábricas totaliza aproximadamente 1400 Mt por año. Informes de la INC indican que entre los años 2019 y 2023 la participación de mercado de la INC correspondía a 24 %, logrando en el primer semestre de 2024 aumentar a 36%.

En el 2024 el consumo de cemento a nivel país sufrió un aumento en 20% gracias a obras viales y viviendas, con la reglamentación de la ley N°5841/17 referente a pavimentos rígidos en la construcción de infraestructura vial, que establece un porcentaje mínimo de obras de pavimento rígido, se espera un incremento pronunciado del consumo de cemento en el mercado local, que podría alcanzar la capacidad de producción.

La INC viene realizando modernizaciones en las plantas de Villeta y Vallemi buscando reducir costos y mejorar la sostenibilidad de la producción, entre las que se destacan la instalación de secador de puzolana en el año 2017, que permitió aumentar la producción en hasta 15% gracias a la posibilidad de una mayor sustitución de clinker en porcentaje, e implementación de un segundo molino en la planta de Villeta en 2018 que permitió casi duplicar la producción. Además de la puesta en marcha del cambio de combustible de fueloil a coke de petróleo en el horno de clinker de Vallemi en el mismo año.

La implementación de nuevas fábricas en Paraguay presenta una escena favorable para satisfacer la creciente demanda. Y la implementación de sustitutos de clinker genera un escenario favorable en términos de sostenibilidad. La implementación del cemento LC3 además de traer consigo una mejora en las propiedades y reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, tiene también implicancias económicas, siendo posible mediante la modificación de las fábricas para su producción el aumento de la capacidad productiva de la industria, la reducción de costos de producción y consecuentemente del cemento al público (CANCIO DÍAZ et al., 2017; JOSEPH; JOSEPH; BISHNOI, 2015). Logrando una mayor producción de cemento en toneladas para la misma cantidad de clinker, e incrementando la participación de la industria nacional en el mercado gracias a la mayor capacidad productiva y costo reducido.

Entre los desafíos relacionados con la implementación del LC3 una de las más importante está relacionada con la localización, tanto de la industria como de las

materias primas; principalmente de las arcillas (BISHNOI, MAITI; 2020) lo que motiva a la realización de estudios locales para determinar la viabilidad de implementación. En Paraguay las regiones de Itauguá y Tobati, de relativa cercanía a la INC, son conocidas por su industria cerámica, que emplean arcilla de pureza media-baja para la fabricación de cerámica roja. El presente trabajo busca evaluar la influencia que tienen el porcentaje de caolinita y la finura en las propiedades físicas y mecánicas de cementos LC3 producidos con materias primas de Paraguay.

## 1.1 OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación es evaluar la influencia de la finura de la arcilla calcinada y su contenido de caolinita en las propiedades físicas y mecánicas en cementos ternarios (LC3) producidos con materias primas oriundas del Paraguay.

De manera a lograr el objetivo general son listados los siguientes objetivos específicos:

- i) Evaluar arcillas con diferentes porcentajes de caolinita y finura en la producción de cementos LC3;
- ii) Evaluar las propiedades físicas y mecánicas en diferentes matrices a base de cemento LC3 (pasta y mortero) en edades avanzadas (120 días);

## 1.2 ESTRUCTURA

El presente documento se encuentra organizado en 5 capítulos principales. El primer capítulo presenta los objetivos y justificativa del trabajo, y una breve introducción de los temas estudiados.

El segundo consiste en una revisión bibliográfica acerca del cemento LC3, su importancia, materiales constituyentes y propiedades. En el tercero se presentan los materiales y los métodos propuestos para el desarrollo del trabajo experimental abarcando la selección, beneficiamiento y caracterización de las materias primas y fabricación de los cementos y estudio en estado anhidro, además del estudio en diferentes matrices: pasta y mortero. El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos junto con el análisis de estos.

El quinto capítulo presenta las conclusiones principales del trabajo y

sugerencias para trabajos futuros. Para finalizar se exponen las referencias empleadas en la realización de este trabajo.

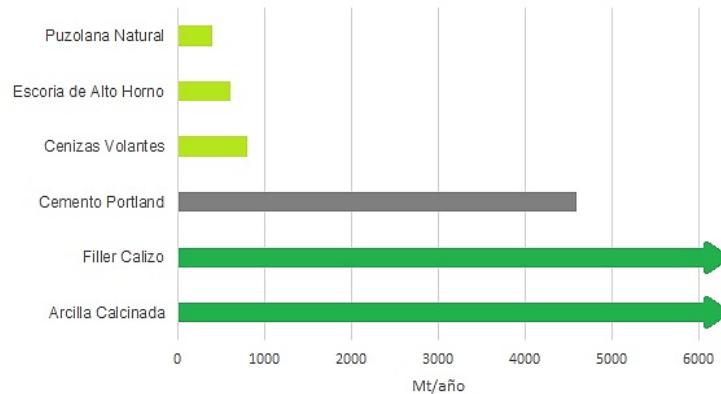
## 2 CEMENTO DE ARCILLA CALCINADA Y CALIZA (LC3)

Los materiales cementantes suplementares (MCS) son aditivos silíceos, aluminosilíceos o aluminosilíceos cálcicos utilizados como reemplazo parcial del clinker en el cemento portland (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019). Su implementación interfiere en la reacción de hidratación mediante reacción química entre los componentes lo que mejora propiedades como trabajabilidad, resistencia y durabilidad al mismo tiempo que ayuda a reducir costos.

Los MCS más comúnmente empleados son las puzolanas naturales, subproductos de industrias termoeléctricas y siderúrgicas (cenizas volantes y escoria granulada de alto horno) y arcillas calcinadas (METHA; MONTEIRO, 2006). Otro material ampliamente utilizado es la caliza en forma de filler, que promueve el empacotamiento y proporciona puntos extra de nucleación (KUMAR et al., 2017) Sin embargo, existen limitaciones relacionadas con las cantidades disponibles, ausencia de industrias y calidad variada de material (subproductos), y limitaciones de sustitución normativas o debido a características del material (CANCIO DÍAZ et al., 2017; SCRIVENER et al., 2018b; SNELLINGS, 2016; SNIC, 2019).

En la Figura 1 se puede observar la disponibilidad de diversos MCS (puzolana natural, escoria de alto horno, cenizas volantes, arcilla calcinada) y filler, junto con la producción de cemento portland en orden de Mt/año. En ella se puede observar que la producción de cemento portland anual global supera ampliamente la cantidad disponible de las puzolanas naturales, escoria de alto horno y cenizas volantes; en contraste las arcillas calcinadas y caliza superan ampliamente la demanda. Las cenizas volantes y escoria de alto horno son materiales cuya disponibilidad depende de otras industrias lo que limita su cantidad y calidad, materiales como la arcilla calcinada y la caliza abundan en la corteza terrestre, y la sustitución está limitada únicamente por cuestiones normativas y de desempeño (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018; SNIC, 2019).

**Figura 1 - Disponibilidad de MCS y Filler estimada y producción de Cemento Portland**

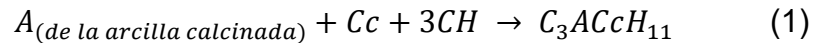


Fuente: Traducido de SCRIVNER, JHON, GARTNER (2018)

Con base en estas premisas el cemento de arcilla calcinada y caliza (Limestone Calcined Clay – LC3) se posiciona como una alternativa promisor para lograr la reducción de las emisiones asociadas a la producción de cemento. Este cemento ternario compuesto por una mezcla de Clinker Portland, arcilla calcinada y caliza fue desarrollado por un equipo de investigación denominado Proyecto LC<sup>3</sup> liderado por la Escuela Politécnica Federal de Lausana hace más de 10 años atrás con investigadores de Suiza, Cuba e India (LC3 PROJECT, 2023). Habiéndose desarrollado estudios de producción a nivel industrial en India, Cuba y Colombia (BISHNOI et al., 2014; EMMANUEL et al., 2016; SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2016).

El empleo de arcilla calcinada como puzolana es bien conocido y estudiado desde hace más de 50 años (HE; OSBZCKB; MAKOVICKY, 1995; MIELENZ; GREENE; SCHIELTZ, 1951; MIELENZ; WITTE; GLANTZ, 1950) siendo su empleo viable económicamente hasta un 30 %. La mayor innovación del LC<sup>3</sup> consiste en la mezcla en conjunto con 15 % de filler calizo la cual vuelve la alternativa más atractiva económicamente sin que ocurra disminución en el desempeño mecánico (SCRIVENER, 2014).

Esto se debe a la sinergia que ocurre entre la caliza y arcilla en la matriz cementicia que combina el efecto filler y reacción puzolánica ya conocidos de los respectivos materiales cuando empleados separadamente (SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2016) En el LC<sup>3</sup> el componente aluminato de la arcilla calcinada reacciona con el carbonato de calcio de la caliza y el hidróxido de calcio de manera a producir hidratos de carboaluminatos, reacción que se describe matemáticamente a partir de la Ecuación (1) (SCRIVENER, 2014).



Se adoptó la denominación LC<sup>3</sup>-X como convención para referirse al LC<sup>3</sup> producido, siendo X el porcentaje de Clinker presente en el cemento (SCRIVENER et al., 2018b). Se llegó a la relación de 50 % de Clinker, 30 % de arcilla calcinada, 15 % de caliza y 5 % de gipsita como la mezcla más equilibrada entre porcentaje de sustitución sin comprometer el desempeño mecánico del material (FAVIER et al., 2018; FAVIER; SCRIVENER, 2018).

## 2.1 ARCILLA CALCINADA

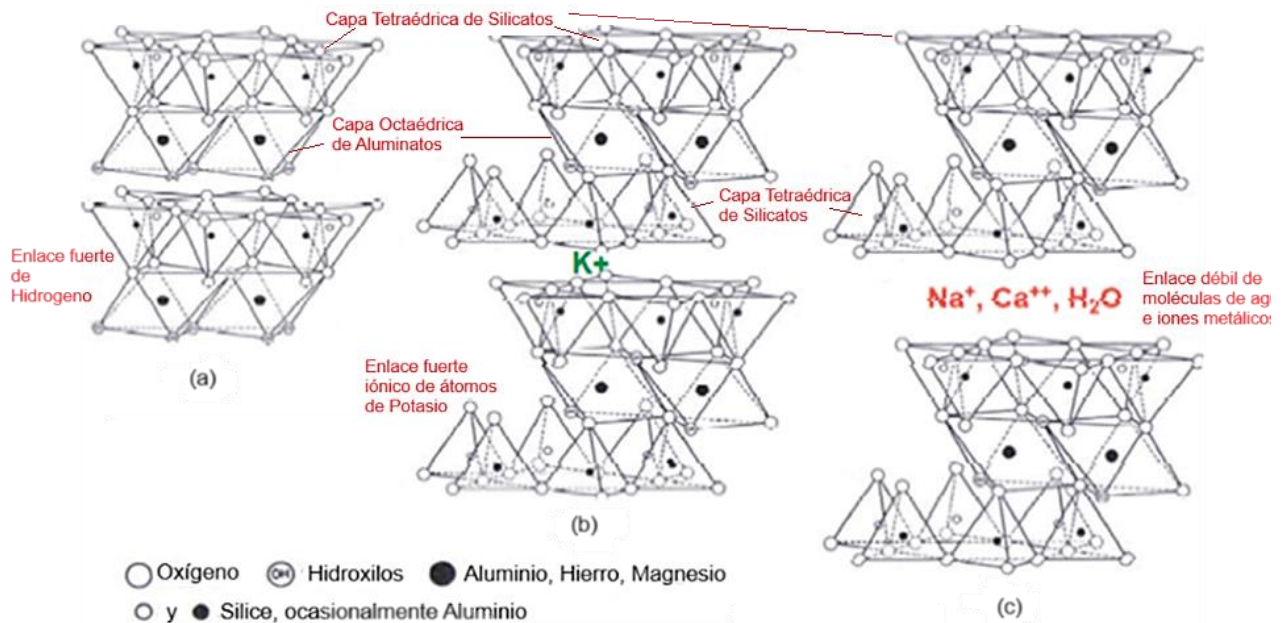
El uso de arcilla calcinada como MCS en Brasil se remonta a 1960, donde se realizó la sustitución del 30% de cemento en volumen por caolín calcinado en la construcción de la presa de Jupιά (PERA, 2001; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982) siendo que en los últimos años se incrementó la discusión acerca de su uso debido principalmente a su amplia disponibilidad e implementación de estrategias de sustitución de clinker (ALMENARES et al., 2016).

Las arcillas resultan de la acción de la intemperie en rocas de diversos tipos, de composición mayoritariamente Silice (SiO<sub>2</sub>) y Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) siendo que los aluminosilicatos representan el 74 % de la corteza terrestre, estando así disponibles en casi cualquier lugar (ANTONI, 2013).

Existen tres tipos de arcillas más abundantes en la corteza terrestre que son las caolinitas, ilitas y montmorillonitas. La Figura 2 presenta la disposición de la estructura de capas de las arcillas caolinitas, ilitas y montmorillonitas. Las estructuras de capas de las arcillas se componen de capas tetraédricas de silicatos y capas octaédricas de aluminatos con enlaces entre capas fuerte (caolinitas, ilitas) o débil (montmorillonita). La diferencia de las arcillas caolinitas con relación a los otros tipos recae en su estructura de capas, el cual se compone de una capa octaédrica de aluminatos y otra capa tetraédrica de silicatos, es decir dispuestos en una organización 1:1 que le garantiza una mayor reactividad debido a la fácil remoción de moléculas de agua en su estructura interna en comparación con los demás tipos (ANTONI, 2013; AVET et al., 2016; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). Sin embargo, las

caolinitas de por si no presentan reactividad en el cemento, su reactividad depende de un proceso de calcinación que la transforma en una estructura metaestable denominada metacaolin (AVET, 2017).

**Figura 2 - Estructuras de arcillas a) caolinitas, b) ilitas y c) montmorillonitas**



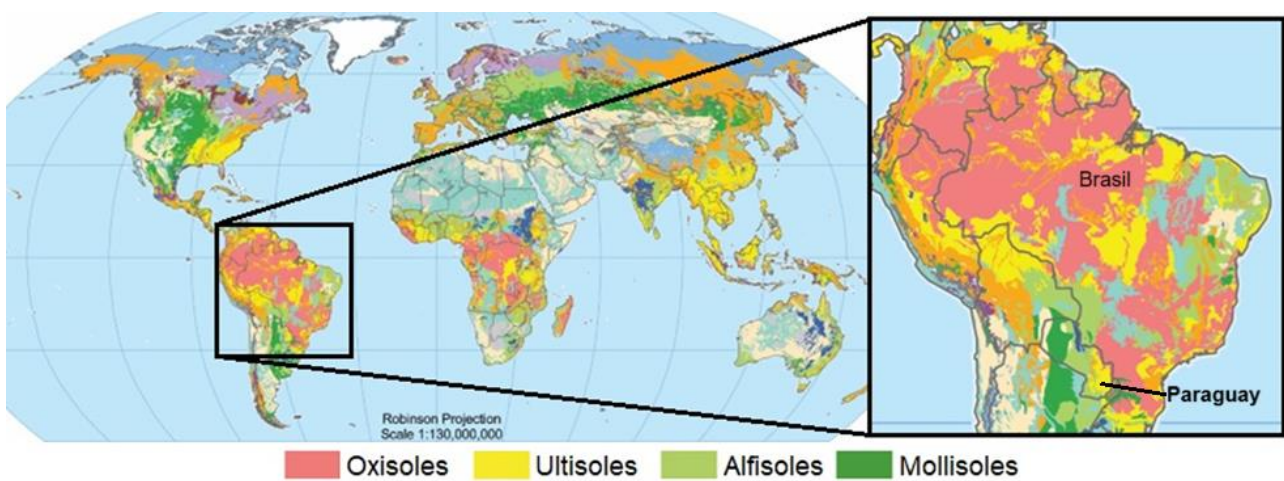
Fuente: Antoni (2013)

Esta adición mineral altamente reactiva ha sido producida por décadas mediante la calcinación de arcillas de alto porcentaje caolinitico (SCRIVENER et al., 2018b) siendo utilizado por su reacción puzolánica y consumo de hidróxido de calcio para la formación de silicato cálcico hidratado adicional (DAI; TRAN; SKIBSTED, 2014; SABIR; WILD; BAI, 2001). La combinación con filler calizo brinda al cemento excelente desempeño a edades tempranas, sin embargo, el consumo de hidróxido de calcio puede derivar en mayor velocidad de carbonatación (ANTONI, 2013). Además, su empleo en otras industrias, como la del papel y cerámicas, y su disponibilidad limitada conllevan a un elevado costo de este material (ALUJAS et al., 2015; AVET et al., 2016; SCRIVENER et al., 2018b). Las arcillas con porcentajes más bajos de caolinita son más interesantes debido a su menor costo y mayor disponibilidad (AVET; LI; SCRIVENER, 2018).

Estas arcillas caoliniticas se encuentran ampliamente distribuidas en las partes ecuatoriales y subtropicales del mundo, que, a su vez, es donde los países de crecimiento más rápido se encuentran (SCRIVENER et al., 2018b). La Figura 3 presenta el mapa realizado por el United States Department of Agriculture (USDA) de los tipos de

suelos por regiones a nivel global con énfasis en la región de América del Sur donde se ubican Brasil y Paraguay. Se destacan los tipos de suelo en regiones verde oscuro (molisoles), verde claro (alfisoles), amarillas (ultisoles), y rosa (oxisoles). En los tres últimos es donde hay mayor probabilidad de ocurrencia de arcillas caolinitas cerca de la superficie, en los primeros cinco metros (AVET, 2017; SCRIVENER, 2014), denotando el potencial de aplicación en Latinoamérica y en particular en Brasil y Paraguay al considerar la disponibilidad de la materia prima.

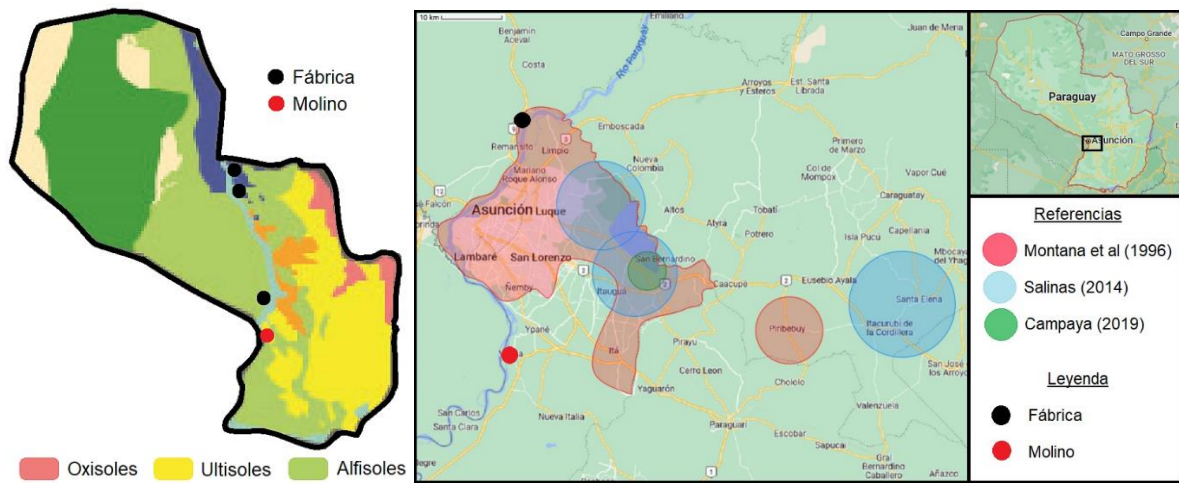
**Figura 3 - Estructuras de arcillas a) caolinitas, b) ilitas y c) montmorillonitas**



Fuente: Adaptado de USDA (2005)

En la Figura 4 son presentados la localización aproximada de las plantas de las fábricas de cemento existentes (izquierda) y estudios sobre la ocurrencia y localización de caolín y arcillas caolinitas en la región del departamento central en Paraguay (derecha). Se observan afloramientos de caolín en la región este del Departamento Central, Asunción, Piribebuy, Itacurubi de la Cordillera, Santa Elena, Ypacaraí y Areguá. También hay mención de ocurrencias de puzolanas naturales en la región del lago Ypacarai (CAMPAYA, 2019; MONTANA; COMIN-CHIARAMONTI; CENSI, 1996; SALINAS, 2014). De esta manera es posible concluir que las regiones de los departamentos Central y Cordillera son regiones propicias para la extracción y estudio de arcillas para empleo en la industria de cemento como MCS para la fabricación de cementos puzolánicos y LC<sup>3</sup>.

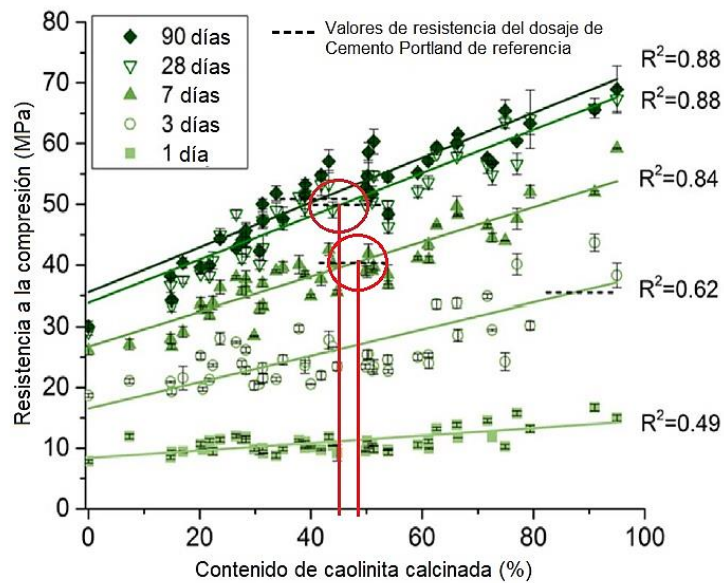
**Figura 4 - Localización de fábricas y molino de cemento, y ocurrencias de arcillas caolinitas en Paraguay**



Fuente: Adaptado de Montana et al. (1996), USDA (2005), Salinas (2014) y Campaya (2019)

Como la reactividad de la arcilla calcinada depende del porcentaje de caolinita presente, cementos LC<sup>3</sup> fabricados con arcillas de muy baja pureza no logran alcanzar resistencias comparables a la del cemento portland. La Figura 5 muestra un gráfico de resistencia a compresión en distintas edades con relación al porcentaje de caolinita de la arcilla calcinada. Se observa que el porcentaje mínimo de caolinita para equiparar la resistencia a compresión a los 28 días con el Cemento Portland es de 45 %. Los porcentajes de caolinita recomendados oscilan entre 40 y 50 %, siendo que el empleo de arcillas cuyo porcentaje de caolinita supera el 60 % no proporcionan incremento de resistencia significativos, pudiendo afectar la hidratación de fases de Clinker, la Belita en particular se reduce al emplear estas arcillas (AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2018a, 2018b; SHARMA et al., 2021).

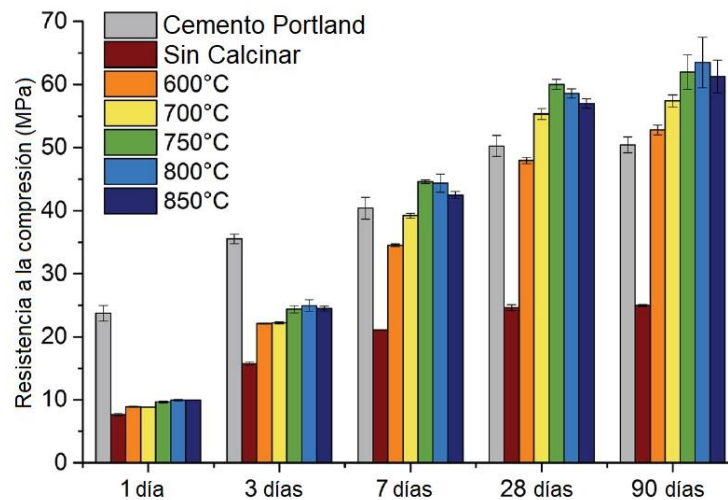
**Figura 5 - Influencia del porcentaje de caolinita en la arcilla en la resistencia a compresión en cementos LC<sup>3</sup>-50**



Fuente: Adaptado de SCRIVENER et al. (2018)

La reactividad de la arcilla también está influenciada por la calcinación, proceso en el que ocurre la remoción de agua, que rompe la estructura cristalina de la arcilla, volviéndola amorfa, reactiva y haciéndola susceptible de disolverse en condiciones alcalinas (SCRIVENER et al., 2018b; SHARMA et al., 2021). Si bien la temperatura oscila entre 550°C y 950°C para cada arcilla (HE; OSBZCKB; MAKOVICKY, 1995) estudios recientes demostraron que para arcillas caolinitas este proceso debe realizarse a temperaturas entre 750 a 800°C de manera a lograr la activación completa del material. La Figura 6 muestra un gráfico de resistencia a compresión en distintas edades de LC<sup>3</sup>-50 fabricados con arcillas calcinadas a diferentes temperaturas. Se observa una influencia de la temperatura de calcinación, siendo que el incremento de resistencia se da hasta los 800°C. Temperaturas inferiores no logran activar por completo al material, mientras que temperaturas superiores causan disminución en la resistencia debido a la pérdida de reactividad, inclusive sinterización y recrystalización cuando superiores a 900°C (ALUJAS et al., 2015; AVET, 2017).

**Figura 6 - Comparación de resistencias a compresión en 1, 3, 7 y 28 días del Cemento Portland de referencia y del cemento LC<sup>3</sup>-50 para diferentes temperaturas de calcinación**



Fuente: Traducido de AVET (2017)

Entre los procesos de calcinación más comunes se encuentran la calcinación flash, que consiste en someter a las arcillas a altas temperaturas por cortos periodos de tiempo, y la estática, donde se somete al material a temperatura constante por un determinado periodo de tiempo, este proceso es común en las fábricas de cemento (ANTONI, 2013).

A pesar de que no hay consenso sobre la temperatura necesaria para calcinación completa, un proceso de calcinación estática a 800 °C por 1h se demostró eficaz al prevenir la calcinación incompleta y al mismo tiempo lograr una reacción puzolánica optima (AVET; SCRIVENER, 2018).

Otros estudios demostraron diferencias con respecto a variados métodos de calcinación con relación al color, temperatura de calcinación y formación de contenido amorfo (CANUT; MILLER; JOLNÆS, 2020; CHOTOLI et al., 2015; DE PINHO; VON RAINER FABIANI; CELEGHINI, 2020; NGUYEN; AFROZ; CASTEL, 2020).

## 2.2 CALIZA

La caliza, de amplia disponibilidad en la corteza terrestre, es la principal materia prima empleada en la producción del clinker portland; a pesar de casi inerte, es desde los años 80 uno de los materiales más comúnmente empleado en la fabricación de cementos, a partir de su molienda, se obtiene el polvo de caliza o filler calizo, usado como

material de relleno o filler, de esta manera no requiere pasar por el proceso de clinkerización reduciendo considerablemente su impacto ambiental (JOHN et al., 2018; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). El principal mineral constituyente de esta roca sedimentar es la calcita, sin embargo, pueden contener otros minerales como dolomita o aragonita e impurezas en su composición (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

El efecto filler está relacionado mayormente al tamaño de la partícula, al ser más fina que la del cemento, la incorporación rellenará los vacíos entre las partículas de cemento aumentando su densidad de empacotamiento y mejorando la distribución granulométrica, derivando en un menor consumo de agua y aumento de la resistencia a compresión y durabilidad (WANG et al., 2018b). Además del aumento de la trabajabilidad al incorporar filler calizo (WANG et al., 2018a)

En cambio, en cementos LC<sup>3</sup> la trabajabilidad puede verse reducida debido a propiedades intrínsecas de la arcilla calcinada como la alta superficie específica y las partículas en capas que conllevan un elevado consumo de agua y mayor floculación; el empleo de caliza, a pesar de menor proporción puede ayudar a adaptar la trabajabilidad del LC<sup>3</sup> (MUZENDA et al., 2020) donde la presencia de la partículas de caliza en el cemento reduce la resistencia al flujo mejorando la trabajabilidad (SHARMA et al., 2021).

La reactividad de la caliza se ve influenciada por el tamaño de la partícula y el porcentaje de aluminato disponible; usualmente la presencia de aluminatos en el cemento se da en menor medida, de esta manera, apenas una pequeña fracción del filler calizo reacciona químicamente con las fases aluminato del cemento formando carboaluminatos a partir de monosulfato (INGRAM et al., 1990; MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; PANESAR; ZHANG, 2020) aumentando la cantidad de etringita y consecuentemente aumentando el volumen de sólido y mejorando las propiedades mecánicas (VANCE et al., 2013a). Sin embargo, a pesar de que en cementos LC<sup>3</sup> la presencia de aluminatos con el que puede reaccionar la caliza es mayor, algunos estudios indicaron que la reacción de la caliza es pequeña por lo que remanece una proporción significativa que actuaría como filler anhidro (ANTONI, 2013; KRISHNAN; BISHNOI, 2020; SHARMA et al., 2021; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015). Debido a que la reacción de ambos materiales caliza y arcilla calcinada depende de la disponibilidad de hidróxido de calcio, la reactividad de estos materiales se encuentra relacionada también con la composición del clinker (ANTONI et al., 2012; KRISHNAN; BISHNOI, 2020).

Debido a estos factores, a pesar de que la caliza calcítica fuera el tipo más utilizado en estudios iniciales de LC<sup>3</sup>, se demostró posible el empleo de caliza dolomítica,

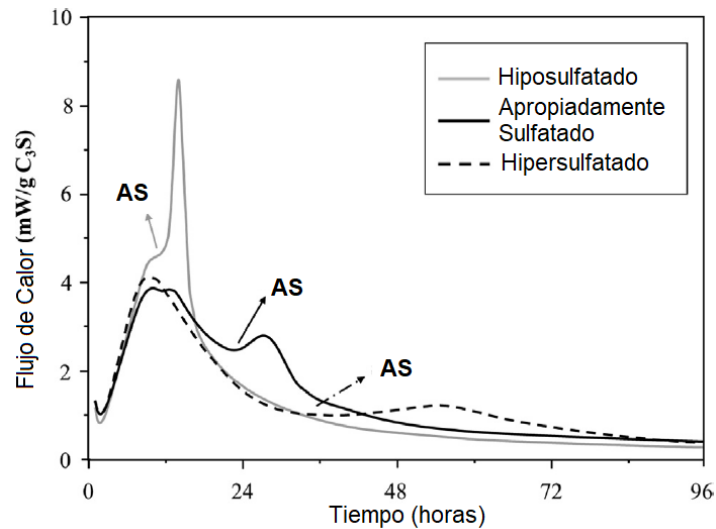
la cual reacciona de manera similar a la calcítica con respecto a la formación de carboaluminatos, con diferencias en la cinética y un menor desarrollo de la resistencia; además otros estudios abarcaron el uso de polvo de mármol y materiales menos puros con buenos resultados (DHANDAPANI et al., 2021; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; KRISHNAN et al., 2018a, 2018b; KRISHNAN; BISHNOI, 2018).

## 2.3 SULFATACIÓN

EL sulfato de calcio es un mineral adicionado al cemento portland usualmente en forma de gipsita o anhidrita, que modifica la cinética de hidratación y propiedades del cemento; con el objetivo de controlar la alta reactividad del  $C_3A$  mediante un periodo de dormencia previniendo el endurecimiento instantáneo en contacto con agua y evitando que la reacción del  $C_3A$  inhiba la reacción del  $C_3S$  (alita) (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; BULLARD et al., 2011; LI; YE, 2021). El porcentaje óptimo de sulfato resulta en una pasta con buena trabajabilidad y concretos con mayor resistencia y menor retracción (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; METHA; MONTEIRO, 2006)

La Figura 7 muestra un gráfico del flujo de calor en función del tiempo para cementos con diferentes grados de sulfatación, incluye tres curvas para cementos hiposulfatados (línea gris), apropiadamente sulfatados (línea negra sólida) e hipersulfatados (línea negra discontinua). El análisis de los picos de calor muestra un comportamiento diferente según el nivel de sulfatación, en sistemas hiposulfatados el agotamiento de sulfatos ocurre antes del pico principal de hidratación del  $C_3S$ , en este sistema el contenido de sulfato de calcio es insuficiente para retardar la hidratación renovada del  $C_3A$  obstaculizando la hidratación del  $C_3S$  lo que influencia en el desarrollo de resistencia; por otra parte, en cementos hipersulfatados el agotamiento de sulfatos (AS) tiene lugar varias horas después de la hidratación de  $C_3S$  ocasionando que el desempeño mecánico sea inferior al de cementos correctamente sulfatados y pudiendo derivar en problemas de durabilidad (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). La figura 12 ilustra la ocurrencia de los picos de hidratación en cementos hipo, hiper y apropiadamente sulfatados con relación al punto de agotamiento de sulfato (AS).

**Figura 7 - Curvas de flujo de calor en cemento Portland Hiposulfatado, Apropiadamente Sulfatado e Hipersulfatado**



Fuente: Traducido de Neto et al (2021)

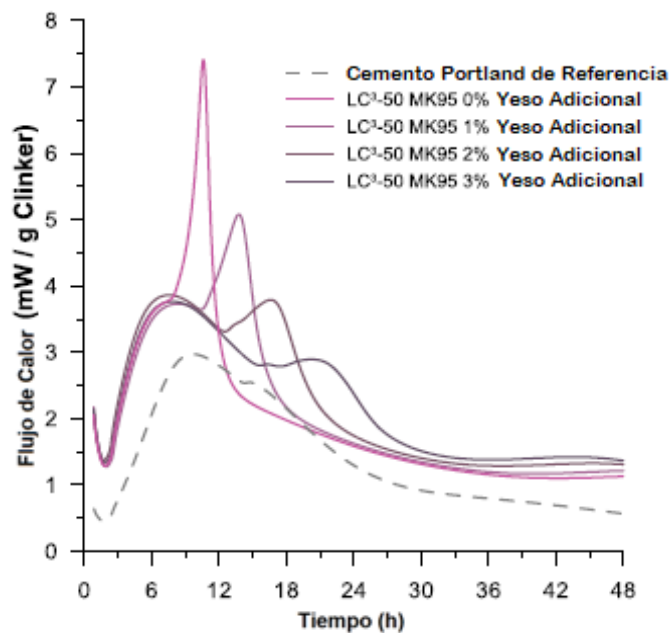
La adición de MCS modifica la cinética de hidratación debido al incremento de reacciones químicas (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019; ZUNINO; SCRIVENER, 2019). En el cemento portland convencional el contenido de sulfatos se ajusta en base al contenido de aluminatos presentes, como en el LC<sup>3</sup> parte del clinker es sustituido por arcilla calcinada rica en aluminatos el contenido de sulfato para un cemento portland propiamente sulfatado no puede ser utilizado. Es necesario un nuevo ajuste de sulfatos (SCRIVENER et al., 2018a).

Usualmente se considera que el porcentaje de sulfatos depende de la cantidad de alumina en las adiciones, no obstante, estudios recientes encontraron que el efecto filler ocasionado por la finura de los materiales juega un papel fundamental, al incrementar la tasa de reacción de la alita, que implica en una mayor absorción del CSH y una depleción del pico de sulfato más temprana, por lo que es necesario incrementar el porcentaje de sulfato presente para controlar este efecto (SCRIVENER et al., 2018a; ZUNINO; SCRIVENER, 2021).

La Figura 8 muestra las curvas de flujo de calor en función del tiempo para cementos LC<sup>3</sup> con distintos porcentajes de yeso adicional al del cemento portland ordinario usado en la fabricación (0%, 1%, 2%, 3%) comparados con el cemento portland de referencia. Se observa la influencia de la adición de arcilla calcinada en la cinética de hidratación, en el LC<sup>3</sup> sin yeso adicional el pico de silicato se ve opacado por el de aluminatos (debido a la alúmina en el Clinker o arcilla calcinada) al incrementar el contenido, el pico de silicato se hace más visible, el agotamiento de sulfatos ocurre más tarde y el pico

de aluminato se desplaza, es decir un comportamiento similar a lo que ocurre con el C3A en el cemento portland ordinario hiposulfatado. La posición del segundo pico, correspondiente a los aluminatos, cuya posición está relacionada al contenido de sulfato en el cemento y de caolinita en la arcilla, este último, en menor medida. Así mismo, la ocurrencia temprana del segundo pico está asociada con menores resistencias a largas edades (SHAH et al., 2020; SHARMA et al., 2021; VANCE et al., 2013b; ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

**Figura 8 - Curvas de flujo de calor en cementos LC3 para distintos % de yeso adicional**

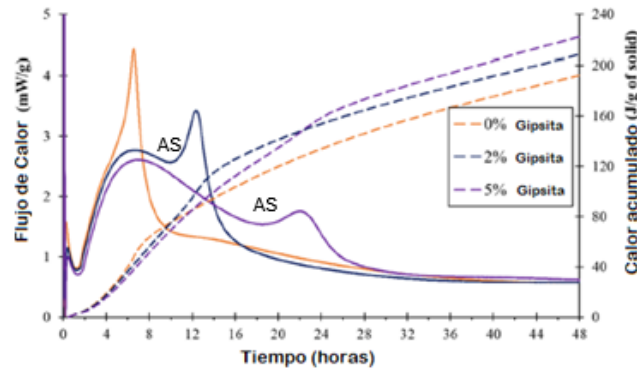


Fuente: Traducido de ZUNINO, SCRIVENER (2019)

La adición óptima de sulfato se obtiene cuando es posible observar una clara separación entre los picos de los silicatos y aluminatos en las curvas de flujo de calor de calorimetría (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019a). La Figura 9 muestra el flujo de calor y calor acumulado de cementos LC<sup>3</sup> con distintos porcentajes de gipsita adicional (0, 2 y 5%) en función del tiempo. Se observa que el apareamiento del pico máximo de alita y el agotamiento de sulfato se retrasan con la adición de gipsita adicional, la disponibilidad de iones sulfatos adicional retarda el pico de aluminatos. El balance de sulfatos óptimo se relaciona con la resistencia a compresión, donde la distancia de separación de picos en el balance óptimo corresponde al mayor calor acumulado en 24h (Resistencia a compresión a 1 día), en la misma figura el contenido óptimo de sulfato extra

corresponde a 5 % que derivaría en la mayor resistencia a 1 día. (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019a) (CANBEK et al., 2023).

**Figura 9 – Calor acumulado y porcentaje de gipsita extra óptimo**



Fuente: Adaptado de CANBEK et al (2023)

Para cementos LC<sup>3</sup> el balance de sulfatos se relaciona principalmente con el área superficial proporcionada por la adición de la arcilla calcinada y caliza. Para prevenir la hiposulfatación, es importante que la gipsita adicional sea adecuada para lograr la correcta sulfatación del cemento con base en el área específica de la mezcla de arcilla calcinada y caliza (LC<sup>2</sup>); de esta manera, al tener el contenido de gipsita óptimo para el área superficial extra (ZUNINO, 2020).

## 2.4 HIDRATACION DEL LC<sup>3</sup>

El Clinker Portland es el producto resultante de la calcinación de materiales silíceos, calcáreos y aluminatos, calcinados a temperaturas aproximadas a 1450°C, su composición química consiste en compuestos formados principalmente por los siguientes óxidos: óxido de Calcio (CaO), óxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de Hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (METHA; MONTEIRO, 2006). La Tabla 1 presenta los porcentajes aproximados de los principales compuestos del clinker Silicato tricálcico o Alita (C<sub>3</sub>S), Silicato bicalcico o Belita (C<sub>2</sub>S), Aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) y Ferroaluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF), con su composición en óxidos.

**Tabla 1** – Composición aproximada de los principales compuestos de clinker

Sigla	Composicion en oxido	Nombre de los compuestos	Proporción
C3S	3CaO.SiO <sub>2</sub>	Silicato Tricalcico - Alita	50-60 %
C2S	2CaO.SiO <sub>2</sub>	Silicato Bicalcico - Belita	12-20%
C3A	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato Tricalcico - Aluminato	8-12%
C4AF	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferroaluminato tetracalcico - Ferrita	8-10%

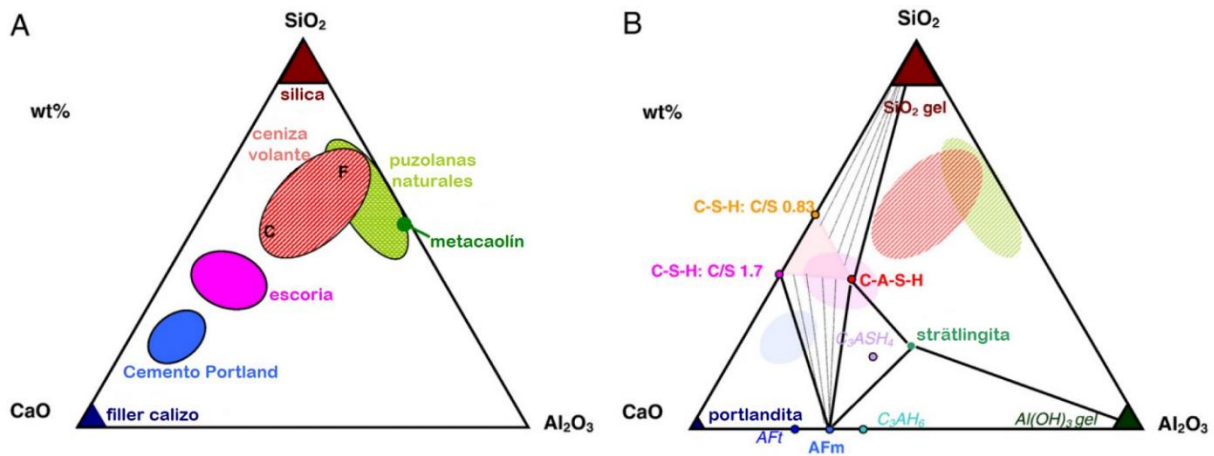
**Fuente:** Metha y Monteiro (2008), Neville (2011), Hewlett y Liska (2019)

En el proceso de hidratación del cemento portland ordinario (clinker y gipsita) ocurre una disolución de estos compuestos químicos del Clinker que conlleva a una reprecipitación para producir los 3 productos de reacción primario C-S-H (Silicato de Calcio Hidratado), CH o Ca(OH)<sub>2</sub> (Hidróxido de Calcio o Portlandita), AFt (Trisulfato de calcio hidratado) y tras agotarse el suministro de sulfato, el AFt puede redisolverse y formarse como AFm (Monosulfoaluminato de calcio hidratado) (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019). El C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S forman principalmente C-S-H como producto de hidratación, además de la liberación de CH. Mientras que el C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF en conjunto con el sulfato producen AFt (NEVILLE; BROOKS, 2010)

La adición de MCS lleva a un sistema más complicado de hidratación en el que la hidratación del cemento portland ordinario y las reacciones hidráulicas de los MCS ocurren simultáneamente influenciándose entre sí; la composición, finura y fase amorfa de los MCS influyen en la cinética de la reacción (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

La Figura 10 muestra un diagrama ternario de los MCS más comunes y de las fases formadas en sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el diagrama ternario de los MCS (Figura 10 – A) es posible observar que la química de estos generalmente se caracteriza por un contenido de calcio menor con relación al cemento portland, lo que influye en la formación de fases durante la hidratación (Figura 10 – B) y consecuentemente en la resistencia y durabilidad (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Figura 10 - Diagrama ternario MCS (A) y de Fases hidratadas em sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B)

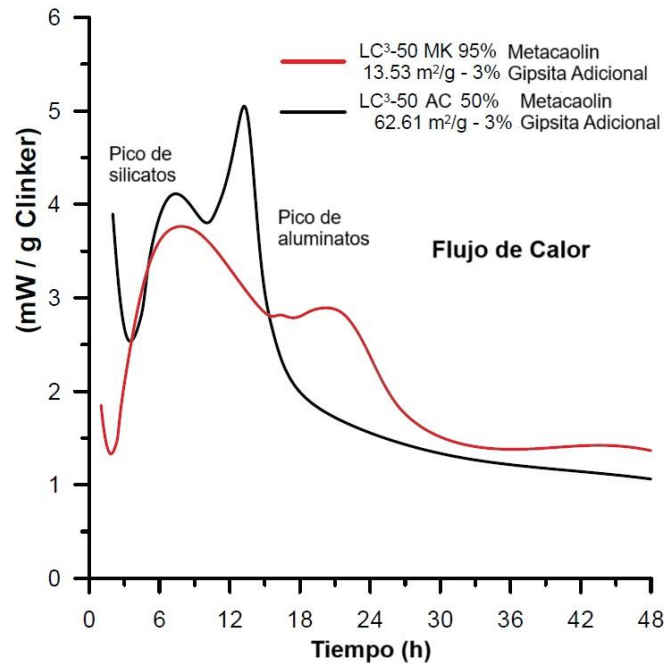


Fuente: Adaptado de LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON (2011)

Con la adición de filler calizo se forman en el sistema productos de hidratación adicionales conocidos como hemicarboaluminatos (metaestable) y monocarboaluminatos (fase más estable), las cuales son las dos fases AFm más comunes en el cemento portland. La formación de estos compuestos depende del contenido de CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema, siendo la principal fuente de este último la fase aluminato del clinker en sistemas binarios con caliza (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

En el LC<sup>3</sup>, primeramente, ocurre la disolución del C<sub>3</sub>S y precipitación del C-(A)-S-H, el incremento de la reacción en comparación con cemento portland ordinario se relaciona al efecto filler de la caliza y arcilla calcinada, posteriormente ocurre el segundo pico de los aluminatos luego de la depleción del sulfato desencadenando la desorción del sulfato del C-(A)-S-H llevando a la segunda precipitación de etringita. La Figura 11 muestra los diversos picos de hidratación formados en cementos LC<sup>3</sup> con distintos porcentajes de metacaolin (LC<sup>3</sup> AC con 50% de caolinita y MK con 95% de caolinita) y superficie específica (62,61 m<sup>2</sup>/g y 13,53 m<sup>2</sup>/g), en ella es posible observar que estos picos ocurren con diferente intensidad para cementos LC<sup>3</sup> con diferente porcentaje de caolinita y superficie específica, siendo más acentuado y acelerados los picos de silicato en el LC<sup>3</sup>-AC que en el LC<sup>3</sup>-MK, indicando que el efecto filler debido a la incorporación de arcilla más fina acelera la reacción del C<sub>3</sub>S, el agotamiento de sulfatos y consecuentemente el pico de aluminatos (ZUNINO, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

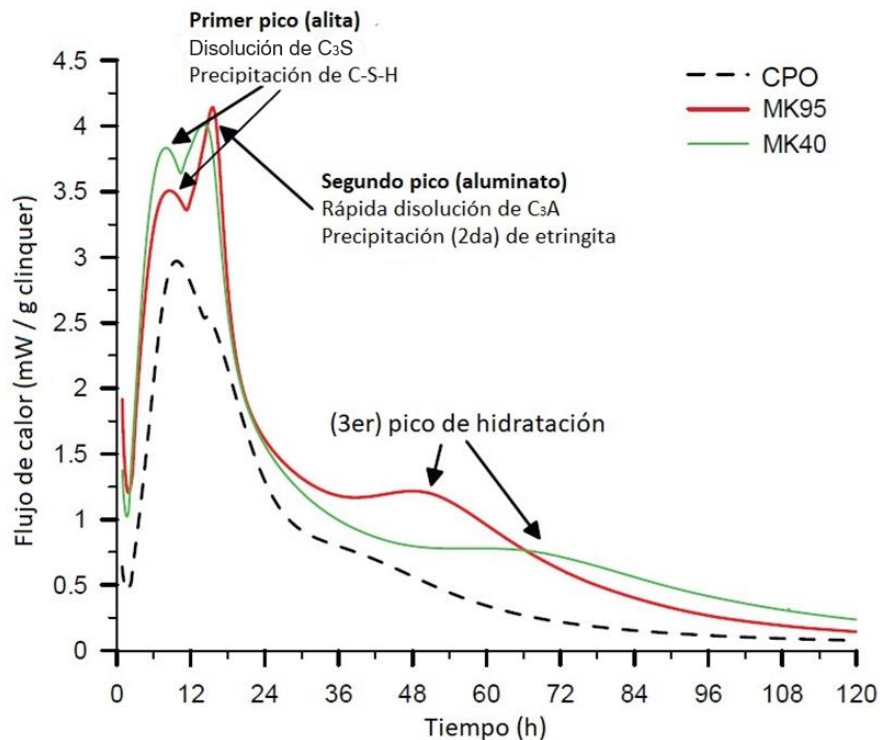
**Figura 11 – Picos de hidratación del cemento LC<sup>3</sup>**



Fuente: Adaptado de ZUNINO (2020)

La figura 12 muestra los diversos picos de hidratación formados en cementos LC<sup>3</sup> con distintos porcentajes de metacaolin (LC<sup>3</sup> MK95 con 95% de caolinita y MK40 con 40% de caolinita) y del cemento portland ordinario, es posible observar además del primer pico (alita) y segundo pico (belita) la ocurrencia de un tercer pico de hidratación en los cementos LC<sup>3</sup>, este tercer pico está relacionado con la formación de fases AFm, particularmente, la adición de arcilla calcinada asegura la disponibilidad de alumina para que reacciones adicionales tengan lugar, en donde la alumina reacciona con el carbonato de calcio y la portlandita para formar más hemicarboaluminatos en relación con cementos con caliza sin arcilla calcinada (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; ZUNINO, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

Figura 12 – Picos de hidratación del cemento LC<sup>3</sup>



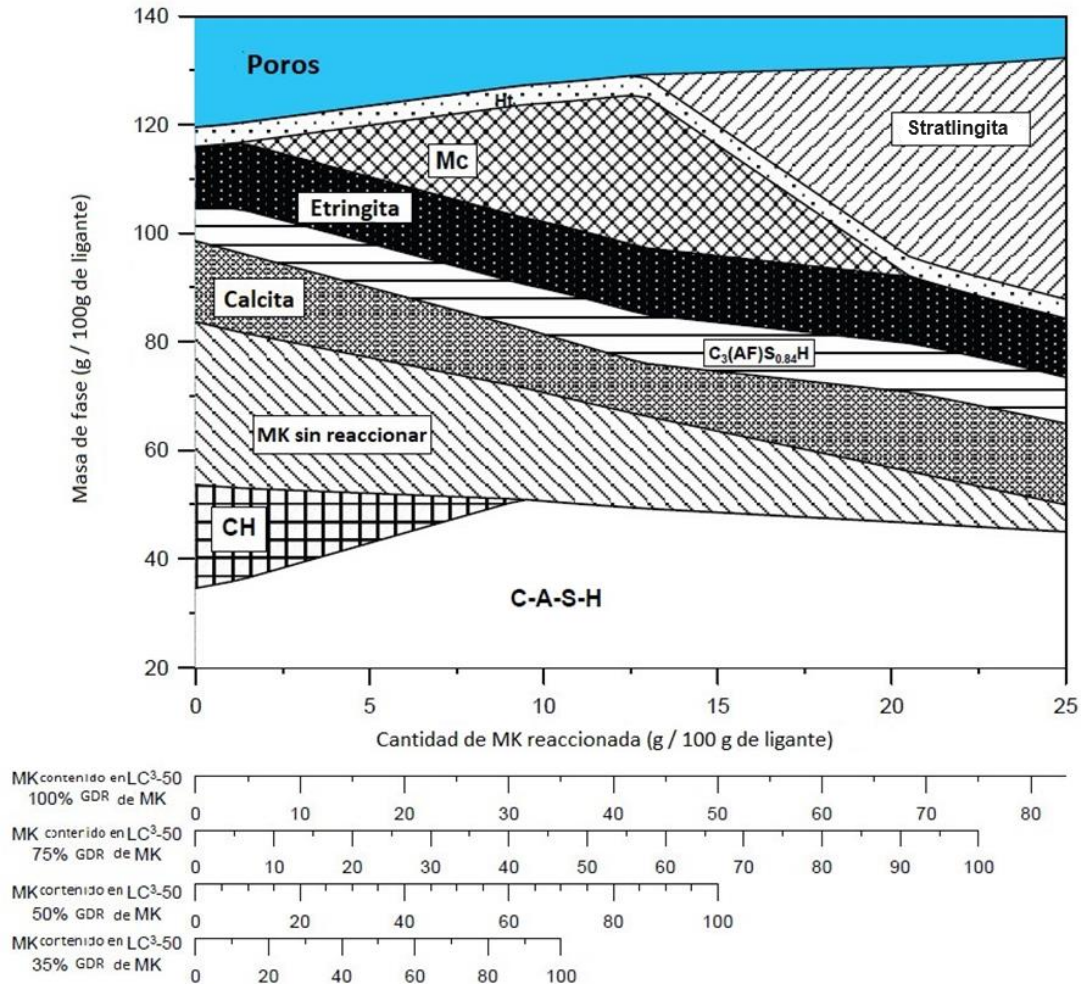
Fuente: Adaptado de ZUNINO (2020)

En este sistema la formación de monocarboaluminatos permite que la etringita permanezca por más tiempo (estabilización de la etringita) antes de transformarse en monosulfato (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

En cementos puzolánicos las reacciones consumen la portlandita disponible formando C-S-H adicional (AVET et al, 2016). La Figura 13 muestra la formación de fases en cemento LC<sup>3</sup> con diferentes porcentajes de metacaolin mediante modelaje termodinámico, se observa principalmente la formación de fases Etringita, Hemicarboaluminatos (Hc) y Monocarboaluminatos (MC) y Stratinglita dependiendo del grado de reacción (GDR) y porcentaje de MK, menores porcentajes de metacaolin limita la formación de Hc y Mc ya que estos están limitados por el porcentaje de metacaolin disponible, la etringita permanece estable para un porcentaje constante de gipsita independientemente del porcentaje de metacaolin o grado de reacción; el consumo de Portlandita para formar C-A-S-H adicional también se encuentra limitado por el porcentaje de metacaolin, incrementándose a medida que aumenta el porcentaje de metacaolin hasta aproximadamente 40% donde se agota completamente; fases como la stratinglita aparecen

en cementos LC<sup>3</sup> con porcentajes de caolinita superior a 60% e indican que la reacción de metacaolín sigue ocurriendo aún en edades avanzadas (90 días) (ZUNINO, 2020).

**Figura 13 – Fases de Cemento LC<sup>3</sup> con diferentes porcentajes de Metacaolín mediante modelaje termodinámico**



Fuente: Adaptado de ZUNINO (2020)

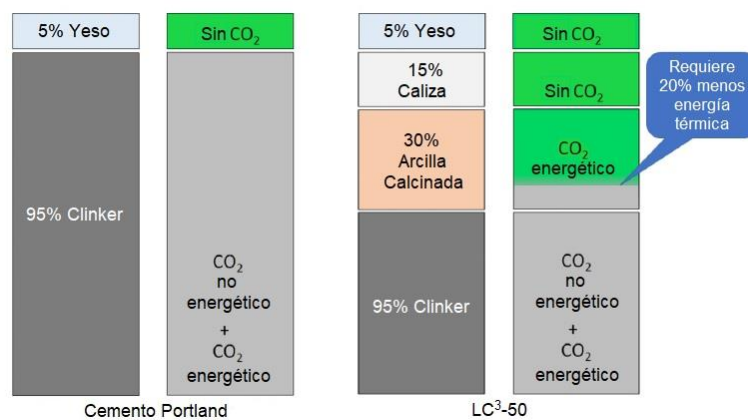
## 2.5 IMPACTO DEL LC<sup>3</sup>

Con el empleo de cemento LC<sup>3</sup> se logra reducir la emisión de CO<sub>2</sub> asociada a su producción, de aproximadamente 30% a 35% con relación al cemento portland ordinario, debido a la disminución del clinker necesario para la producción y consecuentemente del CO<sub>2</sub> emitido producto del proceso de descarbonatación. (PEDROSO DIAS, 2022; SCRIVENER et al., 2018b; SELLA NETTO, 2022; SHARMA et al., 2021).

La figura 14 muestra el CO<sub>2</sub> asociado al cemento portland y a un LC<sup>3</sup>-50

con relación a sus materias primas, el CO<sub>2</sub> emitido por el cemento portland proviene del CO<sub>2</sub> energético de la quema de combustibles y no energético de la descarbonatación del clinker, la gipsita no aporta cantidades significativas de emisión en términos energéticos; en el LC<sup>3</sup> la emisión de CO<sub>2</sub> corresponde a la del clinker y a las referentes al proceso de calcinación de arcilla, que al realizarse a temperaturas de 700-850°C, requiere alrededor de 20% menos de energía pudiendo emplearse combustibles de menor poder calorífico y con menor emisión de CO<sub>2</sub> asociada (SCRIVENER et al., 2018b; SHARMA et al., 2021)

**Figura 14 - CO<sub>2</sub> en cemento portland vs LC<sup>3</sup>**



Fuente: Adaptado de SHARMA et al (2021)

Además de su impacto en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, el cemento LC<sup>3</sup> también presenta otras ventajas importantes, como por ejemplo el impacto económico que representa en el desarrollo de algunos países, ya que al comparar el costo de su producción con el cemento portland, sea el ordinario o puzolana, es significativamente más económico que estos (CANCIO DÍAZ et al., 2017; JOSEPH; JOSEPH; BISHNOI, 2015). La implementación de la tecnología supone modificaciones en las fábricas para la adecuación a la línea de producción, siendo algunos escenarios más demandantes que otros, pero con alto retorno de inversión previsto (CANCIO DÍAZ et al., 2017).

No obstante, para que sea posible la producción y comercio de este cemento es necesario que se encuentre en concordancia con las normativas locales, particularmente con los porcentajes de sustitución de clinker límites en la normativa.

Algunos países permiten mayores porcentajes de sustitución por MCS; en Brasil con la alteración y unificación de las normativas de cemento se observó un aumento en el porcentaje de sustitución de clinker permitido para cada tipo de cemento. En Brasil el

porcentaje mínimo promedio de clinker es de aproximadamente 64% siendo posible sustituir hasta un 75% dependiendo del tipo de cemento con base en la NBR 16697 (ABNT, 2018), en Paraguay la norma P 17 044 80 (INTN, 2007) permite la sustitución de Clinker de hasta 70% mientras que el porcentaje mínimo promedio es de 69%.

## 2.6 EFECTO DE LA FINURA

En la producción del cemento, una vez el clinker es enfriado, es necesario reducir su diámetro hasta el diámetro final del cemento, agregando la cantidad correcta de sulfato. La producción del LC<sup>3</sup> puede darse mediante la molienda por separado de las materias primas o en conjunto (SHARMA et al., 2021).

En el laboratorio la molienda puede darse por separado, mientras que en plantas de cemento lo usual es la molienda en conjunto, la diferencia entre estos procesos está en el modo en el que los componentes actúan entre sí, las arcillas calcinadas y la caliza son más blandas que el clinker, por lo que en una molienda en conjunto el Clinker termina por permanecer mayormente en la fracción gruesa reduciendo su reactividad, mientras que la caliza y arcilla permanecen en la fracción fina reduciendo la trabajabilidad, esto puede resolverse parcialmente al adicionar mayor cantidad de caliza en la relación caliza/arcilla, sin embargo la mejor reactividad se obtiene al moler por separado (SCRIVENER et al., 2018a). Las diferencias entre las durezas de las materias primas que componen el cemento LC3 hacen que sea más eficiente la realización de la molienda individualmente de cada material, en comparación con una molienda conjunta (HERNANDEZ; SCRIVENER, 2015; SCRIVENER et al., 2018b)

En cementos LC<sup>3</sup>, el incremento de la finura del clinker implica en una ocurrencia más temprana y fuerte del pico de hidratación principal; con un mejorado efecto de nucleación (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

La resistencia a compresión en todas las edades es proporcional a la finura en mezclas con clinker más fino en relación con las que emplean clinker más grueso; estos valores van hasta 30 % a los 3 días y hasta 16 % más de resistencia a los 28 días al aumentar la finura de un D<sub>50</sub> de 17,6µm a un D<sub>50</sub> 7,2µm (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

Una mayor finura en el clinker propicia un refinamiento de los poros y una menor porosidad acumulada correspondiente a un mayor grado de hidratación (SHARMA et al., 2021; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

Sin embargo, una mayor finura también conlleva un mayor calor de hidratación en el cemento además del incremento en los costos de molienda. No obstante, es de común acuerdo que las partículas de cemento con diámetro superior a 45  $\mu\text{m}$  son lentas para hidratar y aquellas cuyo diámetro superan los 75  $\mu\text{m}$  pueden nunca llegar a hidratarse por completo (METHA; MONTEIRO, 2006).

En términos generales es posible afirmar que la finura de la arcilla es casi tan importante como la del clinker; el incremento de la finura de la arcilla crea puntos extra de nucleación en las partículas finas, lo que deriva en una mejora en la hidratación del cemento (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

El incremento del área superficial específica relacionado con una mayor finura influye en el balance de sulfatos del cemento LC<sup>3</sup> aumentando el porcentaje de gipsita requerida para la correcta sulfatación y una aceleración e incremento en el pico de C<sub>3</sub>S debido al efecto filler de la fracción arcilla (AVET; SCRIVENER, 2018; ZUNINO, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019). No obstante, algunos autores mencionan que este efecto filler es inferior al de la caliza a pesar de la mayor área específica debido a la fuerte aglomeración de plaquetas de arcilla calcinada y menor efecto de nucleación (MAIER et al., 2022).

La mayor finura también se relaciona con mejoras en la resistencia; posiblemente relacionados con la mejor hidratación mencionada debido al efecto de nucleación extra en la fracción fina, derivando en ganancias superiores a 30% a tempranas edades (3 días) y de alrededor de 20% a los 28 días (DUMANI; MAPIRAVANA, 2020; FERREIRO et al., 2019; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; PEDROSO DIAS, 2022; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

No obstante, con el aumento de la finura la trabajabilidad se ve afectada negativamente; además de exigir un mayor consumo de agua relacionada a una mayor área específica, siendo necesario la implementación de aditivos químicos para contrarrestar este efecto (LI et al., 2021; SCRIVENER et al., 2018a; SPOSITO et al., 2022; ZUNINO; SCRIVENER, 2021). De manera general, la trabajabilidad en cementos LC<sup>3</sup> es controlada por la arcilla calcinada, la cual atrapa el agua reduciendo el porcentaje de agua/ligante efectivo (FAVIER et al., 2018).

Con relación a la caliza, si la finura de la adición es menor a la del cemento se produce dilución, es decir se incrementa la relación agua/cemento efectiva, que provoca un menor volumen de productos hidratados para un mismo grado de hidratación; mientras que, si su finura es más elevada que la finura del cemento, sus partículas presentan un

efecto filler rellenando los espacios vacíos y modificando el empaquetamiento. (WANG et al., 2018a, 2018b).

Además, el incremento de la finura de la caliza puede minimizar el impacto negativo que tiene la sustitución a valores mayores a 20% en las propiedades mecánicas, proporcionando un incremento de entre 5 y 35% de resistencia en cementos binarios (DHANDAPANI et al., 2021). Cuando combinado con arcilla calcinada este incremento es de aproximadamente 10 a 15% en todas las edades (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

## 2.7 LA INDUSTRIA DE CEMENTO EN PARAGUAY

La Industria Nacional de Cemento (INC) de Paraguay se fundó en el año 1969 mediante la Ley 126/69 con el objetivo de producir cemento portland a partir de clinker nacional y contribuir con el desarrollo del país; la primera planta está situada en la ciudad de Vallemi del Departamento de Concepción, inició sus operaciones el siguiente año con el funcionamiento del horno I cuya capacidad productiva era de 100000 toneladas de clinker por año.

Durante las décadas siguientes la INC pasó por distintos cambios significativos en su infraestructura. La Figura 15 ilustra la evolución histórica de la INC. En 1982 iniciaron la implementación del molino I en Villeta y el montaje e instalación del horno III con una capacidad productiva de 500000 toneladas de Clinker por año, proyectos que concluyeron en 1985 y que permitió el inicio de la operación conjunta de las fábricas de Vileta y Vallemi para satisfacer mejor la demanda del mercado local, en 1986 ambas fabricas ya se encontraban operando a régimen.

**Figura 15 – Evolución histórica de la Industria Nacional del Cemento de Paraguay**



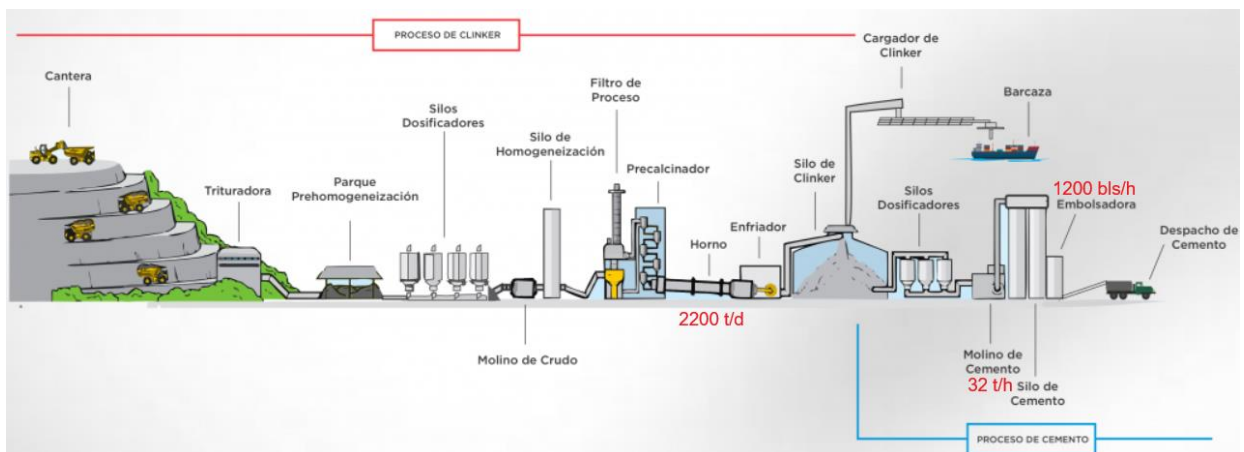
Fuente: Industria nacional del cemento (2024)

En la última década la INC ha continuado con la modernización y mejora de sus instalaciones con el objetivo de aumentar la capacidad productiva y reducir costos de producción. En 2015 se realizó la puesta en marcha de una nueva embolsadora con capacidad productiva de 7200 bolsas por hora en la planta de Villeta. En la misma planta en 2017 fue puesto en marcha un secador de puzolana que permitió aumentar la producción en hasta 15% debido a la posibilidad de realizar una mayor sustitución de clinker en porcentaje gracias a la menor humedad relativa de la puzolana que permitió alcanzar el secador. En 2018 se dio inicio al proyecto de cambio de combustible de fueloil a petcoke permitiendo ahorros económicos en la producción, también el mismo año se añadió un segundo molino en la planta de Villeta con capacidad de producción de 80 toneladas de cemento por hora que permitió casi duplicar la producción. El cambio más reciente consiste en la modernización de la embolsadora en la fábrica de Vallemi.

En cuanto al proceso de producción de clinker y cemento de la INC la

producción de Clinker se realiza en Vallemi. La Figura 16 presenta el proceso productivo en la planta de Vallemi, el proceso inicia en la cantera propia de la Industria de donde se extraen la caliza para producción de clinker y filler calizo, el material es transportado a la trituradora y pasa por un proceso de prehomogeneización. El proceso de producción de Clinker inicia luego de pasar por los silos dosificadores y el silo de homogeneización, la materia prima dosificada se envía al precalcinador y luego al horno para producir el Clinker, la capacidad de producción del horno es de 2200 t/día. Este clinker es luego enfriado y almacenado en el silo de clinker para uso posterior o para transporte a la planta de Villeta mediante barcazas. En Vallemi se realiza la producción del cemento fillerizado CP-II-F32 obtenido por la molienda conjunta de clinker más yeso y filler calizo hasta 20%. La capacidad del molino de cemento en la planta de Vallemi es de 32 t/h y su embolsadora tiene una capacidad productiva de 1200 bolsas por hora.

**Figura 16 – Proceso productivo planta Vallemi**

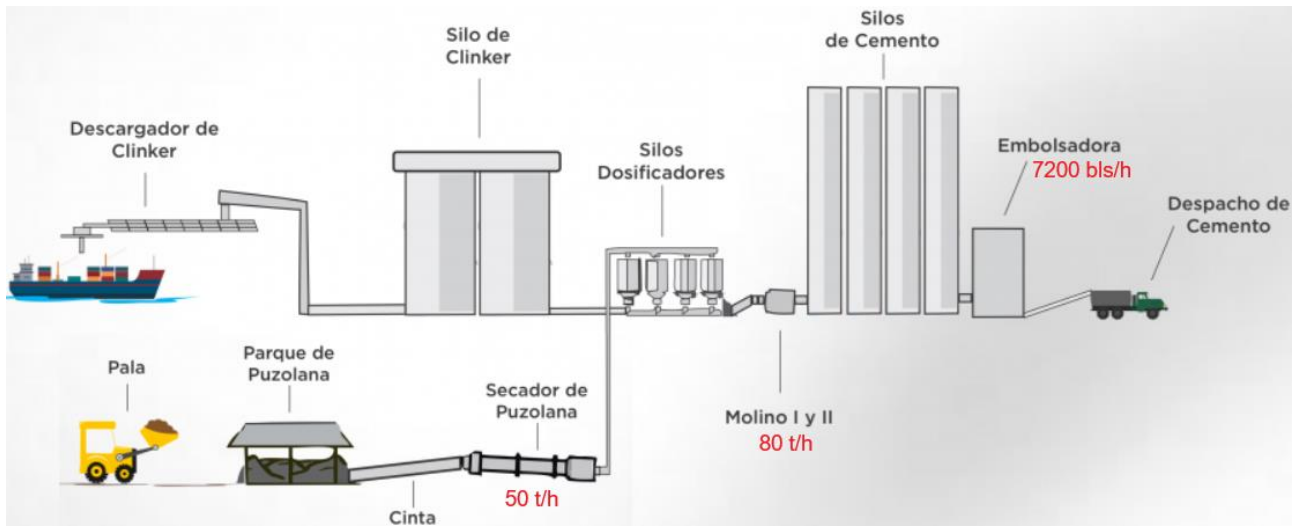


Fuente: Industria nacional del cemento (2024)

El proceso productivo de la planta de Villeta está indicado en la Figura 17. El proceso de producción de cemento en la planta de Villeta inicia con la recepción del clinker proveniente de Vallemi que es descargado de las barcazas y almacenado; la puzolana es secada en el secador de puzolana con el objetivo de reducir la humedad y junto con las demás materias primas (clinker, yeso, filler) pasan por los silos dosificadores para ajustar las proporciones que irán en los molinos I y II de capacidad de 80 t/h donde se fabrican los cementos puzolánico CPII-Z-32 (adición de puzolana natural) y cemento compuesto CPC-C-40 (adición de puzolana natural y filler calizo), seguidamente este producto va a los silos de cemento para finalmente ir a la embolsadora de capacidad

productiva de 7200 bolsas por hora.

**Figura 17 – Proceso productivo planta Villeta**

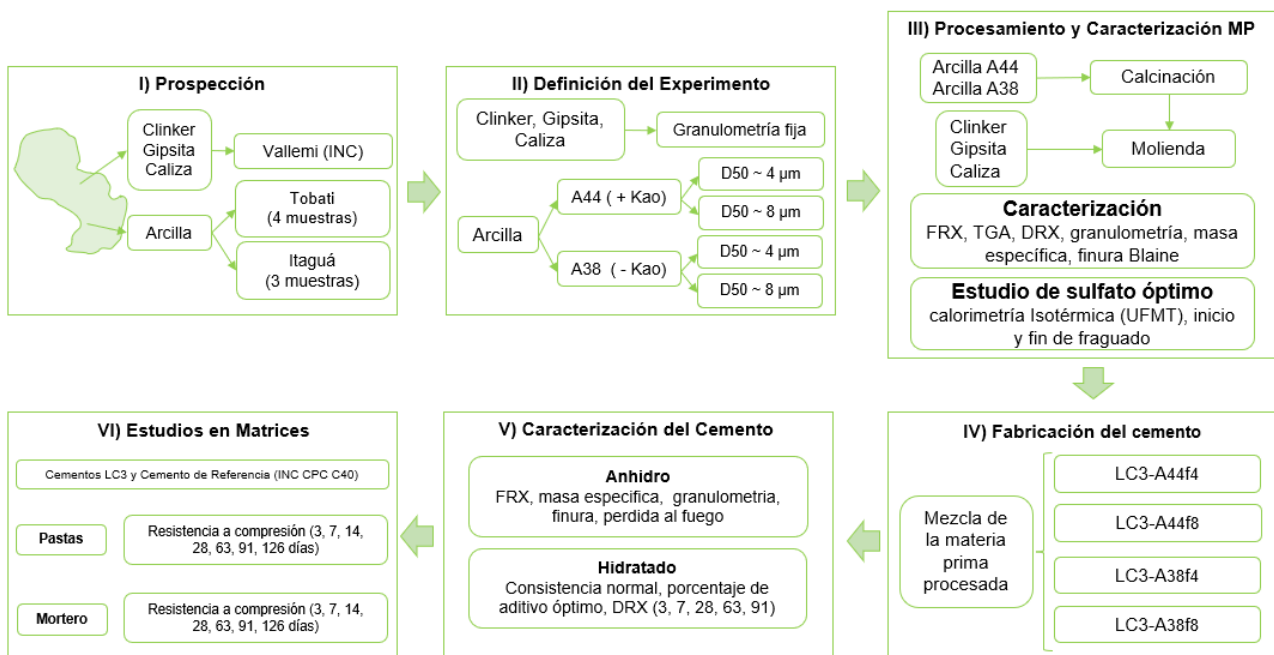


Fuente: Industria nacional del cemento (2024)

### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo se divide en cinco etapas: I) Definición del Proyecto; II) Prospección de la materia prima III) Beneficiamiento y caracterización de la materia prima; IV) Fabricación y caracterización del cemento; V) Estudios en pasta y mortero conforme Figura 18.

Figura 18 - Flujograma de las etapas del trabajo (actualizar)



Fuente: El autor, 2023

#### 3.1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO

Para cumplir con los objetivos del trabajo se definieron como variables de estudio a) el porcentaje de caolinita de la arcilla y b) la finura de la arcilla calcinada. Para ello se definió el uso de dos arcillas, una con porcentaje de caolinita superior a 40% y la otra inferior a 40%, además, para cada una de ellas se definieron dos granulometrías, una menos fina ( $\approx 8\mu\text{m}$ ) y la otra más fina ( $\approx 4\mu\text{m}$ ). Se fijaron las granulometrías del clinker, caliza y gipsita.

Con estas variables han sido producidos 4 cementos LC<sup>3</sup>-50 con 50% de clinker portland, 30% de arcilla calcinada, 15% de caliza y 5% de gipsita. con la siguiente nomenclatura. LC3-A%caolinita<sup>f</sup>D<sub>50</sub>, en el que el índice de la letra "A" corresponde al porcentaje de caolinita y el de la letra "f" al valor del D<sub>50</sub> de las arcillas.

Para cada tipo de cemento han sido producidos una cantidad mínima de 20 kg para la viabilidad de los estudios que serán descritos en 3.3.

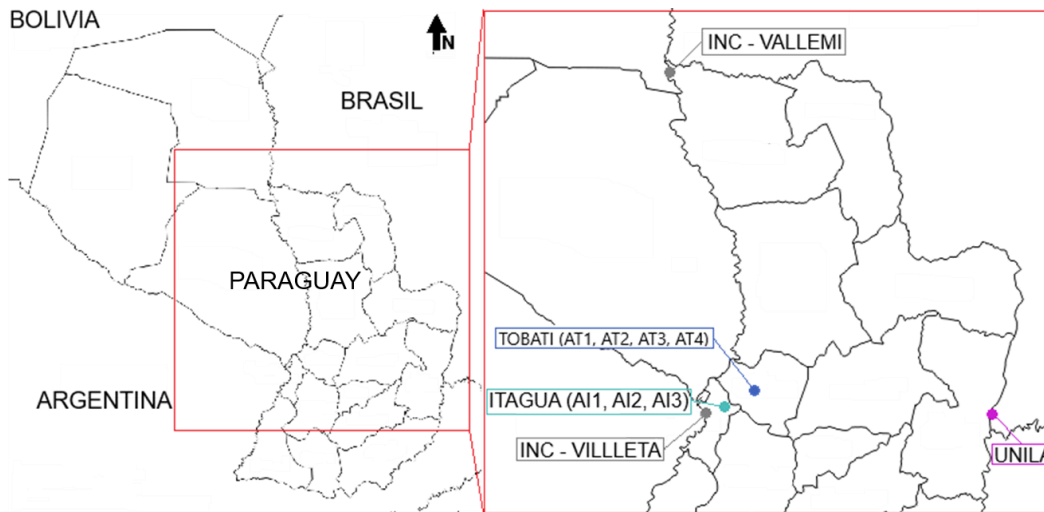
### 3.2 PROSPECCIÓN DE MATERIA PRIMA

Conforme al objetivo general del trabajo la prospección de materiales se realizó en la República del Paraguay. El clinker portland, la caliza y gipsita fueron donados por la Industria Nacional del Cemento (INC), estos materiales son oriundos de la fábrica de la INC en Vallemí, Departamento de Concepción.

Para la arcilla se definió como punto de referencia el Departamento Central, debido a la ubicación del molino de la INC de la fábrica de Villeta, donde se encuentra el secador de puzolana y llega el clinker mediante barcaza para fabricación de los cementos puzolánicos (CPIV) y compuesto (CPC). Esta zona, además, está documentada en la literatura como lugar de yacimientos de caolin, junto con el departamento de Cordillera.

Las arcillas fueron obtenidas de olerías en las ciudades de Itaguá, Departamento Central y Tobatí, Departamento de Cordillera, la colecta de las arcillas (aproximadamente 50 kg cada una) se realizó en empresas productoras de cerámica roja, mediante el uso de bolsas plásticas y arpilleras, directamente en los puntos de acopio de las arcillas. En la Figura 19 se presentan los lugares de procedencia de cada arcilla, y la localización aproximada de las 2 fábricas de cementos de la INC (Vallemi y Villeta) además de la UNILA donde fueron realizados los ensayos de este trabajo; tres arcillas (AI1, AI2, AI3) fueron obtenidas en la Ciudad de Itaguá, mientras que en la Ciudad de Tobatí fueron obtenidas 4 arcillas (AT1, AT2, AT3, AT4), estas ciudades fueron escogidas dada la proximidad con la fábrica de Villeta de la INC buscando la viabilidad de transporte considerando la reducción de costos y emisiones de CO<sub>2</sub> asociados.

**Figura 19 - Locales de procedencia de la materia prima**



Fuente: El autor, 2023

Las arcillas recolectadas fueron analizadas y clasificadas de acuerdo porcentaje de caolinita según lo indicado en 3.2.1.

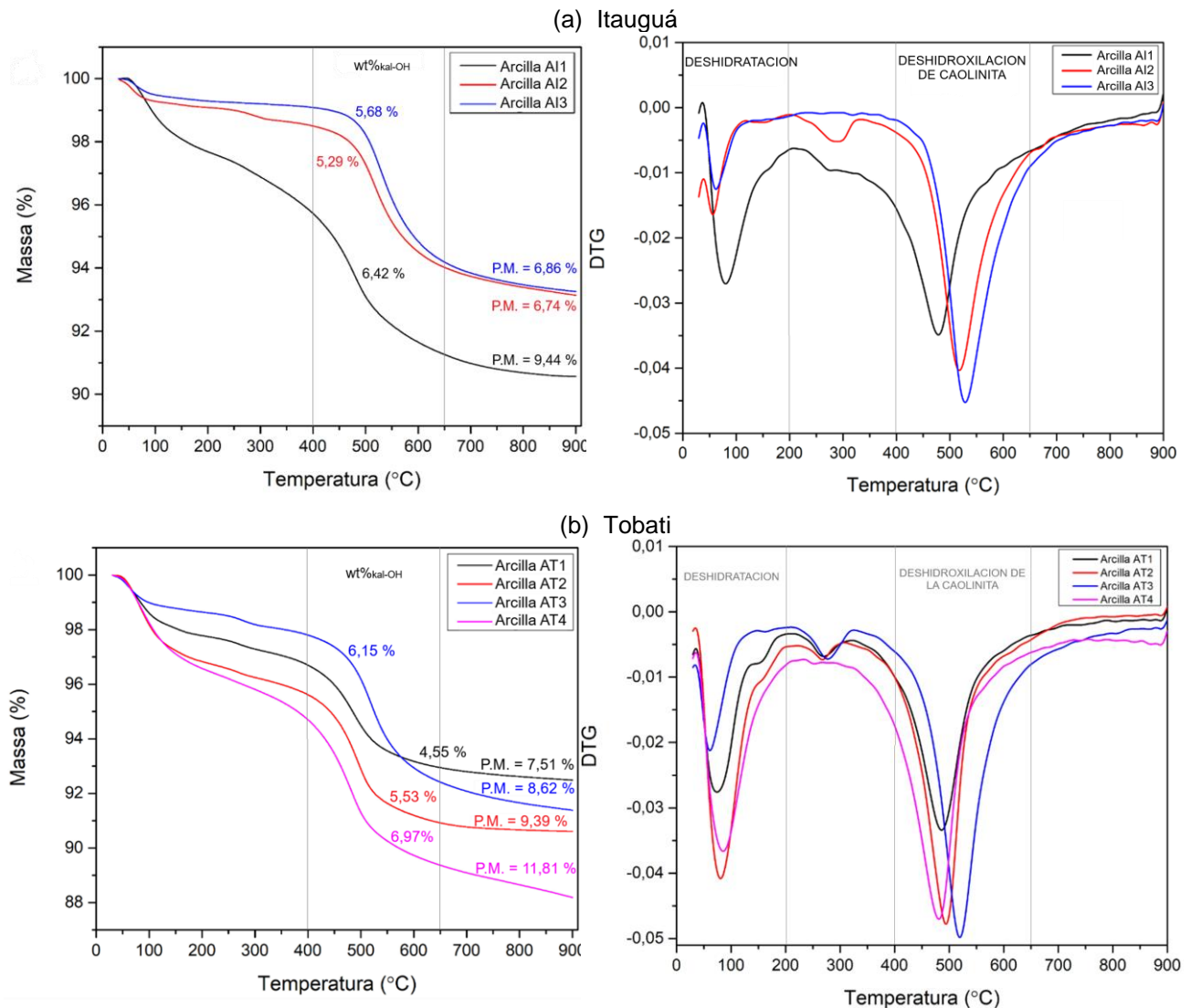
### 3.2.1 Determinación de la viabilidad de la arcilla

Para definir la viabilidad de aplicación de cada arcilla es necesario realizar una clasificación de las arcillas en base al porcentaje de caolinita presente (AVET, 2017). Para ello, fueron realizados análisis de termogravimetría, sometiendo a una muestra de 50 mg a una rampa de calentamiento de 30°C a 900°C con un incremento de temperatura de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 30 ml/min conforme VIZCAINO ANDRES et al. (2015), El equipo utilizado es un TG Marca Perkinelmer – Modelo STA 8000.

En la Figura 20 se presentan las curvas de termogravimetría (TGA) y análisis diferencial termogravimétrico (DTG) correspondientes a las 7 arcillas recolectadas, siendo 3 (AI1, AI2, AI3) de la ciudad de Itauguá (Figura 20-a) del departamento Central y 4 (AT1, AT2, AT3, AT4) de la ciudad de Tobati del departamento Cordillera (Figura 20-b), en la DTG se observan la presencia de dos picos principales, el primero correspondiente a la pérdida de agua o deshidratación (0-100 °C) y el segundo correspondiente a la deshidroxilación de la caolinita (400-650 °C), además las arcillas AI2, AT1, AT2 y AT3 presentan un tercer pico de pérdida de masa cercano a los 300°C que corresponde a materia orgánica; los valores de pérdida de masa durante la deshidroxilación se obtuvieron por el método de la tangente en el pico correspondiente, estos valores van desde 5,29 % a

6,42 % para las arcillas obtenidas en Itauguá y de 4,55 % a 6,97 % para las arcillas obtenidas en Tobati y fueron empleados para el cálculo del porcentaje de caolinita. Los valores de pérdida de masa total también están indicados en la imagen.

**Figura 20 - Curvas TGA (Izquierda) y DTG (Derecha) de diferentes Arcillas de Itauguá (a) y Tobati (b)**



Fuente: El autor, 2023

El cálculo del porcentaje de caolinita se ha realizado estimando los picos de pérdida de masa entre 400 y 650°C en la DTG mediante el método de la tangente para obtener la pérdida de masa en el intervalo correspondiente a la deshidroxilación, el valor del porcentaje de caolinita en cada arcilla se calculó a partir de la ecuación 02 (AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2018a; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

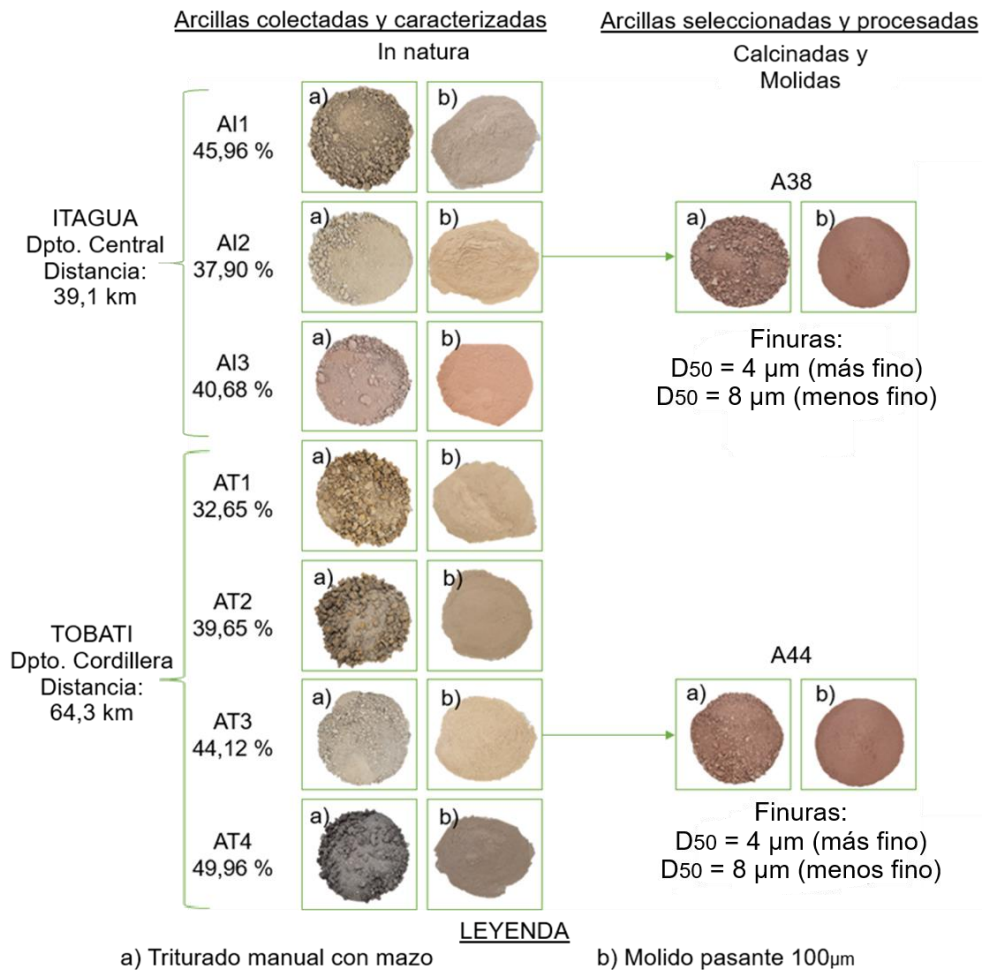
$$wt\%_{kaolinite} = wt\%_{kal-OH} \times \frac{M_{kaolinite}}{2M_{water}} \quad \text{ecuación 02}$$

Donde:

- $wt\%_{kaolinite}$  – Porcentaje de caolinita presente en la arcilla
- $wt\%_{kal-OH}$  – Pérdida de masa en el intervalo de 400 °C a 650 °C
- $M_{kaolinite}$  – Masa molar de la caolinita (258,16 g/mol)
- $M_{water}$  – Masa molar del agua (18,02 g/mol)

La Figura 21 presenta las diferentes arcillas colectadas en las ciudades de Itaguá y Tobati distantes de la fábrica de la INC de Villeta a 39,1 y 64,3 km respectivamente acompañados de sus respectivos porcentajes de caolinita calculados, la arcilla natural fue triturada con mazo (a) y posteriormente molida (b) para realización de los ensayos de TG. Los porcentajes de caolinita obtenidos varían desde 37,90 % a 45,96 % con media de 41,51 % para las arcillas obtenidas en Itaguá y de 32,65 % a 49,96 % con media de 41,60 % para las arcillas obtenidas en Tobati. La mayoría de las arcillas (71%) cumplen con los valores de caolinita deseados para el uso en cementos LC3 (40 – 50%). Se seleccionaron las arcillas A12 (37,90 % de caolinita) y AT3 (44,12 % de caolinita), a partir de este momento recibirán la denominación de A<sub>44</sub> y A<sub>38</sub> respectivamente; estas arcillas fueron escogidas de manera a simular una situación en la que la arcilla que se dispone se acerca pero no alcanza el mínimo deseado de 40 % de caolinita (A<sub>38</sub>) para verificar si al aumentar la finura de menos fino (8 µm) a más fino (4 µm) se logra compensar este menor porcentaje de caolinita y alcanzar valores de resistencia equiparables al cemento producido con arcilla cuyo porcentaje de caolinita está dentro de lo deseable (A<sub>44</sub>). Los valores de granulometría definidos para las materias primas y tiempos de molienda se abordan con más detalle en 3.3.2.

**Figura 21 - Porcentajes de Caolinita de las Arcillas y Calcinación a) Triturado b) Fino 100  $\mu\text{m}$**



Fuente: El autor, 2023

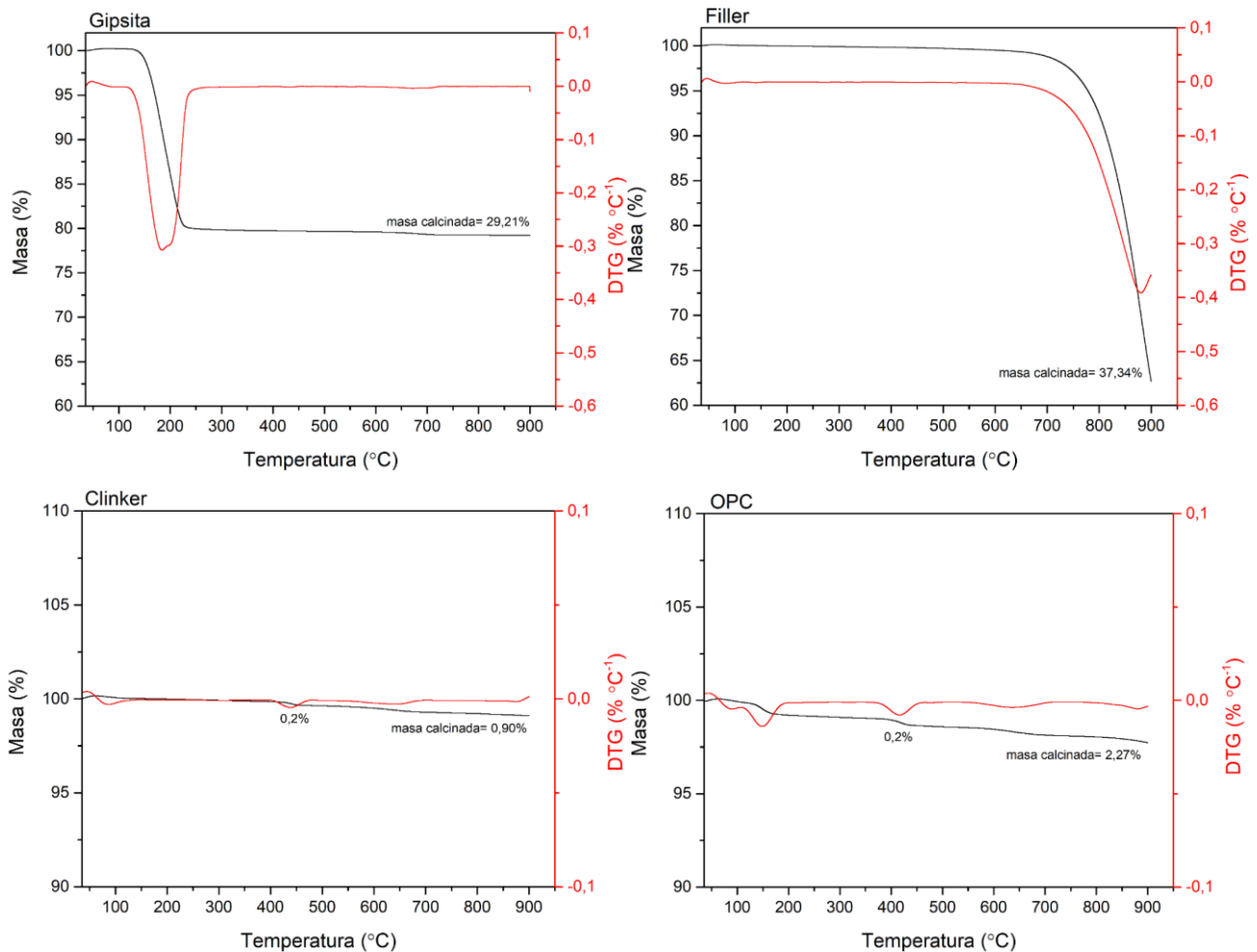
### 3.3 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El procesamiento de la materia prima se dio mediante la calcinación de las arcillas y la molienda de los materiales constituyentes del LC<sup>3</sup> según se describe a continuación.

La figura 22 presenta las curvas de TG de las demás materias primas que son Clinker, la gipsita y la caliza calcítica, todos oriundos del Paraguay y el OPC elaborado con 4 % de gipsita. A partir de los análisis de termogravimetría realizados se constató que las curvas corresponden con las encontradas en la literatura para cada tipo de material (BERNAL et al., 2017; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018), se verificó además que el Clinker se encuentra en buenas condiciones de utilización con pérdida de masa de 0,202% correspondiente a la formación de portlandita (350-450°C) y la pérdida de

masa total menor a 1% (35-900°C) (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

**Figura 22 - Curvas TGA/DTG del Clinker, Gipsita, Filler Galiza y OPC**

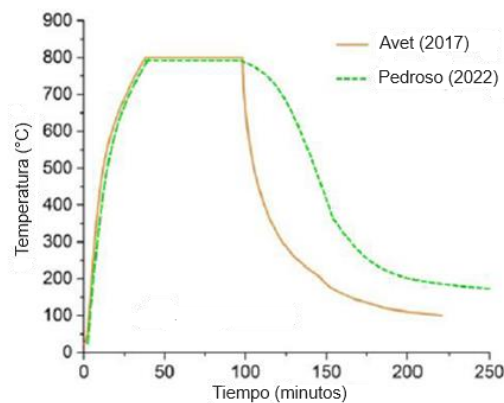


Fuente: El autor, 2023

### 3.3.1 Calcinación de las arcillas

Las arcillas seleccionadas fueron inicialmente trituradas con un mazo de acero forjado de 2 kg y luego secas en durante 24 horas a 105 °C previo a la calcinación. En la Figura 23 se presenta el perfil de temperatura durante la calcinación de las arcillas correspondiente al protocolo de calcinación estática a 800°C durante 1h empleado el cual fue adaptado por PEDROSO DIAS (2022) de AVET (2017) utilizando una mufla estática marca Zezimaq modelo N1030 (AVET, 2017; PEDROSO DIAS, 2022). La Figura 24 presenta la mufla empleada y los recipientes cerámicos utilizados en la calcinación de la arcilla en los que la cantidad no debía sobrepasar los 300 gramos de material y 1,5 cm de espesor por recipiente para lograr la correcta calcinación

**Figura 23 - Perfil de temperatura durante la calcinación de las arcillas**



Fuente: Adaptado de PEDROSO DIAS, 2022

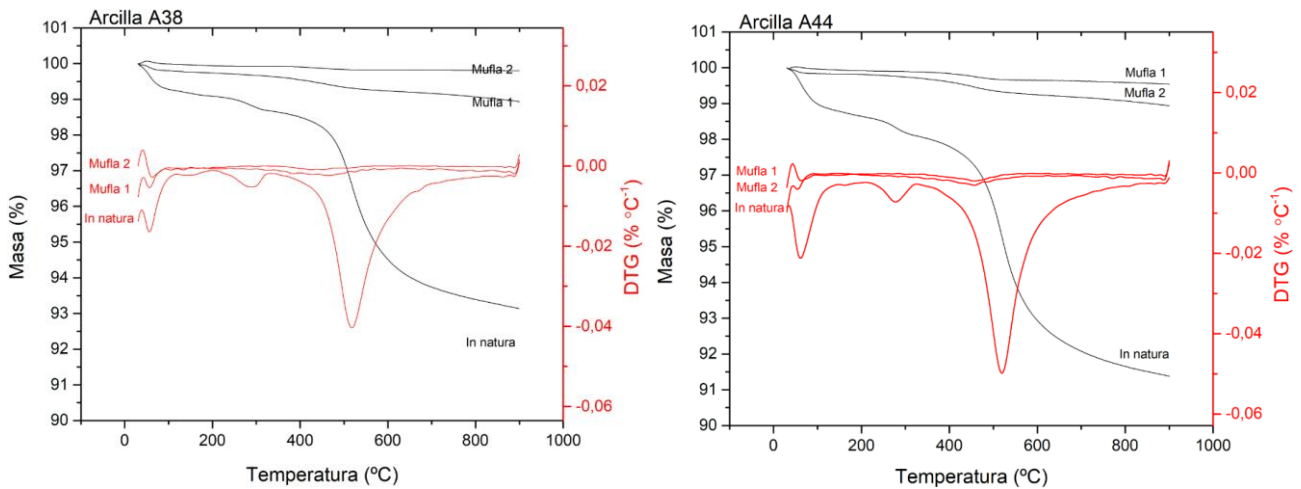
**Figura 24 - Mufla y recipientes utilizados en la calcinación de las arcillas**



Fuente: El autor, 2023

Posterior a la calcinación se repitió el análisis de termogravimetría para comprobar la eficacia del método de calcinación empleado. Para considerar que el material fue correctamente calcinado se adoptó como criterio una pérdida de masa igual o inferior a 1,0%. La Figura 25 presenta el resultado de las curvas de TGA/DTG de las arcillas A<sub>44</sub> y A<sub>38</sub> in natura y luego de calcinar, este ensayo fue realizado para cada arcilla y cada mufla empleada. En la arcilla in natura se observan dos picos relevantes, el primero entre 0 y 100 °C corresponde al secado del agua absorbida en la superficie del material, mientras que entre 400 y 800 °C ocurre el proceso de deshidroxilación (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011), este segundo pico solo está presente de manera relevante en la arcilla sin calcinar, es decir, in natura; por lo que su ausencia en las curvas de DTG y la pérdida de masa menor a 1 % en las curvas de TGA son indicativos de la correcta calcinación.

**Figura 25 - Curvas TGA/DTG calcinación arcillas A<sub>38</sub> (izquierda) y A<sub>44</sub> (derecha)**



Fuente: El autor, 2023

### 3.3.2 Molienda de la Materia Prima

El proceso de molienda de los materiales para lograr la granulometría establecida se realizó en un molino de barras y bolas marca Solab – modelo Sonnex SL34 – E. Se utilizaron 36 kilogramos de material metálico por cada muestra de 7 kilogramos de material a ser molido, a una rotación de 60 rpm. Con aditivo de molienda Propilenoglicol al 0,2 % de masa para la caliza y la mezcla de 96% clinker con 4% de gipsita (OPC-4%), no se empleó aditivo de molienda en la arcilla calcinada y gipsita. La gipsita fue triturada manualmente con mazo de acero forjado previo a su molienda hasta alcanzar diámetros aproximados de 5 cm. Para la molienda del OPC – 4% se empleó la gipsita ya molido. La Tabla 2 presenta los valores de granulometría de referencia establecidos a partir del ensayo de molienda de los materiales en etapa inicial del trabajo, la molienda fue controlada por medio de ensayos de granulometría para cada muestra individual, buscando aproximarse a estos valores de  $D_{50}$  definidos.

**Tabla 2 – Granulometría de referencia**

Material	Nomenclatura	Granulometría ( $\mu\text{m}$ )
Clinker y Gipsita	OPC-4%	12
Arcilla Calcinada	AC F8	$7,5 \pm 1,0$
	AC F4	$3,0 \pm 0,5$
Caliza	CLZ	12
Gipsita	Gipsita	17

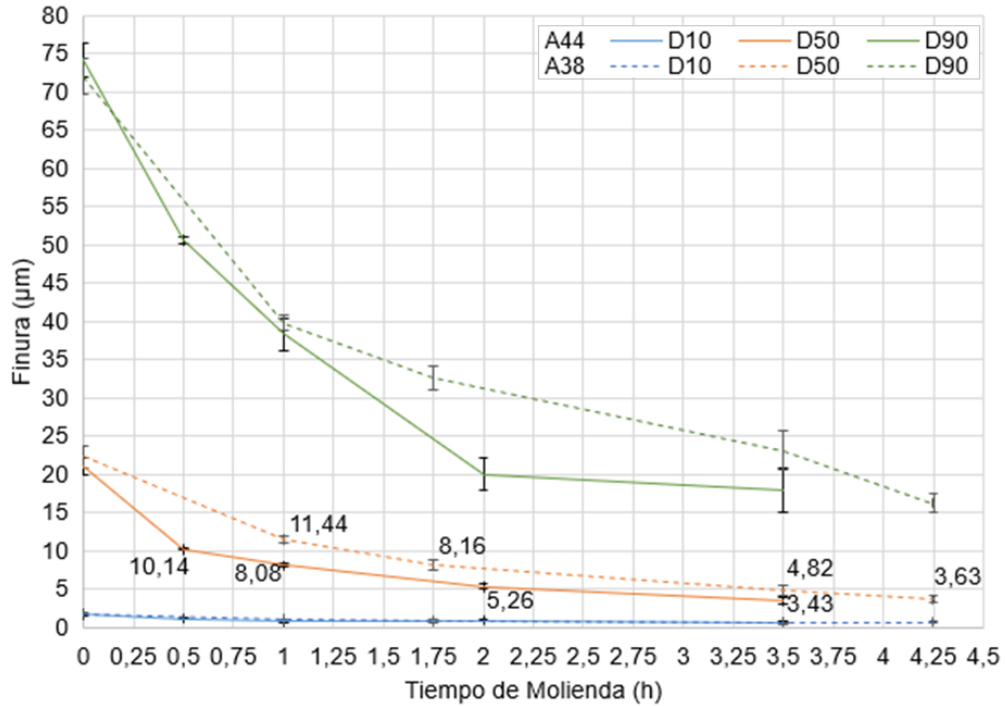
Fuente: El autor (2023).

En total se realizaron 4 muestras de filler caliza, 8 muestras de arcilla (4 por cada porcentaje de caolinita y 2 por cada finura para cada porcentaje de caolinita), 10 muestras de OPC - 4% (96% Clinker y 4% gipsita) y 1 de gipsita. El control de la finura se realizó a cada muestra mediante análisis en el granulómetro y con base en el valor de D50 fijado en la tabla 2 a partir del ensayo de molienda previamente realizado. La molienda de la caliza y la gipsita se realizaron en una única vez de 45 minutos para cada una de las muestras de caliza y de 3h para la gipsita. La molienda del OPC – 4% se realizó en 3 intervalos de 2 horas cada uno hasta totalizar 6 horas para cada una de las muestras.

La molienda de la arcilla se realizó en una única vez de 1h para la granulometría menos fina de la arcilla A44 (A44f8), mientras que para alcanzar el mismo valor de D50 = 8  $\mu\text{m}$  para la arcilla A38 (A38f8) se requirió 45 minutos de molienda adicional, totalizando 1h45 min. Para la granulometría más fina de la arcilla A44 fue realizada la molienda en dos veces de 1h30 min y una de 30 min hasta totalizar el tiempo de 3h hasta alcanzar la granulometría deseada D<sub>50</sub>=4  $\mu\text{m}$  (A44f4). Para alcanzar el mismo valor la arcilla de menor porcentaje de caolinita A38 (A38f4) requirió nuevamente 45 minutos de molienda adicional, totalizando 4h15 min.

En la figura 26 se presenta la variación de la granulometría de la arcilla calcinada con relación al tiempo de molienda para diferentes porcentajes de caolinita. Esta diferencia de molienda puede deberse a la presencia de minerales con alta dureza en la arcilla de menor pureza, lo que aumenta el tiempo de molienda; en particular el cuarzo, de dureza de 7 en la escala de Mohs, es conocido por su impacto negativo en la molienda, dificultando el alcance de la finura deseada, siendo que el mayor contenido de cuarzo libre (SiO<sub>2</sub>) en las arcillas deriva en partículas más gruesas y mayor consumo de energía (ISHAK et al., 2022) resultando en mayores tiempos de molienda y en un proceso de molienda ineficiente debido a aglomeración (YAO et al., 2020).

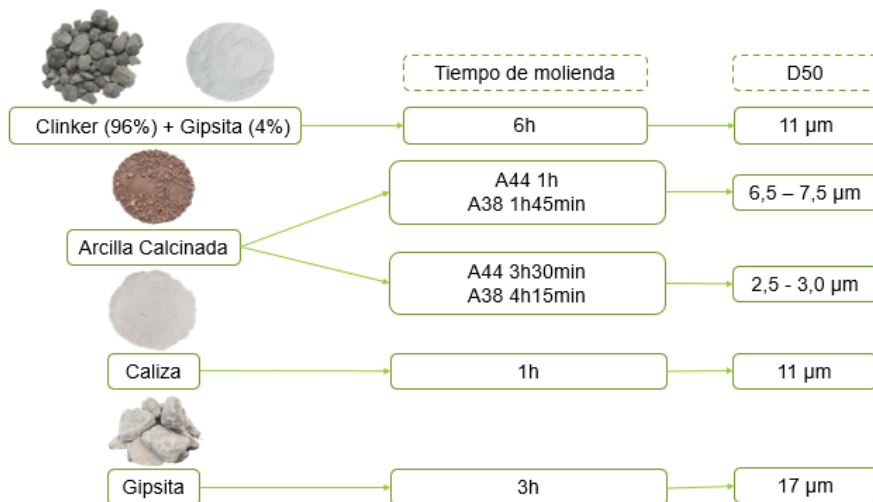
**Figura 26 – Variación de granulometría de la arcilla calcinada con relación al tiempo de molienda para diferentes porcentajes de caolinita**



Fuente: El autor, 2023

La figura 27 presenta un resumen de los tiempos de molienda para los distintos materiales y valores de D<sub>50</sub> aproximados alcanzados en las distintas moliendas y distintas muestras.

**Figura 27 – Resumen de tiempo de molienda y valores de D50 aproximados por muestra**

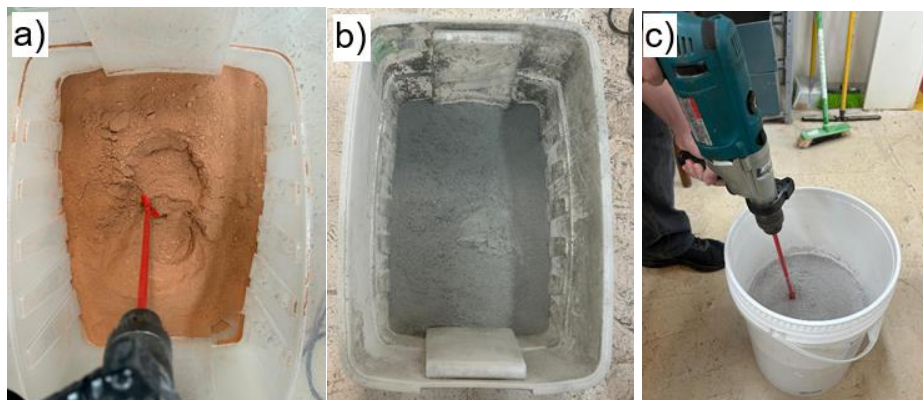


Fuente: El autor, 2023

Una vez finalizada la molienda de todas las muestras se procedió a la homogeneización de las muestras individuales de cada material de manera a tener una única muestra homogeneizada por material. Estas muestras homogeneizadas fueron mezcladas posteriormente para producir los cementos LC<sup>3</sup> que fueron utilizados en los estudios de sulfatación y de resistencia.

La figura 28 ilustra el proceso de homogeneización de las muestras por material. La homogeneización de la arcilla y el OPC se realizaron mezclando las muestras en una caja de 65 litros en intervalos de 15 minutos de mezcla mecánica con taladro acoplado con mezclador de pintura en movimientos circulares y variando altura, seguidos de 5 a 10 minutos de homogeneización manual entre adición de cada muestra (Figuras 28-a y 28-b), el procedimiento de homogeneización de la caliza fue el mismo, pero fue empleado un balde de 20 litros (Figura 28-c).

**Figura 28 – Homogeneización de las materias primas**



Fuente: El autor, 2024

### 3.3.3 Caracterización de la materia prima

Tras el proceso de molienda y homogeneización se procedió a la caracterización de la materia prima. En la Tabla 3 se presentan los ensayos que fueron realizados, y sus procedimientos se encuentran descritos a continuación.

**Tabla 3 –** Ensayos de caracterización para cada material

Ensayo	Norma de Referencia	Material				
		Clinker	Clinker + Gipsita	Arcilla Calcinada	Caliza	Gipsita
Termogravimetría	ASTM E2550 / 2021	x	x	x	x	x
Granulometría laser	ISO 13220 / 2020	x	x	x	x	x
Fluorescencia de Rayos X	NBR 16137 / 2016		x	x	x	x
Difractometría de Rayos X	-	x	x	x	x	x
Finura Blaine	NBR 16372 / 2015		x	x	x	x
Peso Específico	NBR 16605 / 2017		x	x	x	x

**Fuente:** El autor (2023).

### 3.3.3.1 Termogravimetría

Para el ensayo se empleó una muestra de  $50 \pm 1$  mg correspondiente al pasante en el tamiz nº 100 (abertura de 0,150 mm) con temperatura inicial de ensayo: 35°C y rampa de calentamiento de 35 a 900 °C, tasa de incremento de 20 °C/min, empleando un flujo de Nitrógeno de 20 ml/min. El equipo empleado fue el mismo que para la caracterización de la arcilla conforme descrito en 3.2.1

### 3.3.3.2 Granulometría laser

El ensayo se realizó en medio acuoso con presencia de dispersantes con índice de obscuración de 20 %. Para el Clinker y la caliza se efectuó la dispersión en alcohol isopropílico por 20 segundos, para la dispersión de la arcilla y gipsita se dejaron en solución de hexametáfosfato de 45,70 g/L durante 24 h previas al ensayo. Para cada material se realizaron tres lecturas tal que las curvas sean próximas entre sí. El equipamiento empleado fue el Granulómetro CILAS 1190 con margen de lectura es de entre 0,04 y 2500  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La preparación de las muestras se realizó de la misma manera que para

los ensayos de termogravimetría correspondiente al pasante en el tamiz nº 100; las muestras fueron enviadas al laboratorio externo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) localizado en Goiania, Brasil, donde fueron molidas nuevamente en un molino planetario de bolas de agata por 10 minutos y secadas a 105 °C por 2 horas.

Primero, se realizó la determinación de pérdida al fuego (LOI), las muestras fueron calcinadas a 1000 °C por 5 horas en un analizador termogravimétrico Precisa prepASH 340 modelo 212. Para la fusión una alícuota de 1 gramo de la muestra previamente calcinada, fue fundida con 9 gramos de tetraborato de litio.

Las medidas de fluorescencia de rayos X fueron realizadas en un espectrómetro WDS Bruker S8 Tiger, equipado con tubo de Rh. Para el análisis de los elementos mayores la calibración fue realizada con el paquete GeoQuant M de Bruker compuesto por padrones de rocas y minerales naturales.

#### *3.3.3.4 Difractometría de Rayos X (DRX)*

El preparo de la muestra se realizó de la misma manera que para los ensayos de termogravimetría correspondiente al pasante en el tamiz nº 100, La muestra fue escaneada en el intervalo  $2\theta$  de 5° a 70°, 25 minutos de barradura con base rotativa (15 rpm) bajo tensión de 40 kV y corriente de 20 A en un Difractómetro marca Empyrean modelo PIXcel3D. El resultado fue analizado mediante comparación con el banco de datos cristalográficos utilizando el software HighScore Plus de PANalytical B.V.

#### *3.3.3.5 Finura Blaine y Peso Específico*

La determinación de la finura por el método de permeabilidad al aire (Finura Blaine) ha sido realizado de acuerdo con los parámetros descritos en la norma NBR 16372 (ABNT, 2015) en el Laboratorio de Tecnología de Concreto de Itaipu, en equipo automatizado ACP Instruments - Polyperm 200.

La determinación del peso específico fue realizada por medio de ensayo de picnometría a gas helio en el Laboratorio de Tecnología de Concreto de Itaipu. El equipo empleado fue un picnómetro a gas Anton Paar - Ultrapyc 5000.

### 3.4 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO

Fue realizado un estudio de sulfatación para determinar el porcentaje de gipsita óptimo a ser adicionado en la composición de manera a lograr la correcta sulfatación del cemento. Para ello se determinaron los tiempos de inicio y fin de fraguado con diferentes porcentajes de gipsita en base a la norma NBR 16607 (ABNT, 2018b), el porcentaje de agua necesario para la preparación de la pasta de consistencia normal determinado de acuerdo con la norma NBR 16606 (ABNT, 2018a). La Tabla 4 presenta los cementos producidos, fueron empleados 4 porcentajes de sustitución de gipsita (4,0%; 4,5%; 5,0%; 5,5%) para cada una de las cuatro arcillas (A44f4, A44f8, A38f4, A38f8) totalizando 16 cementos, de manera a verificar el porcentaje de sustitución para la sulfatación óptima del cemento. Para este estudio, los cementos del estudio de sulfatación recibieron la nomenclatura de LC<sup>3</sup>-A<sub>%caulinita</sub>D<sub>50</sub>-%gipsita, en el que el índice de la letra “A” corresponde al porcentaje de caolinita y el de la letra “f” al valor del D<sub>50</sub> de las arcillas.

**Tabla 4 – Cementos para estudio de sulfatación (Ensayo en pasta)**

Cemento		
Arcilla	% Gipsita	Denominación
<b>A44f4</b>	4,0%	LC3-A44f4-4,0%
	4,5%	LC3-A44f4-4,5%
	5,0%	LC3-A44f4-5,0%
	5,5%	LC3-A44f4-5,5%
<b>A44f8</b>	4,0%	LC3-A44f8-4,0%
	4,5%	LC3-A44f8-4,5%
	5,0%	LC3-A44f8-5,0%
	5,5%	LC3-A44f8-5,5%
<b>A38f4</b>	4,0%	LC3-A38f4-4,0%
	4,5%	LC3-A38f4-4,5%
	5,0%	LC3-A38f4-5,0%
	5,5%	LC3-A38f4-5,5%
<b>A38f8</b>	4,0%	LC3-A38f8-4,0%
	4,5%	LC3-A38f8-4,5%
	5,0%	LC3-A38f8-5,0%
	5,5%	LC3-A38f8-5,5%

**Fuente:** El autor (2023).

La Tabla 5 presenta las cantidades de cada material para producir los cementos del estudio de sulfatación de acuerdo con las proporciones de un LC<sup>3</sup>-50 (50%

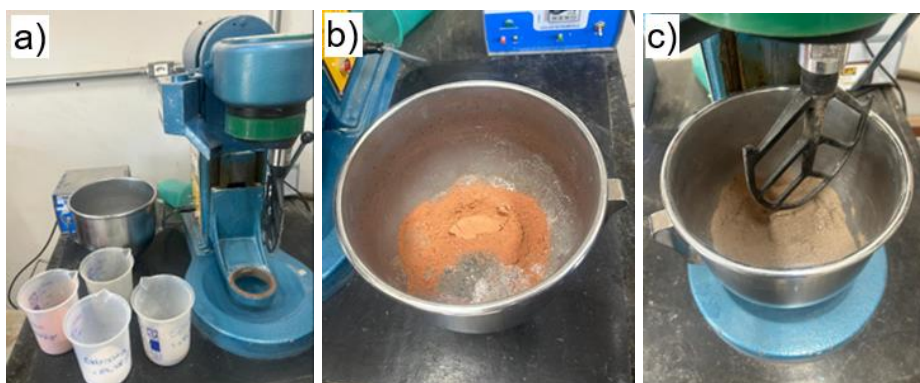
de Clinker) y el porcentaje de gipsita extra que debe tener. Se definió una cantidad de 700 gr de cemento para permitir la realización de los ensayos, se adicionó 364,58 gr de cemento portland ordinario OPC-4% (96% Clinker y 4% gipsita) que proporcionó a la mezcla 350 gr de clinker y 14,58 gr de gipsita (2,08 %); se añadieron las cantidades de gipsita correspondiente (13,42 gr, 16,92 gr, 20,42 gr, 23,92 gr) hasta alcanzar los porcentajes definidos (4,0 %, 4,5%, 5,0%, 5,5%) y la cantidad restante de material para totalizar los 700 gr correspondiente a la arcilla y caliza en proporción 2:1. La Figura 29 ilustra el procedimiento de mezcla de los materiales para estos cementos, que se realizó en el mezclador de mortero añadiendo la materia prima al inicio (Figuras 29-a y 29b) y luego mezclando en tres ciclos de 5 minutos con homogeneización manual entre ciclos (Figura 29-c).

**Tabla 5 –** Proporción para cementos de estudio de sulfatación (Ensayo en pasta)

Materia prima:	Proporción				
	LC3-50 % gipsita	Cemento para estudio de sulfatación			
		4,0%	4,5%	5,0%	5,5%
Clinker (96%)	0,96	350,00	350,00	350,00	350,00
Gipsita (4%)	0,04	14,58	14,58	14,58	14,58
OPC - 4%		364,58	364,58	364,58	364,58
Arcilla		214,67	212,33	210,00	207,67
Caliza		107,33	106,17	105,00	103,83
Gipsita Extra		13,42	16,92	20,42	23,92
<b>Total (kg)</b>		<b>0,70</b>	<b>0,70</b>	<b>0,70</b>	<b>0,70</b>

Fuente: El autor (2023).

**Figura 29 –** Preparación de los cementos en mezclador de mortero

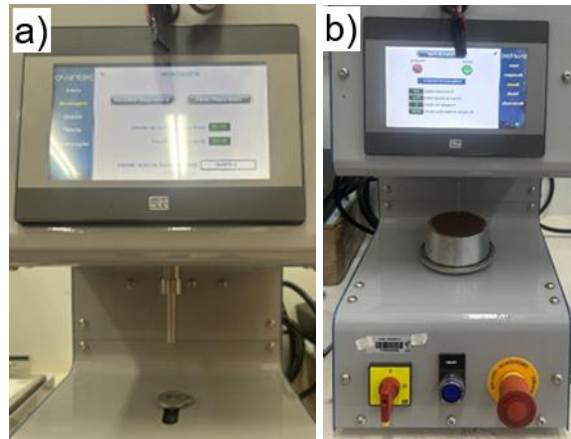


Fuente: El autor, 2023

La Figura 30 presenta el equipamiento Vicat automático marca OWNTEC modelo MC 10 – Vicat empleado en los ensayos de inicio y fin de fraguado y pasta de

consistencia normal realizados de acuerdo con las normas NBR 16607 (ABNT, 2018) y NBR 16606 (ABNT, 2018) respectivamente.

**Figura 30 – Vicat automático configurado para ensayo de pasta de consistencia normal (a) y para tiempo de fraguado (b)**



Fuente: El autor, 2023

Tras la determinación del porcentaje óptimo se procedió a la fabricación del cemento para los estudios en matrices y su posterior caracterización. La fabricación del cemento se dio mediante la mezcla de la materia prima ya procesada a partir de un mezclador mecánico tomando como referencia las proporciones del LC<sup>3</sup>-50, las proporciones en masa están indicados en la Tabla 6, se empleó un porcentaje de clinker de 50 %, 45% de mezcla de arcilla y caliza en proporción de 2:1 y 5% de gipsita; el procedimiento para la mezcla está representado en la Figura 31, se empleó el mismo procedimiento que el empleado en la homogeneización de la materia prima en 3.3.2 en un recipiente de 65 litros con mezclador de pintura y homogeneización manual, fueron fabricados en total 27 kilos de cemento para cada combinación de porcentaje de caolinita y finura.

**Tabla 6 – Proporción para cemento para ensayos en pasta y mortero**

<b>LC<sup>3</sup>-50– 5% gipsita</b>		
<b>Materia prima:</b>		<b>Cantidad (kg)</b>
Clinker (96%)	0,96	13,50
Gipsita (4%)	0,04	0,56
<b>OPC - 4%</b>		<b>14,06</b>
<b>Arcilla (30 %)</b>		<b>8,10</b>
<b>Caliza (15 %)</b>		<b>4,05</b>
<b>Gipsita Extra</b>		<b>0,79</b>
<b>Total (kg)</b>		<b>27,00</b>

Fuente: El autor (2023).

**Figura 31 – Fabricación del cemento para estudio en matrices**



Fuente: El autor, 2023

En la tabla 7 se presentan los ensayos realizados para la caracterización física y química (en estado anhidro) de los cementos fabricados y del cemento compuesto fabricado por la industria cuya composición es de aproximadamente 74% Clinker y 26% de sustitución en una mezcla de puzolana natural y filler calizo que será empleado como cemento de referencia para el ensayo de resistencia.

**Tabla 7 – Ensayos en estado anhidro**

	Ensayo	Norma de Referencia
Cemento (anhidro)	Peso Específico	NBR 16605 (ABNT, 2017)
	Granulometría laser	ISO 13220 (ISO, 2020)
	Fluorescencia de Rayos X	NBR 16137 (ABNT, 2016)
	Finura Blaine	NBR 16372 (ABNT, 2015)
	Perdida al fuego	NM 18 (ABNT, 2012)

**Fuente:** El autor (2023).

### 3.5 ENSAYOS EN PASTA Y MORTERO

En la tabla 8 se presentan los estudios que han sido realizado en las matrices de pasta y mortero:

**Tabla 8 – Ensayos en estado hidratado**

	Ensayo	Norma de Referencia	Edad (días)
Pasta	Pasta de Consistencia Normal	NBR 16606 (ABNT, 2018a)	Estado Fresco
	Inicio y fin de fraguado	NBR 16607 (ABNT, 2018b)	Estado Fresco
	Calorimetría Isotérmica	ASTM C1679 (ASTM, 2017)	Hasta 72 h
	Contenido de Aditivo Superplastificante	Kantro (KANTRO, 1980)	Estado Fresco
	Resistencia a compresión	Sin norma	3, 7, 14, 28, 91, 126
	Difratometría de Rayo X	-	3, 7, 28, 91, 126
	Mortero	Consistencia	NBR 13276 (ABNT, 2016)
Resistencia a compresión		NBR 7215 (2019)	3, 7, 14, 28, 91, 126

**Fuente:** El autor (2023).

### 3.5.1 Ensayos en Pasta

La figura 32 ilustra el proceso de fabricación de moldes de silicona para posibilitar moldar los cuerpos de prueba de pasta de 25 x 50 mm, tubos de acero galvanizados de 2,5 cm de diámetro fueron cortados en tamaños de 5,5 cm y rellenos de yeso y lijados para nivelar las superficies, seguidamente se pegaron al encofrado fabricado en madera con revestimiento antiadherente con pegamento para yeso y madera (Figura 32-a); una vez fijos se procedió al vertido de silicona líquida y espero el tiempo de curado (Figura 32-b) para luego desencofrar y tener listo el molde (Figuras 32-c y 32-d).

**Figura 32 – Fabricación de moldes de silicona para cuerpos de prueba 25 mm x 50 mm**



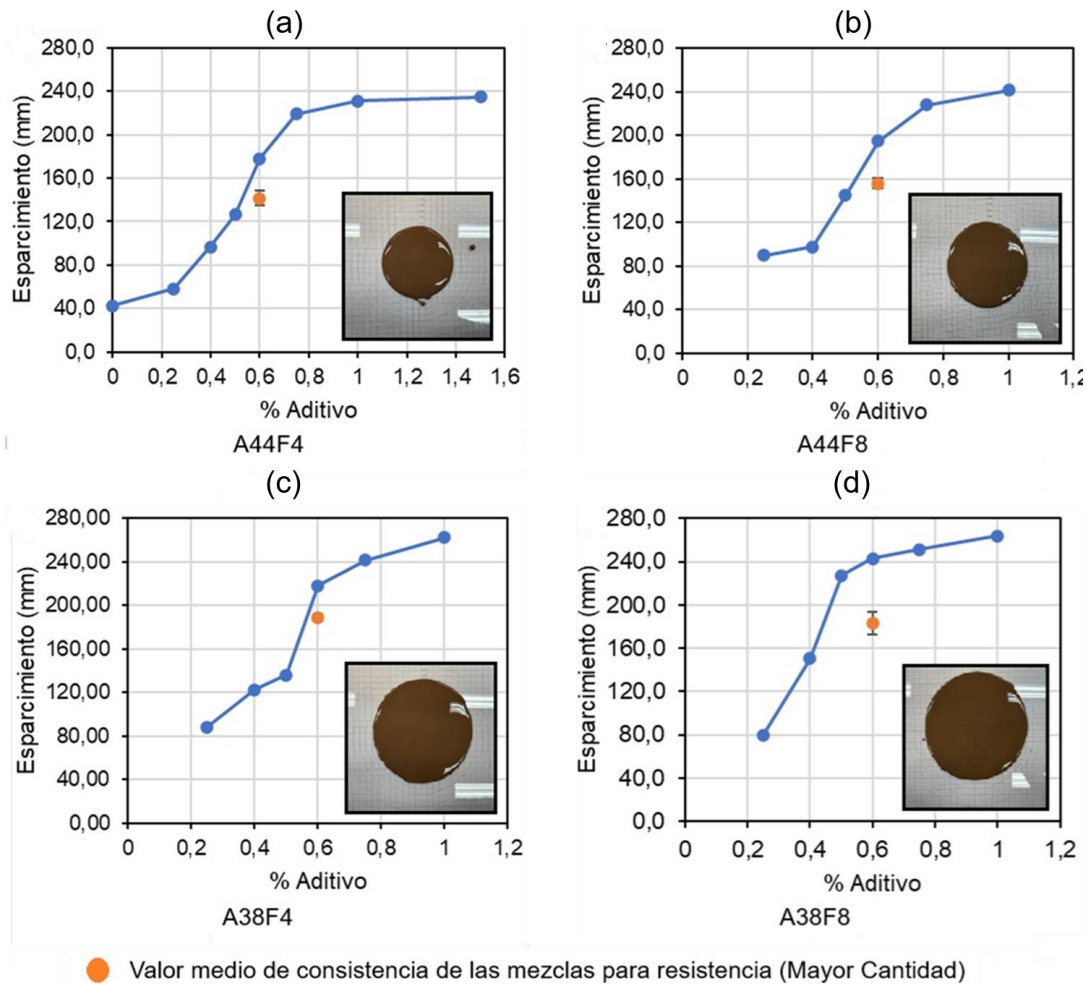
Fuente: El autor, 2023

### 3.5.1.1 Elaboración de las pastas

Para la elaboración de las pastas fue utilizada una relación agua / ligante de 0,48. El procedimiento de mezcla de las pastas consistió en una mezcla manual de cemento con agua deionizada manualmente por 1 minuto y luego utilizando el mezclador mecánico de marca Fisatom a velocidad de 1600 rpm (DURDZIŃSKI et al., 2017; SELLA NETTO, 2022). El aditivo Superplastificante empleado fue el MAXIFLUID H 3090x – Aditivo Reductor de Agua Tipo 2 – RA2 adicionado en el agua antes del material anhidro.

Para determinar el contenido del aditivo superplastificante se empleó el método del minicono de Kantro (KANTRO, 1980), con una relación agua/ligante de 0,48 y masa de cemento de 100 gr. La Figura 33 presenta las curvas de ensayo de esparcimiento de Kantro para porcentajes de aditivo en masa de cemento desde 0,25 % a 1 % para los cementos LC<sup>3</sup> fabricados con las arcillas A44f4 (Figura 33-a), A44f8 (Figura 33-b), A38f4 (Figura 33-c) y A38f8 (Figura 33-d), para el LC<sup>3</sup> – A44f4 el ensayo se realizó para porcentajes de aditivo de 0 a 1,5%. el porcentaje óptimo de aditivo de 0,6 % se encontró a partir de los puntos de inflexión de las curvas, se fijó este mismo porcentaje para los diferentes cementos, lo que permite eliminar la influencia del porcentaje de aditivo en variación de la resistencia. En los ensayos de resistencia la mezcla se realizó en potes mayores con 400 gr de cemento por lote, el aumento de cantidad supuso una mayor dificultad para el equipamiento a la hora de mezclar resultando en un esparcimiento menor en promedio de un 19,67 %.

Figura 33 – Curvas de ensayo de esparcimiento de Kantro para distintos LC<sup>3</sup> fabricados



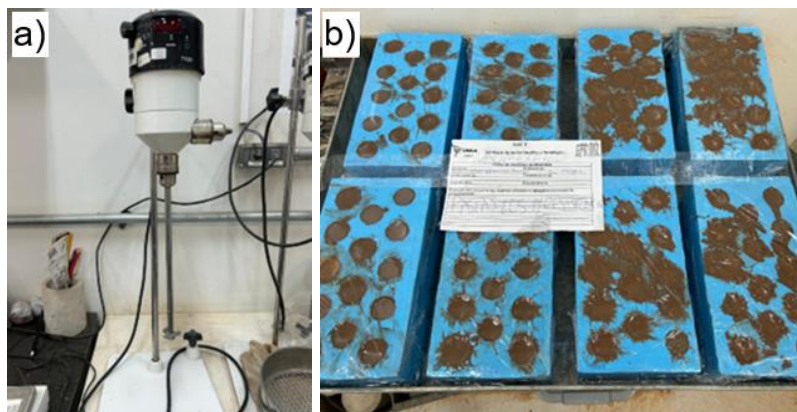
Fuente: El autor, 2024

### 3.5.1.1 Resistencia a Compresión

Las mezclas para los ensayos de resistencia se realizaron en tandas de dos cementos por día debido a la cantidad de moldes de silicona fabricados disponibles, siendo el primer día los cementos A38f4 y A44f8 y el segundo día A38f8 y A44f4. En cada día se realizaron en total 8 lotes, siendo 4 lotes de 7 cuerpos de prueba por cemento, totalizando 56 cuerpos de prueba cilíndricos (25 mm de diámetro x 50 mm de altura) para cada cemento, de manera a utilizar 8 por edad (3, 7, 14, 28, 63, 91 y 126 días). La figura 34 presenta el proceso de mezcla y producción de cuerpos de prueba en los moldes de silicona, la mezcla de pasta fue realizada siguiendo el procedimiento descrito en 3.5.1.1 y fue vertida en los moldes de silicona, se realizó una compactación leve golpeando con la palma de la mano las laterales de los moldes en los lados mayores en toda su extensión

aproximadamente 5 veces por cada lado. Se observó la necesidad de desarrollar un mejor método de compactación. Los cuerpos de prueba permanecieron en sus moldes por 24 h protegidos en la cara superior por medio de una película plástica de modo a prevenir la pérdida de agua para el ambiente, luego de desmoldarlos fueron sumergidos en cura húmeda (agua saturada con cal) y solo retirados en su correspondiente edad para su rectifica y posterior ensayo a compresión. La figura 48 ilustra el proceso de moldeo de los cuerpos de prueba.

**Figura 34 – Mezclador de pasta (a) y producción de cuerpos de prueba en moldes de silicona (b)**



Fuente: El autor, 2024

Los métodos estadísticos para validación y análisis comparativo de resultados fueron el método de Análisis de Varianza ANOVA y el método T Student.

### 3.5.1.1 Calorimetría Isotérmica y Tiempo de Fraguado

Los ensayos de calorimetría fueron realizados en laboratorio externo para los 4 cementos fabricados y el cemento de la industria. El ensayo fue realizado durante 72 horas en un Calorímetro Calmetrix I-Cal 2000, se empleó una relación a/c de 0,48 y una masa de cemento de 40 gr, la temperatura del calorímetro fue constante de 20°C. La norma de referencia para este ensayo es la ASTM C 1679 (ASTM, 2017)

La determinación de los tiempos de fraguado y la pasta de consistencia normal fueron realizados de acuerdo con la NBR 16607 (ABNT, 2018) y NBR 16606 (ABNT, 2018) respectivamente.

### 3.5.1.1 Hidratación del cemento - DRX

Para el estudio de la hidratación del cemento se utilizó la misma mezcla de pasta utilizada para el ensayo de resistencia de compresión de manera a poder correlacionar los resultados obtenidos en ambos estudios.

Las pastas fueron moldadas en moldes de silicona hexagonales de aproximadamente 1 cm de espesor y 2,5 cm en la diagonal; fueron mantenidas en cura húmeda con agua saturada en cal en igual característica que el ensayo de resistencia.

Al llegar a las edades de ensayo 3, 7, 28, 63, 91, 126 días se realizó el proceso de parada de hidratación con base en (DURDZIŃSKI et al., 2017; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011) sumergiendo las muestras en alcohol isopropílico con una altura de 8 veces la altura de la pasta por un mínimo de 7 días para la parada de hidratación. Posteriormente fueron sometidas a un desecador al vacío por 10 días hasta estabilizar la masa para evaporar el alcohol isopropílico (Figura 35).

**Figura 35 – Desecador al vacío acoplado con bomba de vacío (a) y muestras de pasta de cemento en el desecador (b)**



Fuente: El autor, 2024

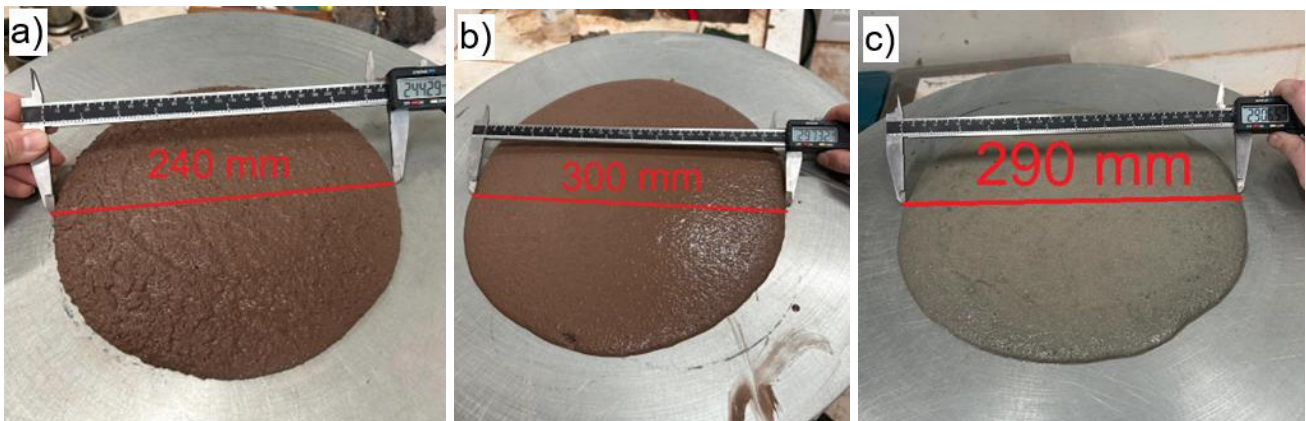
### 3.5.2 Ensayo en mortero

El mortero fue producido según la NBR 7215 (ABNT; 2019) con la proporción en masa de 1:3 de cemento: arena estandarizada y agua deionizada a temperatura ambiente en una relación de agua/cemento de 0,48.

La Figura 36 presenta el ensayo de consistencia realizado a partir de la ejecución del ensayo de consistencia de argamasa según la NBR 13276 (ABNT, 2016) para determinación del contenido de aditivo superplastificante. El porcentaje de aditivo se ajustó

para el cemento LC<sup>3</sup> – A44f4 alcanzando diámetros de 240 mm recomendados como mínimo para cementos del tipo puzolánico (ABRÃO, 2019), el porcentaje para alcanzar estos valores de consistencia fue de 1 % sobre masa de cemento, este mismo porcentaje fue empleado en los demás cementos. Los morteros de cementos con mismo grado de pureza (porcentaje de caolinita igual) tuvieron valores de consistencia similares, con valores de consistencia de 240 mm para los morteros fabricados con cementos LC<sup>3</sup> - A44f4 y LC<sup>3</sup>- A44f8 (Figura 36-a), 300 mm para morteros fabricados con cementos LC<sup>3</sup> - A38f4 y LC<sup>3</sup> - A38f8 (Figura 36-b) y 290 mm para morteros fabricados con el cemento CPC (Figura 36-c); la diferencia de las mayores aberturas en los cementos fabricados con las arcillas con menor porcentaje de caolinita está relacionada con la reactividad de las arcillas calcinadas en base al contenido de caolinita, donde el mayor contenido de caolinita genera una mayor cantidad de metacaolín tras la calcinación que posee elevada superficie específica y alta capacidad para absorber agua (rehidratarse).

**Figura 36 – Consistencia de los cementos LC<sup>3</sup> A44f4 y A44f8 (a), A38f4 y A38f8 (b) y CPC (c)**



Fuente: El autor, 2024

La mezcla de los materiales se realizó en un mezclador de mortero con capacidad de 5 litros siguiendo el procedimiento descrito en la NBR 7215. Debido a la cantidad de moldes disponibles, las mezclas para los ensayos de resistencia se realizaron en tandas de dos cementos por día debido a la cantidad de moldes de silicona fabricados disponibles, siendo el primer día los cementos A38f4 y A44f8 y el segundo día A38f8 y A44f4. La Figura 35 muestra el proceso de moldeo de cuerpos de prueba de mortero, la mezcla se realizó en lotes de 6 cuerpos de prueba cilíndricos (50 mm de diámetro x 100 mm de altura) para cada cemento, en total fueron moldados 70 cuerpos de prueba cilíndricos por día, siendo 35 cuerpos de prueba por cemento, de manera a utilizar 5 por

edad (3, 7, 14, 28, 63, 91 y 126 días). Una vez moldados fue cubierto la parte superior con placa de vidrio de manera a evitar la pérdida de agua al ambiente, fueron desmoldados luego de 24 horas y sometidos a cura sumergida en agua saturada con cal hasta el día del ensayo de compresión que fueron rectificados y luego ensayados.

**Figura 37 – Producción del mortero (a) y moldeo de cuerpos de prueba de mortero (b)**



Fuente: El autor, 2024

Los métodos estadísticos para validación y análisis comparativo de resultados fueron el método de Análisis de Varianza ANOVA y el método T Student.

## 4 RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados correspondientes a la caracterización de la materia prima y de los cementos, y ensayos en pastas y morteros en las distintas etapas de la investigación.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En la Tabla 9 se presentan los resultados de la caracterización química de las materias primas obtenida por FRX. La gipsita posee un 49,59 % de  $\text{SO}_3$  y 42,22 % de  $\text{CaO}$  con bajo contenido de otros óxidos lo que lo constituye como una buena fuente de sulfato de calcio para los cementos fabricados. El filler calizo tiene un alto contenido de  $\text{CaO}$  (54,6 %) y un bajo contenido de  $\text{MgO}$  (0,47%) lo que indica que su composición es predominantemente calcítica por lo que es apto para uso en cementos portland y  $\text{LC}^3$ .

**Tabla 9 – Caracterización química de la materia prima**

Óxidos Analizados (%)	Gipsita	Filler Calizo	Arcilla Calcinada		OPC
			A38	A44	
$\text{SiO}_2$	4,88	1,19	65,31	58,43	20,59
$\text{TiO}_2$	< LQ	< LQ	1,15	1,01	0,24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,81	0,41	20,25	23,41	4,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,59	0,24	7,63	12,46	5,13
$\text{MnO}$	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
$\text{MgO}$	0,49	0,47	0,63	0,84	2,55
$\text{CaO}$	42,22	54,60	0,18	0,16	62,06
$\text{Na}_2\text{O}$	0,17	< LQ	0,15	0,21	0,38
$\text{K}_2\text{O}$	0,12	< LQ	3,17	3,10	0,98
$\text{P}_2\text{O}_5$	< LQ	< LQ	0,12	0,17	0,14
$\text{SO}_3$	49,59	0,21	0,26	0,26	2,55
<b>Perdida al Fuego (LOI) %</b>	2,04	42,95	0,73	1,03	0,63
<b>Relación <math>\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2</math> arcillas</b>	-	-	0,31	0,40	-

**Fuente:** El autor (2023).

Mediante el FRX de las arcillas (Tabla 9) se constató que las arcillas calcinadas (A38 y A44) tienen ambas un alto contenido de óxido de silicio (65,31% y 58,43%) favorable para la puzolanicidad, el contenido de óxido de aluminio es típico en arcillas ricas en caolinita (20,25% y 23,41%), no obstante, la relación entre óxido de

aluminio y óxido de silicio es relativamente baja (0,31 y 0,40), esto es un indicativo de la baja pureza de las arcillas en caolinita, teniendo en cuenta que en arcillas caolinitas puras esta relación se aproxima a 1, bajo este criterio la arcilla A44 es más pura (0,40) que la arcilla A38 (0,31).

Los resultados de la caracterización química del cemento OPC fabricado (tabla 9), como pérdida al fuego (0,63 %), contenido de óxido de Magnesio (MgO – 2,55%) y Trióxido de Azufre (SO<sub>3</sub> – 2,55%) se encuentran dentro de los límites establecidos tanto por la norma paraguaya NP 17 044 80 (INTN, 2007) como por la norma brasileña NBR 16697 (ABNT, 2018a) para un cemento sin adiciones CP I.

La tabla 10 presenta los principales compuestos potenciales del cemento OPC obtenidos mediante la metodología propuesta en la norma ASTM C150 (ASTM, 2020) con las ecuaciones de Bogue ajustadas para el cálculo en cementos en el que la relación de óxido de aluminio y óxido férrico es mayor o igual a 0,64. El cemento tiene un porcentaje de C<sub>3</sub>S moderadamente alto (53,77 %) y un C<sub>2</sub>S moderado (18,47 %) lo que proporciona un equilibrio entre la resistencia temprana y a largo plazo. El contenido de C<sub>3</sub>A es reducido (2,2 %) lo que influye positivamente en la resistencia a sulfatos previniendo la formación de etringita secundaria.

**Tabla 10 –** Compuestos potenciales en cemento OPC

Compuesto	%
Silicato Tricálcico (Alita) - C <sub>3</sub> S	53,77
Silicato Bicálcico - (Belita) - C <sub>2</sub> S	18,47
Aluminato Tricálcico (Aluminato) - C <sub>3</sub> A	2,29
Ferroaluminato tetracálcico (Ferrita) -C <sub>4</sub> AF	15,60

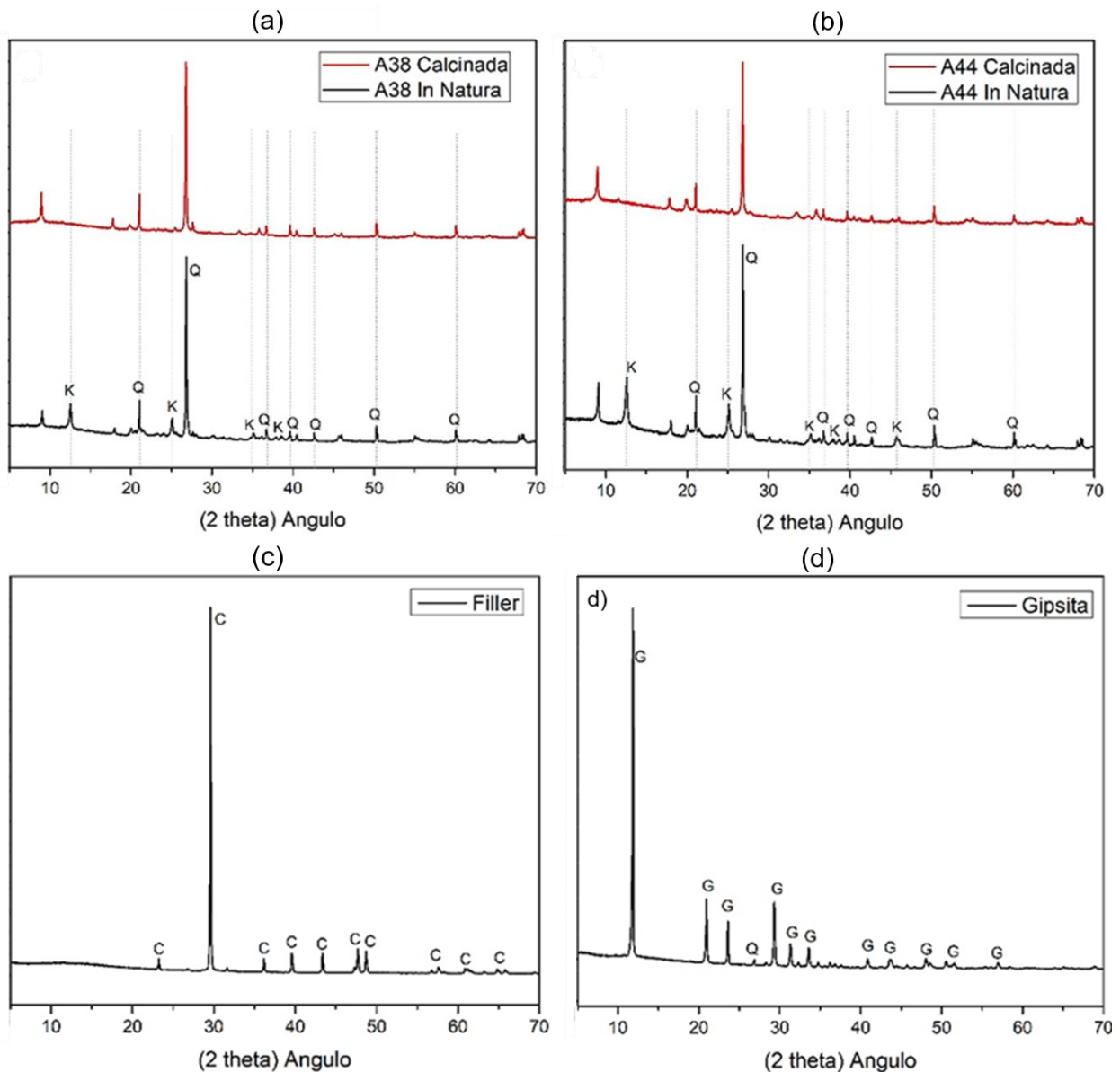
**Fuente:** El autor (2023).

Los resultados del ensayo de DRX en las materias primas están presentados en la Figura 38. En el difractograma de la arcilla in natura se observó la presencia de picos de caolinita (K) y cuarzo (Q) característicos de arcillas caolinitas y se verificó además que el proceso de calcinación fue eficiente tras constatar la eliminación de los picos correspondientes a la caolinita en la arcilla calcinada (Figuras 38-a y 38-b)

Se confirmó la composición calcítica del Filler (Figura 38-c) coincidente con los resultados de FRX, mediante la identificación de los picos de carbonato de calcio (C) y ausencia de picos de dolomita, siendo adecuada y deseable para su uso en producción de cementos LC<sup>3</sup> con relación al desarrollo de resistencia ((DHANDAPANI et al., 2018).

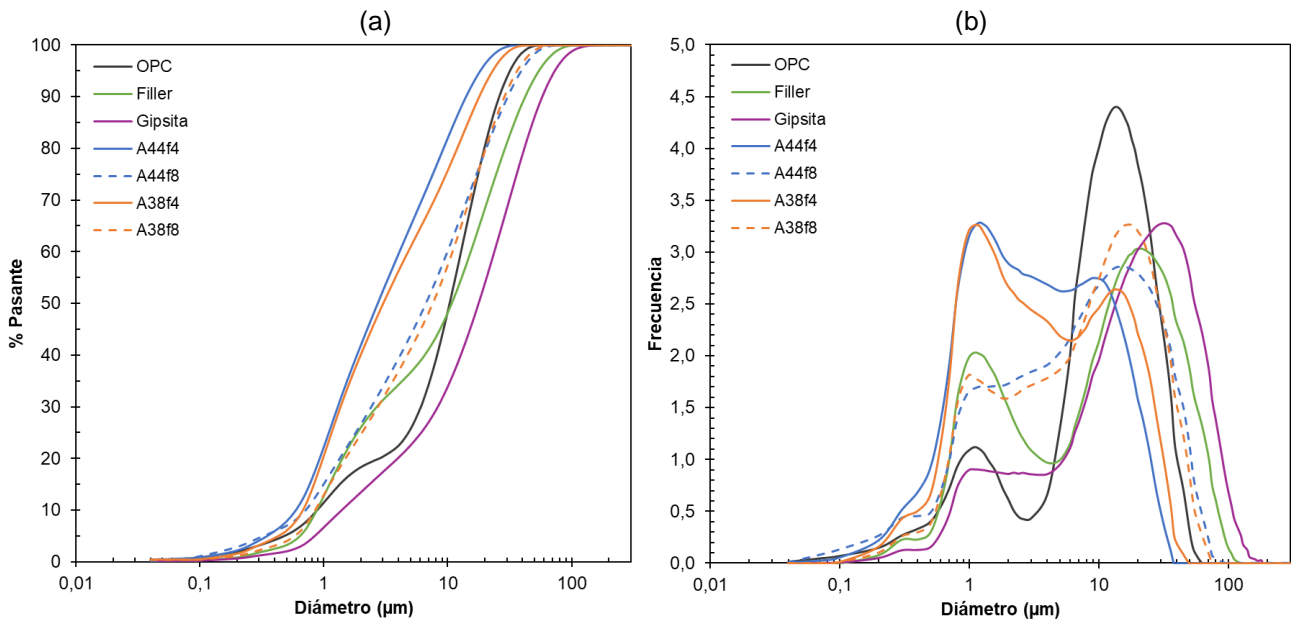
Se identificaron picos de gipsita (G) y de impureza de cuarzo (Q) coincidentes con la composición química por FRX (Figura 38-d), además se constató la ausencia de picos anhidrita en la gipsita, indicando una correcta molienda sin incremento de temperatura que pueda ocasionar la formación de anhidrita, es deseable el uso de Gipsita por sobre anhidrita en cementos LC<sup>3</sup> (AVET; SCRIVENER, 2018; HOU et al., 2021; SCRIVENER et al., 2018b).

**Figura 38 – Difractogramas de la materia prima procesada y homogeneizada**





**Figura 39 - Curvas de distribución granulométrica (a) y de frecuencia (b) de las materias primas procesadas**



Fuente: El autor, 2023

El comportamiento bimodal de las arcillas se relaciona con las impurezas como cuarzo, óxido de hierro y otras presentes en la misma, siendo que la caolinita de menor dureza (2-2.5 en la escala de Mohs) se concentra en la fracción más fina debido a su mayor moliendabilidad en comparación con el cuarzo de alta dureza (7 en la escala de Mohs) que permanece en la fracción gruesa de dicha distribución (SCRIVENER et al., 2018a).

Se observó mayor pico de frecuencia en el intervalo 0,8 – 2 µm para las arcillas más finas, mientras que para las arcillas con menor finura se observa en el intervalo 8-20 µm, resultantes del mayor tiempo de molienda. Hay una tendencia de estabilización en la frecuencia de la fracción gruesa relacionada con el cuarzo. Con base a los diámetros característicos y a las curvas de distribución granulométrica es posible afirmar que la arcilla más fina es la A44f4, seguida por la A38f4 cuya fracción gruesa es menos fina posiblemente por el mayor contenido de cuarzo u otras impurezas. Seguidas por las arcillas A44f8 y A38f8 en ese orden, con igual comportamiento en la fracción gruesa.

La caliza con 45 min de molienda posee mayor pico de frecuencia en el intervalo 10-30 µm, mientras que la gipsita con 3h30min posee un mayor pico en 20-50 µm, debido a la mayor resistencia a la molienda de la gipsita (HENAO-DUQUE et al., 2021).

En la distribución bimodal del OPC, se presentó un mayor pico de frecuencia en el intervalo 8-20 µm con comportamiento similar a la menor finura de arcilla y

caliza, pero con mayor fracción gruesa en comparación con la caliza y arcilla a pesar del mayor tiempo de molienda, esto se debe nuevamente, a la mayor dureza inherente del material, en este caso compuesto por 96% clinker, en comparación con la arcilla y caliza (HENA-O-DUQUE et al., 2021; SCRIVENER et al., 2018a) La dureza del Clinker es proveniente del proceso de manufactura, niveles de silica y alumina y las fases producidas en el piropcesamiento, Un mayor contenido de  $C_2S$  en el Clinker implica en una mayor dificultad para molinar debido a la mayor dureza de la fase belita (5-6 en la escala de Mohs) con relación a la fase alita (3,2-3,4 en la escala de Mohs) (BOHAN; KLINE, 2013; DE SOUZA et al., 2008; TOKYAY, 1999).

El análisis de la granulometría a laser no lleva en consideración la morfología de las partículas, por lo que no hay correlación directa con medidas de finura como la finura Blaine, debido al alto impacto que posee la morfología en la superficie específica, es decir, materiales cuyas características morfológicas sean diferentes, por más que su valor de D10, D50, D90 sean iguales, sus valores de área superficial serán diferentes. Particularmente, las arcillas calcinadas a pesar de su bajo tiempo de molienda poseen una alta superficie específica en comparación con los demás materiales debido a la morfología de sus partículas (Pedroso, 2022) El incremento de la finura y superficie específica posee impactos en las reacciones de hidratación, disminuyendo el tiempo de fraguado, y en la resistencia mediante la creación de puntos extra de nucleación, aspectos que serán analizados a continuación.

## 4.2 FABRICACION Y CARACTERIZACION DEL CEMENTO

La primera etapa para la fabricación de cementos  $LC^3$  fue el estudio de sulfatación que sirvió para definir el porcentaje de sulfato a ser empleado en el  $LC^3$ , una vez definido el porcentaje se procedió a la mezcla del cemento para la campaña experimental.

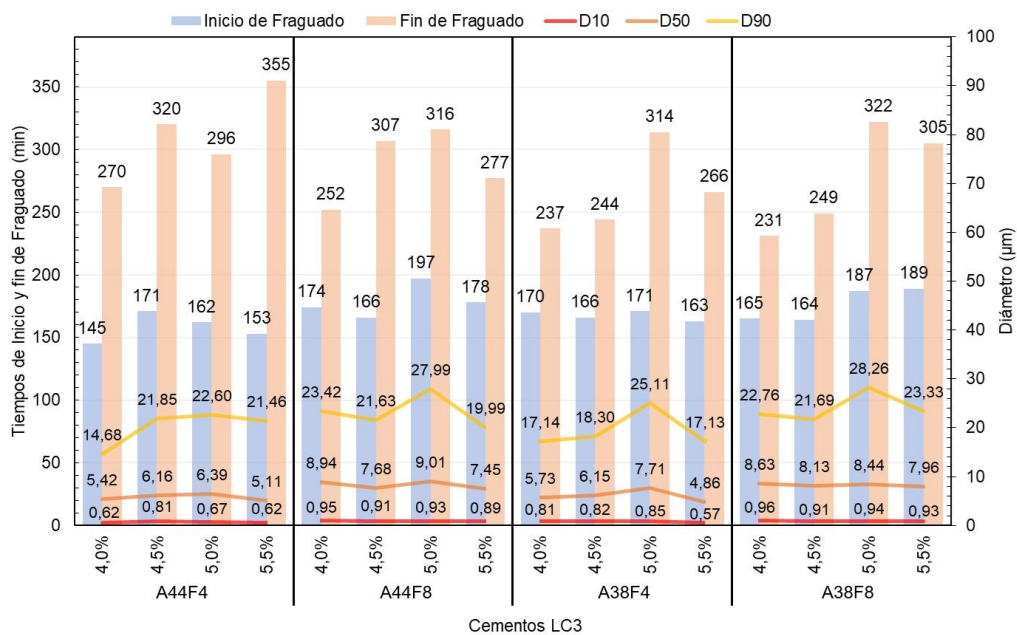
### 4.2.1 Estudio de Sulfatación

Como ya fue mencionado en 3.4 el estudio del porcentaje de sulfato óptimo en los cementos  $LC^3$  se realizó por medio de la determinación de los tiempos de inicio y fin de fraguado. Durante los ensayos se presentaron diferencias de nivelación del cuerpo

ensayado en comparación con el molde, sumado a una ligera inclinación del soporte del vicat automático, lo que dificultaba alcanzar el parámetro de 39,5 mm de distancia de la placa requerido para finalizar el ensayo por el aparato a pesar de llegar al fin del fraguado, por lo tanto, se consideró como tiempo de fin de fraguado aquel en el que fue alcanzada una distancia de la placa base igual o mayor a 39 mm.

En la Figura 40 se presentan los resultados del ensayo de tiempo de fraguado para los cementos producidos en el estudio de sulfatación, se observan los tiempos de inicio de fraguado y fin de fraguado en minutos, con los respectivos valores de D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> y D<sub>90</sub> en  $\mu\text{m}$  de los cementos como indicativo de la finura. Los tiempos de inicio y fin de fraguado van desde 145 a 197 min y 231 a 355 min respectivamente, todos se adecuan dentro de la norma paraguaya, que exige un mínimo de 45 min para el inicio de fraguado y un máximo de 10 horas para el fin de fraguado.

**Figura 40 – Tiempos de inicio y fin de fraguado de los cementos del estudio de sulfatación**



Fuente: El autor, 2024

Se realizó la comparación en grupos con mismo porcentaje de sulfato para evaluar el efecto de la finura y la caolinita, en cementos con 4 % de gipsita para A44 el incremento de finura de la arcilla y del cemento en 39% derivaron en tiempos de inicio de fraguado y fin de fraguado un 17 y 12% más rápidos respectivamente, para los cementos fabricados con arcilla A38 la diferencia relativa en inicio de fraguado y fin de fraguado no superan los 5 y 15 minutos respectivamente correspondientes a la exactitud del ensayo; en

cementos con finuras similares (A44f4 con A38f4 y A44f8 con A38f8) el mayor porcentaje de caolinita no siempre disminuyó los tiempos de inicio y fin de fraguado.

En los cementos fabricados con 4,5 % de gipsita para mismo porcentaje de caolinita la diferencia relativa en inicio de fraguado y fin de fraguado no superan los 5 y 15 minutos para diferentes finuras. En cementos con finuras similares (A44f4 con A38f4 y A44f8 con A38f8) los tiempos de fraguado disminuyeron inversamente al porcentaje de caolinita.

Para los cementos fabricados con 5 % de gipsita para los cementos fabricados con A44 el incremento de la finura en un 21% redujo los tiempos de inicio y fin de fraguado en un 18 y 6 % respectivamente; en los cementos fabricados con A38 para un incremento de la finura en 9% los tiempos de inicio y fin de fraguado se redujeron en 9 y 3% respectivamente. El incremento del porcentaje de caolinita no disminuyó los tiempos de fraguado.

Los cementos fabricados con 5,5% también presentaron reducción en los tiempos de fraguado al aumentar la finura, para los fabricados con A44 el incremento de la finura en un 32% derivó en un inicio de fraguado 14% más rápido, el tiempo de fin de fraguado se incrementó al aumentar la finura lo que corresponde a un comportamiento atípico; para los cementos fabricados con A38 el incremento de la finura en 29% redujo los tiempos de inicio y fin de fraguado en un 14 y 13% respectivamente. Nuevamente, al comparar con finuras similares se observó en la arcilla más gruesa (f8) una ligera reducción en los tiempos de fraguado pero que puede estar ocasionada también por la mayor finura del cemento con menor tiempo de fraguado (A48f8).

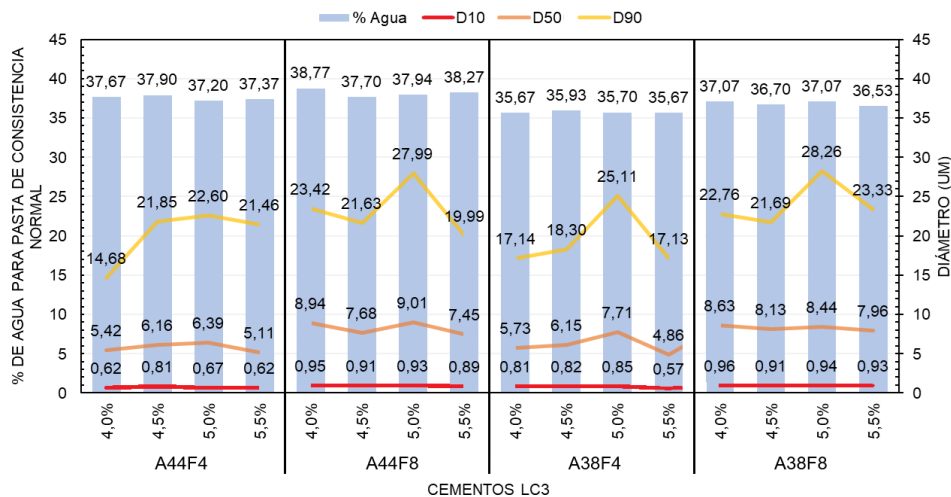
Se observó una mayor influencia de la finura de la arcilla y del cemento consecuentemente por sobre el porcentaje de caolinita de las arcillas, de tal manera que el inicio de fraguado y fin de fraguado se dio en su mayoría relativamente más temprano en los cementos de mayor finura por sobre aquellos fabricados con arcillas menos finas para un mismo porcentaje de gipsita, salvo algunas excepciones en las que la diferencia relativa no supera el valor de exactitud que tiene el ensayo. La influencia de la finura se ve con mayor intensidad en cementos con menor porcentaje de gipsita, indicando que el efecto de las finuras estudiadas tiende a disminuir con el aumento del contenido de gipsita, esto indicaría que los porcentajes de gipsita de 5 y 5,5% son más adecuados para las finuras estudiadas. Cementos con mayor porcentaje de caolinita no siempre presentan tiempos de fraguado más rápido, lo que sugiere que la combinación del efecto de la finura y el porcentaje de gipsita tienen un papel más relevante en los tiempos de fraguado.

Se observa también de manera general que al aumentar el contenido de gipsita en los cementos los tiempos de inicio y fin de fraguado tienden a aumentar en su mayoría.

Finalmente, el ensayo de inicio y fin de fraguado para dichos porcentajes no se mostró conclusivo para determinar la subsulfatación o hipersulfatación, al considerar los porcentajes y sus respectivos tiempos de fraguado con relación a la norma, todos los cementos se consideran adecuadamente sulfatados. Una opción más adecuada para verificar de forma más precisa la sulfatación sería mediante calorimetría isotérmica con la correcta identificación y separación de los picos de silicato y aluminato conforme citan algunos autores (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019b; CANBEK et al., 2023).

La Figura 41 presenta los resultados obtenidos en el ensayo de pasta de consistencia normal, se observan los porcentajes de agua para alcanzar la pasta de consistencia normal, con los respectivos valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{90}$  en  $\mu\text{m}$  de los cementos como indicativo de la finura. Los porcentajes de agua van de 37,2 a 37,9% para los cementos A44f4, 37,7 a 38,77% para A44f8, 35,67 a 35,93% para A38f4 y 36,53 a 37,07% para A38f8. Al comparar cementos con el mismo porcentaje de gipsita, para finuras similares y porcentajes de caolinita diferente, aquellos fabricados con mayor caolinita en su composición (A44) demandan más agua que los fabricados con menor porcentaje de caolinita (A38). Cuando el contenido de caolinita es el mismo entre ambos cementos, una mayor finura disminuye ligeramente la demanda de agua para alcanzar la consistencia normal que podría deberse a un mayor empaquetamiento de partículas o reducción de la floculación que aumentan la trabajabilidad sin requerir tanta agua adicional.

**Figura 41 – Porcentaje de agua para pasta de consistencia normal con granulometría**



Fuente: El autor, 2024

Conforme a los resultados obtenidos, se observó que el parámetro de mayor importancia en la demanda de agua para alcanzar la pasta de consistencia normal es el porcentaje de caolinita de la arcilla, con una variación media de 4,12 % de mayor demanda de agua para las arcillas de mayor porcentaje de caolinita considerando la misma finura. Por otra parte, la variación relacionada con la finura de la arcilla para un mismo porcentaje de caolinita fue del orden 2,32 % siendo los cementos fabricados con las arcillas menos finas los que demandaron más agua en general.

En resumen, los factores que prevalecen para el tiempo de inicio y fin de fraguado son la finura y el porcentaje de gipsita, para la demanda de agua el factor que prevalece es el porcentaje de caolinita en la arcilla.

Se optó por utilizar los porcentajes de 50 % de Clinker, 30 % de arcilla, 15 % de filler y 5 % de yeso para la fabricación del cemento para estudios en matrices, atendiendo a que los tiempos de inicio y fin de fraguado de los cementos fabricados con dicha proporción son adecuados y con mayores tiempos de fraguado en general; esta proporción coincide con la proporción mediana de materias primas empleadas en la producción de cementos LC3 de diversos estudios entre 2014 y 2020 (SELLA NETTO, 2022)

#### 4.2.2 Fabricación del cemento para la campaña experimental

Una vez definido la proporción para los cementos de la campaña experimental se fabricaron los cementos conforme 3.4; los resultados de la caracterización química y física se encuentran expuestos en 4.2.2.1, los resultados del tiempo de fraguado y demanda de agua están indicados en 4.2.2.2 y los resultados del análisis de calorimetría están presentados en 4.2.2.3.

##### 4.2.2.1 Análisis en Estado Anhidro

En la Tabla 12 se presentan los resultados de la caracterización química de los cementos fabricados y el cemento patrón CPC obtenida por FRX. La composición del cemento portland compuesto (CPC) se aproxima más a la del OPC fabricado debido a la menor sustitución de Clinker relativa que los LC<sup>3</sup> fabricados, todos los cementos se encuadran dentro de la categoría de cemento compuesto de la norma paraguaya NP 17 0444 80 (INTN, 2007) que permite adición de puzolana y filler calizo en diferentes proporciones. Se observa que el cemento CPC posee mayor cantidad de Óxido de silicio

(SiO<sub>2</sub>), Óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en comparación con el OPC debido a la adición de puzolana natural, no obstante, estos valores son menores que en los LC<sup>3</sup> fabricados debido posiblemente a diferencias en la composición entre la puzolana (posiblemente rica en sílice y más baja en alumina) y las arcillas (bastante más ricas en alumina) y a la mayor sustitución de clinker por arcilla calcinada (30%) en el LC<sup>3</sup>.

**Tabla 12** – Composición química de los cementos LC<sup>3</sup> y cemento compuesto de referencia

Óxidos Analizados (%)	CPC	LC <sup>3</sup> Fabricados			
		A44f4	A44f8	A38f4	A38f8
SiO <sub>2</sub>	23,86	28,33	27,82	30,44	30,43
TiO <sub>2</sub>	0,31	0,43	0,43	0,46	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	9,47	9,27	8,30	8,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,94	6,47	6,50	4,98	5,14
MnO	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
MgO	2,34	1,67	1,65	1,59	1,61
CaO	59,08	41,52	41,96	41,68	42,01
Na <sub>2</sub> O	0,42	0,26	0,27	0,33	0,26
K <sub>2</sub> O	1,02	1,46	1,46	1,47	1,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,14	0,14	0,12	0,12
SO <sub>3</sub>	1,81	2,54	2,47	2,66	2,51
<b>Perdida al Fuego (LOI) %</b>	<b>3,03</b>	<b>7,43</b>	<b>7,39</b>	<b>7,26</b>	<b>7,15</b>

**Fuente:** El autor (2023).

Se puede observar que no hay diferencias significativas de composición entre los cementos fabricados con la misma arcilla para sus diferentes granulometrías, haciendo que sea factible evaluar la influencia de la finura de la arcilla en la resistencia.

A pesar de que el LC<sup>3</sup> fabricado excede el porcentaje máximo de sustitución permitida por la norma de 65%, cumple con las especificaciones químicas de Trióxido de Azufre, Magnesia y aunque la norma Paraguaya no establece un porcentaje máximo de pérdida por calcinación, el valor presentado se adecua a los valores de pérdida al fuego establecido en la norma brasileña NBR 16697 (ABNT, 2018) para los cementos de clase CP II Z (P.F < 8,5 %) que permiten adición de material puzolánico y carbonatico en conjunto en su composición.

La caracterización física de los cementos se presenta en la tabla 13, los valores de D10, D50 y D90 fueron obtenidos por granulometría y la masa específica por picnometría a gas helio, se observa que todos los cementos fabricados son más finos que el cemento portland compuesto de referencia. Además, los valores de diámetros D<sub>90</sub>, que corresponde al 90% que pasa determinado diámetro, en los cementos LC<sup>3</sup> es menor a 29

$\mu\text{m}$  y en el cemento portland compuesto de referencia es menor a  $40 \mu\text{m}$ , por lo que se puede afirmar que todos los cementos cumplen con el requisito de residuo sobre tamiz N° 200 ( $75 \mu\text{m}$ ) menor a 15 %,

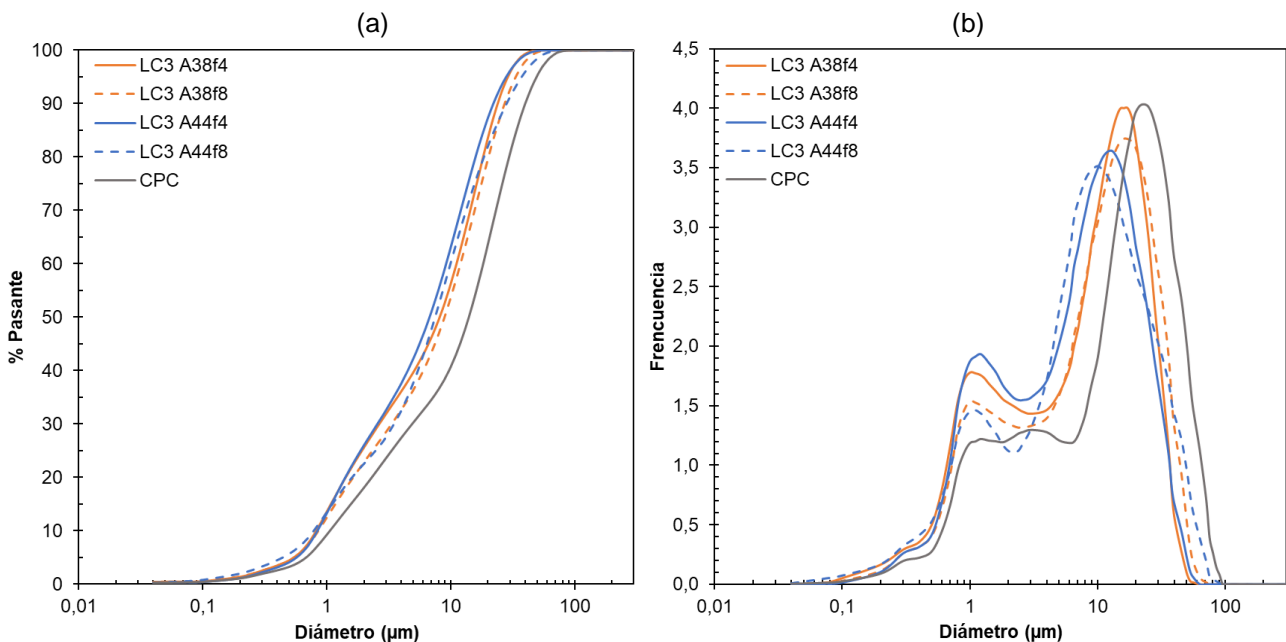
**Tabla 13** – Caracterización física de los cementos LC<sup>3</sup> y cemento compuesto de referencia

Cementos	D10	D50	D90	Densidad	
	$\mu\text{m}$			(g/cm <sup>3</sup> )	
LC3	A44f4	0,840	6,749	22,101	3,044
	A44f8	0,779	7,477	28,291	2,984
	A38f4	0,830	7,704	23,276	2,961
	A38f8	0,859	8,936	27,362	2,969
CP Referencia	1,065	14,014	39,927	3,118	

Fuente: El autor (2023).

Las curvas granulométricas están representadas en la Figura 42. Los cementos fabricados poseen curvas de distribución granulométricas más uniformes distribuida y con menores discontinuidades en comparación con la materia prima, la molienda de diferente granulometría para cada materia prima propicia el llenado de las discontinuidades entre sí, sin embargo, aún mantienen una distribución bimodal con dos picos de frecuencia de diferente intensidad (frecuencia) separados (Figura 42-b).

**Figura 42** - Curvas de distribución granulométrica de los cementos fabricados y cemento de referencia



Fuente: El autor, 2023

Como las demás materias primas empleadas en la fabricación poseen la misma finura para todos los cementos, la diferencia de la finura en los cementos se debe casi exclusivamente a la diferencia de la finura de la arcilla calcinada resultante del proceso de molienda, esto se ve reflejado en la intensidad de los picos de frecuencia e intervalo de ocurrencia de los picos.

En la distribución de frecuencia se observa el pico correspondiente a la fracción fina en el intervalo  $0,8 - 2 \mu\text{m}$  para todos los LC<sup>3</sup> producidos, con un mayor pico de la fracción fina en los cementos LC<sup>3</sup> A44f4 y LC<sup>3</sup> A38f4 en comparación con LC<sup>3</sup> A44f8 y LC<sup>3</sup> A38f8, que se relaciona con la mayor finura de la materia prima arcilla calcinada.

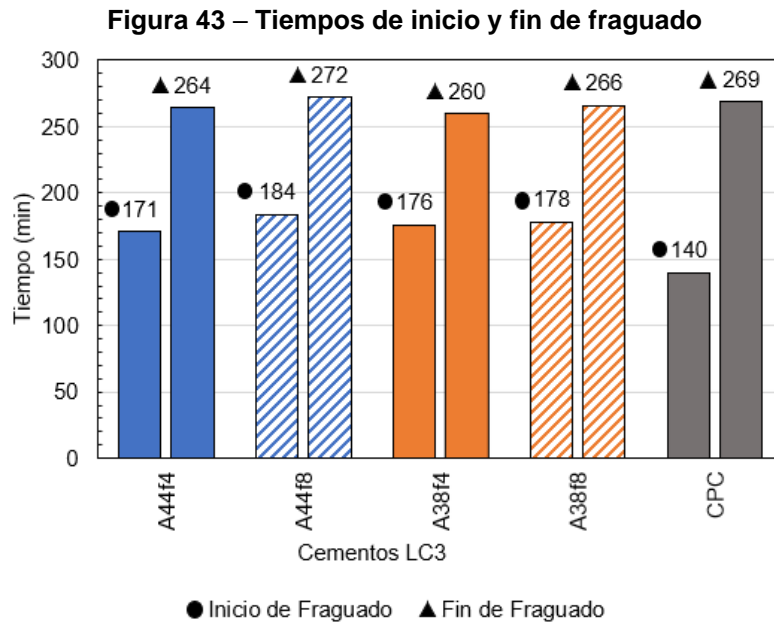
En la fracción gruesa los picos de los LC<sup>3</sup> A44 se encuentran dislocados a la izquierda ( $8 - 20 \mu\text{m}$ ) con relación a los picos de los LC<sup>3</sup> A38 ( $10 - 30 \mu\text{m}$ ), esta diferencia se corresponde con el comportamiento de la arcilla de mayor porcentaje de caolinita observado en la Figura 39-b para ambas finuras, donde la fracción gruesa también se encuentra dislocada a la izquierda, debido a la mayor facilidad de molienda como fue mencionado previamente.

#### *4.2.2.2 Tiempo de fraguado y Pasta de consistencia normal*

En los cementos para el estudio en matrices se realizaron ensayos para determinar los tiempos de inicio y fin de fraguado de acuerdo con NBR 16607 (ABNT, 2018), el porcentaje de agua para pasta de consistencia normal fue determinado de acuerdo con la NBR 16606 (ABNT, 2018).

En la figura 43 se presentan los resultados del ensayo de tiempo de fraguado en minutos para los cementos fabricados y el cemento CPC de referencia de la industria. Los tiempos de inicio y fin de fraguado para los cementos LC<sup>3</sup> van de 171 a 184 min y 264 a 272 min respectivamente, el cemento CPC tiene un inicio de fraguado más rápido (140 min) pero un tiempo de fin de fraguado similar (269 min). Todos los cementos analizados cumplen con los requisitos de tiempo de inicio y fin de fraguado establecidos en la norma paraguaya ( $I.F > 45 \text{ min}$  y  $F.F < 10 \text{ h}$ ). La diferencia entre los tiempos de inicio y fin de fraguado varió entre 95 y 107 minutos para los LC<sup>3</sup> producidos y fue de 129 min para el cemento de referencia. A pesar de la poca diferencia, se observó una reducción en los tiempos de inicio y fin de fraguado en los cementos LC<sup>3</sup> más finos, resultante de la mayor finura y área superficial que aumenta la reactividad y disminuye el tiempo de fraguado

((EHIKHUENMEN et al., 2019; HU; GE; WANG, 2014; MARDANI-AGHABAGLOU et al., 2017; N. H. MTARFI; Z. RAIS; M. TALEB, 2017).



Fuente: El autor, 2024

El mayor tiempo de inicio de fraguado de los LC<sup>3</sup> en comparación con el cemento de referencia puede deberse al efecto combinado del mayor porcentaje de sustitución de Clinker aumentando la relación a/c efectiva con el uso de la arcilla calcinada como MCS que lleva a un aumento de los tiempos de fraguado (EZ-ZAKI et al., 2021; MWITI; KARANJA; MUTHENGIA, 2018; SCRIVENER et al., 2019) Adicionalmente el mayor porcentaje de yeso puede influenciar en el aumento de los tiempos de fraguado. El incremento del área superficial de la arcilla calcinada asociada a una mayor finura disminuye la trabajabilidad y aumenta la exigencia de agua en los cementos LC<sup>3</sup> en comparación con cementos sin adición de arcilla calcinada (LI et al., 2021; SCRIVENER et al., 2018a; SPOSITO et al., 2022; ZUNINO; SCRIVENER, 2021).

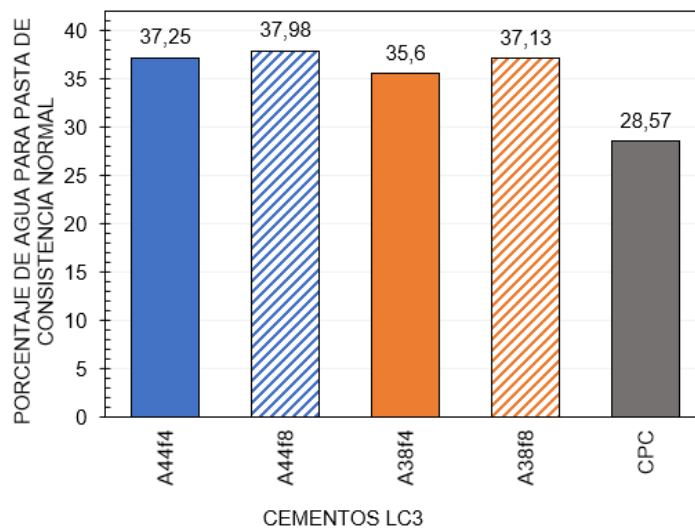
Con respecto al tiempo de fraguado y la finura de la arcilla, los cementos de mayor finura (LC<sup>3</sup> - A44f4 y LC<sup>3</sup> - A38f4) presentan tiempos de inicio y fin de fraguado relativamente más cortos que los cementos de menor finura (LC<sup>3</sup> - A44f8 y LC<sup>3</sup> - A38f8) lo que sugiere que la arcilla más fina acelera los tiempos de fraguado posiblemente debido a la mayor reactividad ocasionada por el incremento de la finura y área superficial de la arcilla calcinada. Análogamente, no se observaron diferencias en los tiempos de fraguado significativas con relación al porcentaje de caolinita, indicando que el impacto de la caolinita

en el tiempo de fraguado es menor al de la finura del cemento.

En la figura 44 se presentan los resultados de pasta de consistencia normal para los cementos fabricados y el cemento de referencia CPC. Se observó que todos los cementos LC3 producidos poseen una mayor demanda de agua para alcanzar la consistencia normal en comparación con el cemento de referencia (CPC), esto se debe a la mayor finura de estos cementos, consecuencia de la mayor finura de las materias primas, en especial de las arcillas, como demostrado en distintos estudios (MALACARNE, 2021; SHARMA et al., 2021; SPOSITO et al., 2022)

Se observa que los cementos fabricados con arcilla con mayor porcentaje de caolinita (LC<sup>3</sup> - A44f4 y LC<sup>3</sup> - A44f8) requirieron más agua (37,25 y 37,98%) para alcanzar la pasta de consistencia normal en comparación con el porcentaje de agua requerido (35,6 y 37,13%) por los cementos con menor porcentaje de caolinita (LC<sup>3</sup> - A38f4 y LC<sup>3</sup> - A38f8).

**Figura 44 – Porcentaje de agua para pasta de consistencia normal**



Fuente: El autor, 2024

Los resultados de porcentaje de agua obtenidos en el cemento para la campaña experimental son próximos a los obtenidos en el estudio de sulfatación, se verificó nuevamente que los cementos fabricados con arcillas más puras (con mayor porcentaje de caolinita) demandan más agua, y también una ligera reducción en el porcentaje de agua requerido para alcanzar la consistencia normal en los cementos más finos.

#### 4.2.2.3 Calorimetría Isotérmica

Los ensayos de calorimetría fueron realizados en laboratorio externo. La comparación se realizó por gramo de cemento y por gramo de clinker, atendiendo que el cemento CPC posee un mayor porcentaje de clinker en su composición. El ensayo fue realizado durante 72 horas.

La Figura 45 muestra las curvas de flujo de calor (Figura 45-a) y curvas de calor acumulado (Figura 45-b) normalizado por gramo de cemento. En los cementos LC<sup>3</sup> observan dos picos principales en las curvas de flujo de calor, el primer pico (P1) corresponde al pico de los silicatos que está relacionado con la disolución del C<sub>3</sub>S y precipitación de C-S-H mientras que el segundo pico corresponde al pico de los aluminatos asociado con el C<sub>3</sub>A y la precipitación de etringita, hasta las 72 horas no se observa la presencia del tercer pico relacionado con la formación de fases carboaluminatos.

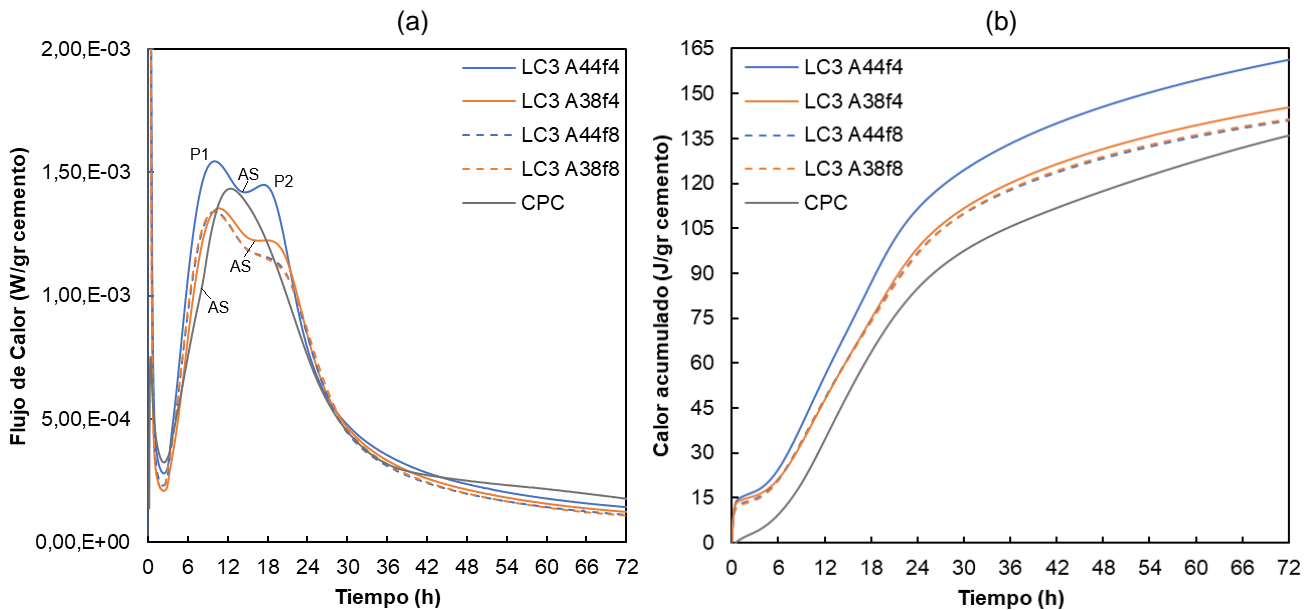
El cemento LC<sup>3</sup> - A44f4 muestra picos más pronunciados lo que indica una mayor reactividad inicial propiciada por la mayor finura. En la normalización por gramo de cemento se observa que en intensidad de picos le sigue el cemento de referencia CPC, no obstante, este presenta dos picos superpuestos con un comportamiento similar a la de un cemento hiposulfatado con el pico de silicatos suprimido por el pico de los aluminatos, producto de la subsulfatación que suprime la reacción del C<sub>3</sub>S (ZAJAC et al., 2018), Los picos en la curva de flujo de calor del cemento LC<sup>3</sup> - A44f4 son más pronunciados que en el cemento LC<sup>3</sup> - A38f4, la mayor finura relativa resulta en una mayor reactividad relativa. Los cementos LC<sup>3</sup> - A44f8 y A38f8 presentan curvas de flujo de calor prácticamente iguales y de menor intensidad con relación a los demás cementos lo que indica la baja influencia del porcentaje de caolinita en la reactividad inicial siendo más relevante la finura de la arcilla calcinada. La mayor intensidad en los picos de aluminatos en los cementos LC<sup>3</sup> - A44f4 y A38f4 no está relacionada al porcentaje de caolinita y si a la mayor finura en comparación con los LC<sup>3</sup> - A38f8 y A44f8.

El agotamiento de sulfatos (AS) de los cementos LC<sup>3</sup> es relativamente cercano ocurriendo antes en los cementos de mayor finura reforzando el papel de la finura de la arcilla calcinada en la sulfatación, demandando mayor contenido de sulfatos debido a su elevada área superficial.

Se observa también que todos los cementos LC<sup>3</sup> presentan mayor calor de hidratación que el cemento de referencia que podría relacionarse con la menor finura del cemento de referencia y/o una menor reactividad de la puzolana natural en edades iniciales

en comparación con la arcilla calinada. Además, se observa que los cementos fabricados con la arcilla calcinada más fina (f4) liberaron mayor calor de hidratación en comparación con los cementos fabricados con la arcilla calcinada más gruesa (f8), la mayor finura incrementa la reactividad ocasionando una hidratación más rápida y consecuentemente una liberación de calor más intensa.

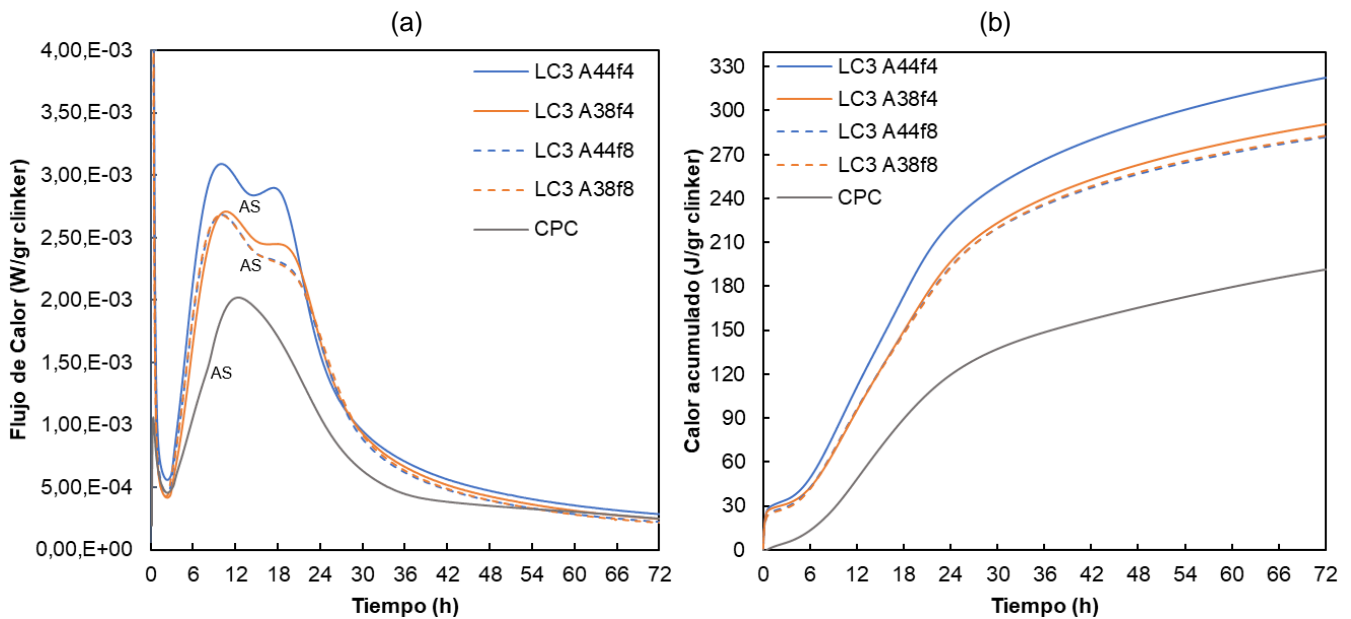
**Figura 45 – Curvas de flujo de calor (a) y calor acumulado (b) por gramo de cemento anhidro**



Fuente: El autor, 2024

La Figura 46 muestra las curvas de flujo de calor (Figura 46-a) y calor acumulado (Figura 46-b) normalizadas por gramo de Clinker. Para el cálculo por gramo de clinker se consideró el 50 % de la masa de cemento para el LC<sup>3</sup> y el 69 % de la masa de cemento para el cemento compuesto de referencia, atendiendo al porcentaje de sustitución usual y considerando un 5 % de yeso. Los picos de silicato (P1) y pico de aluminato (P2) al igual que el agotamiento de sulfatos (AS) observados en los cementos LC<sup>3</sup> están indicados en la figura y mantienen el comportamiento observado en la normalización por gramo de cemento. El flujo de calor del cemento CPC por gramo de Clinker es el menor de todos lo que indica mayor reactividad de los cementos LC<sup>3</sup> debido a la influencia de la finura de la arcilla calcinada y consecuentemente del cemento.

Figura 46 – Curvas de flujo de calor (a) y calor acumulado (b) por gramo de clinker



Fuente: El autor, 2024

En la Tabla 14 se encuentran los principales parámetros obtenidos a partir del ensayo de calorimetría isotérmica. Se observa que el LC<sup>3</sup> – A44f4 presentó calor acumulado de 161,29 J/gr de cemento, aproximadamente 14 % superior al LC<sup>3</sup> – A44f8 con 141,01 J/gr; el LC<sup>3</sup> - A38f4 y A38f8 presentaron un calor acumulado de 145,38 y 141,44 J/gr de cemento respectivamente, la diferencia para estos cementos fue de apenas 3 % coincidentes con la menor diferencia de finura relativa observada en los ensayos de granulometría que indicaron que el cemento A38f4 es relativamente más fino pero esta diferencia es mínima, es importante resaltar que los valores de calor acumulado y la ocurrencia de los picos de silicato, bien como las curvas de hidratación y calor acumulado son bastante similares para los cementos LC<sup>3</sup>- A38f8 y A44f8, y estos a su vez son menores comparando con los de menor finura, similar a la sulfatación, donde la finura posee mayor influencia en la sulfatación que el porcentaje de caolinita (ZUNINO, 2020)

Los cementos LC<sup>3</sup> más gruesos liberaron un menor calor en el proceso de hidratación en comparación con los cementos más finos, debido a la tasa de hidratación más lenta relacionada con una menor área superficial (HU; GE; WANG, 2014), naturalmente los cementos más finos hidratan más rápidos resultando en mayor tasa de liberación de calor inicial (BENTZ et al., 1999; METHA; MONTEIRO, 2006).

**Tabla 14** – Parámetros calculados del ensayo de calorimetría isotérmica

Cemento	Tiempo de ocurrencia del pico de silicatos (P1)	Normalización por gramo de cemento		Normalización por gramo de clinker	
		Calor acumulado (J/g)	Pico de silicatos (W/g)	Calor acumulado (J/g)	Pico de silicatos (W/g)
LC3 - A44f4	10,04	161,29	1,5455E-03	322,57	3,0910E-03
LC3 - A44f8	9,67	141,01	1,3392E-03	282,02	2,6784E-03
LC3 - A38f4	10,6	145,38	1,3549E-03	290,75	2,7097E-03
LC3 - A38f8	9,77	141,44	1,3396E-03	282,88	2,6793E-03
CPC	7,82	135,99	9,9950E-04	191,53	1,4077E-03

Fuente: El autor (2023).

Tanto en la normalización por cemento anhidro como en la normalización por gramo de Clinker se observó mayor calor de hidratación para los cementos LC<sup>3</sup> en comparación con el cemento CPC, a pesar de que este último posee más Clinker en su composición. Esto se debe al aumento de la reactividad que proporciona la arcilla por la mayor superficie específica que mejora la hidratación, y produce un incremento del pico de silicatos (AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2019; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015; ZUNINO, 2020) también, el efecto filler acelera la hidratación de las fases de Clinker y la acción sinérgica de la arcilla y la caliza permite la disponibilidad de alúmina adicional para la formación de fases carboaluminatos adicional aunque este último comportamiento no fue observado en el tiempo de ensayo (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

Los tiempos de ocurrencia de los picos y el tiempo de depleción de sulfatos (diferencia entre pico de aluminatos y silicatos) se encuentran indicados en la Tabla 15. Todos los cementos LC<sup>3</sup> fabricados indican un comportamiento de cemento correctamente sulfatados, puesto que el pico de los aluminatos (P2) sucede luego del pico de los silicatos (P1) (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019a; ZUNINO, 2020). Las diferencias en los valores de calor de hidratación se relacionan con la reactividad incrementada por la finura y no con una incorrecta sulfatación en alguno de los cementos.

Los tiempos de depleción de sulfatos o agotamiento de sulfatos (AS) son inferiores en los cementos más finos, en todos los cementos hay margen de mejora en relación de la sulfatación adicionando gipsita extra, para lograr la mayor distancia entre los picos con una aparición del pico de aluminato más próximo de las 24 horas relacionado con la máxima resistencia en 1 día y mayor calor acumulado en 24 hs (CANBEK et al., 2023), el porcentaje de gipsita adicionado se mostró más adecuado para los cementos menos

finos en particular el LC3 A38f8.

**Tabla 15** – Localización de los picos y tiempo de depleción de sulfatos

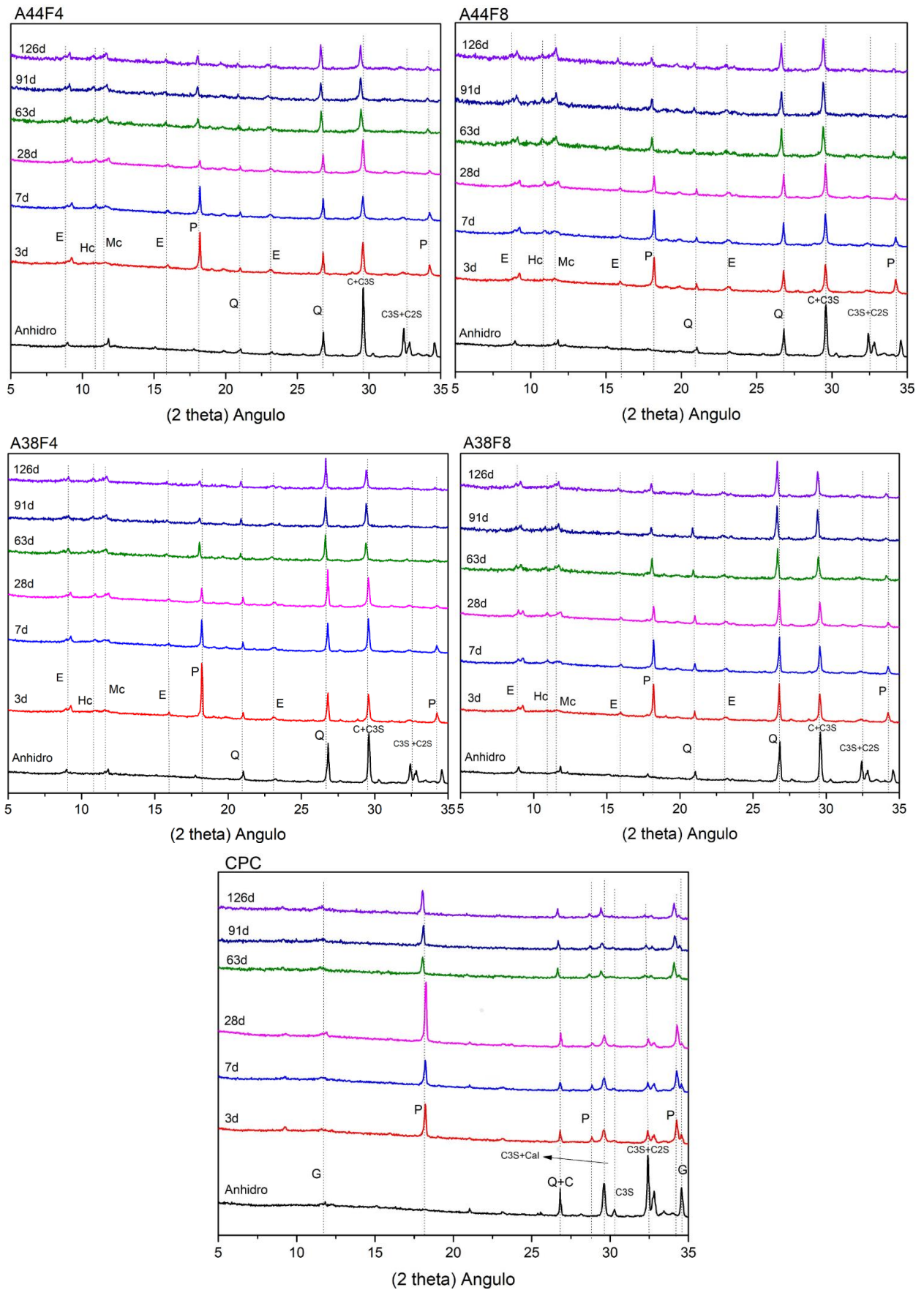
Cemento	Ocurrencia de los Picos			
	P1 (h)	AS (h)	P2 (h)	P2 - P1 (h)
LC3 - A44f4	10,04	14,95	18,33	8,30
LC3 - A44f8	9,67	16,19	20,10	10,43
LC3 - A38f4	10,6	15,85	19,37	8,77
LC3 - A38f8	9,77	16,40	20,65	10,88
CPC	7,82	8,37	12,52	4,70

**Fuente:** El autor (2023).

#### 4.2.2.4 Hidratación del Cemento – Difractometría de Rayos X

Los resultados de los ensayos de Difractometría de Rayos X con la identificación de los picos correspondientes a las fases se encuentran presentados en la Figura 47, se realizó el ensayo para los cementos anhidro y las edades de 3, 7, 28, 63, 91 y 126 días, el análisis de los picos se realizó mediante el software Xpert HighScore Plus versión 3.0 con base en (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Las principales fases que pueden ser identificadas durante la hidratación del cemento, en particular el LC<sup>3</sup>, son Etringita (E), Hemicarboaluminatos (Hc), Monocarboaluminatos (Mc), Hidróxido de Calcio / Portlandita (P), fases Afm, Stralangita (S) y Monosulfato (Ms) (ANTONI, 2013; DURDZIŃSKI et al., 2017; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; ZUNINO, 2020), La caracterización de los productos de hidratación C-S-H y C-A-S-H es desafiante debido a la naturaleza amorfa o mal cristalina de estos compuestos por lo que es necesario complementar el análisis con otras técnicas como por ejemplo análisis térmico o microscopía electrónica (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). Siendo recomendado el uso de Resonancia magnética nuclear en Silicio 29 (<sup>29</sup>Si NMR) para determinación de las alteraciones en las bandas de estos productos de hidratación siendo posible identificar cambios en el grado de polimerización de los silicatos, obtener informaciones sobre la interacción entre silicatos y aluminatos y sustitución de silicio por aluminio relevante para caracterizar el C-A-S-H (CONG; KIRKPATRICK, 1996; NEVES JUNIOR, 2014; PARDAL et al., 2012)

Figura 47 – Identificación de fases mediante DRX



Fuente: El autor, 2024

A los 3 días de hidratación las dos fases de hidratación detectadas en todos los cementos son portlandita y etringita, crucial en las primeras etapas de hidratación por su contribución a la resistencia inicial; la etringita no varió con relación al porcentaje de caolinita de las arcillas, lo cual era esperado, ya que está relacionada con el contenido de sulfato inicial, el cual es constante en los cementos fabricados (AVET; SCRIVENER, 2018). Los picos asociados a hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos se aprecian ligeramente en los cementos LC<sup>3</sup>. La presencia de la caliza previene la formación de monosulfoaluminatos, dando lugar a la formación de fases carbonato más estables que las fases sulfato (CARDINAUD et al., 2021)

Los picos de hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos se observan con mayor facilidad a los 7 días en cementos LC<sup>3</sup>, llevando a una mayor estabilización de la etringita (ZHANG et al., 2020) Diferente de los cementos LC<sup>3</sup>, donde la disponibilidad adicional de alumina incrementa la formación de hemicarboaluminatos adicional (KRISHNAN, 2019; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; ZUNINO, 2020) en el cemento CPC se observa mayor formación de monocarbonatos, principal fase en mezclas con alto contenido de caliza (KUNTHER; DAI; SKIBSTED, 2016) coincidente con los análisis de FRX de este cemento que indica bajo porcentaje de óxido de aluminio.

Con el desarrollo de la hidratación, se observa un incremento en los picos de monocarboaluminato por sobre los picos de hemicarboaluminato, indicando la transformación de Hemicarboaluminato en Monocarboaluminato, este último corresponde a una fase más estable que contribuye con la durabilidad del material (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). Se observó un incremento de los picos de carboaluminatos para los cementos con arcillas con mayor porcentaje de caolinita en su composición, en cementos que contienen arcillas calcinadas con porcentaje de caolinita menor a 65 %, la formación de hidratos de carboaluminatos incrementa con el porcentaje de caolinita, gracias a la alumina adicional (AVET; SCRIVENER, 2018)

A partir de un análisis visual se puede observar que el pico del hidróxido de calcio fue más pronunciado en los cementos más finos, indicando una mayor reactividad a partir del incremento de la finura de la arcilla, que conlleva a una mayor resistencia (DUMANI; MAPIRAVANA, 2020; FERREIRO et al., 2019; PEDROSO DIAS, 2022; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015). Se observa una reducción de la Portlandita formada hasta los 28 días, debido a las reacciones puzolánicas propiciadas por la adición de la arcilla calcinada (NGUYEN; KHAN; CASTEL, 2018; TIRONI et al., 2014) y la reacción sinérgica que se produce tras la adición de caliza y arcilla en la mezcla que en conjunto con el

hidróxido de calcio disponible forma más carboaluminatos (ANTONI et al., 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; KRISHNAN; BISHNOI, 2020; SHARMA et al., 2021).

A partir de los 63 días se observa una estabilización en las intensidades de las fases cristalinas con relación a los 28 días. Las fases principales etringita y monocarboaluminato se mantienen estables, indicando reducción en la intensidad de las reacciones de hidratación e incremento de resistencia del cemento.

#### 4.3 ESTUDIO DE RESISTENCIA

El estudio de resistencia se realizó en dos matrices: pasta y mortero en cuerpos de prueba cilíndricos conforme Figura 48, y los resultados obtenidos se encuentran detallados a continuación:

**Figura 48 – Cuerpos de prueba cilíndricos de LC<sup>3</sup> (a) y CPC (b)**

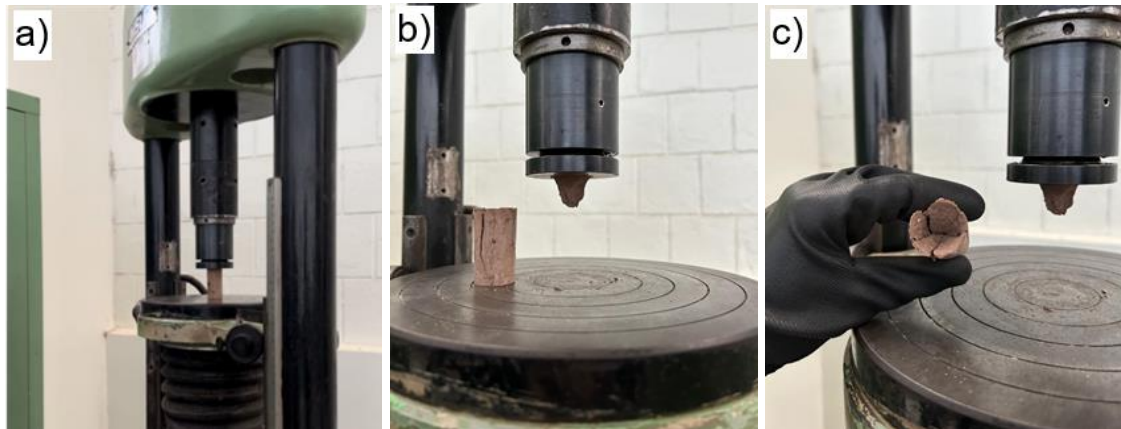


Fuente: El autor, 2024

##### 4.3.1 Estudio de resistencia en pastas

El ensayo de los cuerpos de prueba se realizó en la Itaipu Binacional, los cuerpos de prueba fueron ensayados en las edades definidas. La Figura 49 muestra el procedimiento de ensayo, el equipamiento empleado fue una prensa para hormigón sin adaptadores adicionales (Figura 49-a).

**Figura 49 – Ensayo de Resistencia en cuerpos de prueba de pasta**



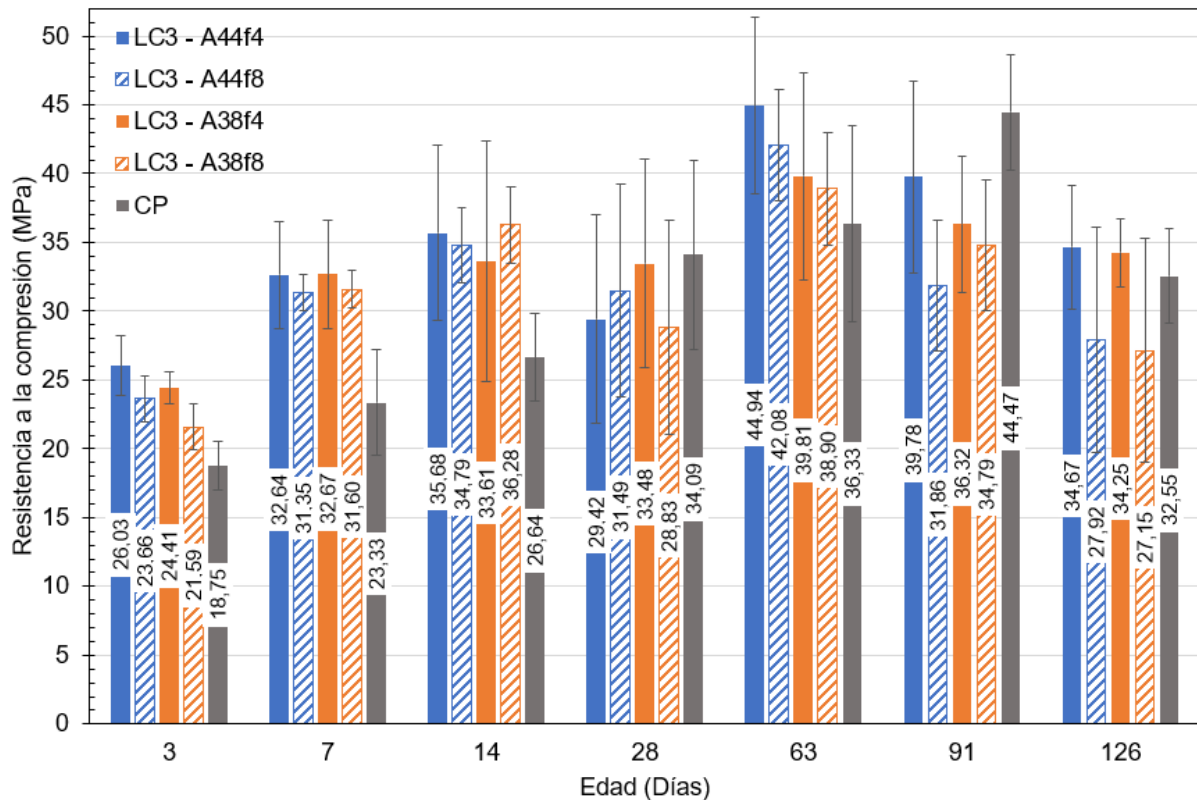
Fuente: El autor, 2024

Los resultados del ensayo de resistencia a compresión a los 3, 7, 14, 28, 63, 91 y 126 días están representados en la Figura 50, los valores atípicos fueron determinados mediante prueba de Grubbs y prueba Q de Dixon y fueron descartados para los gráficos de resistencia y los análisis estadísticos. Se observa que, todos los cementos LC<sup>3</sup> presentaron un incremento de resistencia elevado en edades iniciales, alcanzando a los 3 días resistencias superiores a 21 MPa y superando la marca de 31 MPa a los 7 días, con incrementos de resistencia entre 25 y 46 % con respecto a los 3 días. A los 28 días del LC<sup>3</sup> y 14 días del CPC (misma fecha de ensayo) se observa un comportamiento anormal de los resultados, además de la caída en los valores de resistencia, el desvío estándar para cada muestra en esta fecha es muy elevado, del orden de 6,88 a 8,26 MPa, como los valores de ensayo en 63 y 91 días son superiores, es posible que el factor que ocasionó la pérdida de resistencia y alta variabilidad en el ensayo sea externo, como cambio de operador o cambios en las condiciones de ensayo.

Se observa una ligera disminución en los valores medios de resistencia a partir de los 91 días, algunos autores ya observaron previamente este fenómeno (ANTONI, 2013; PEDROSO DIAS, 2022), La formación de compuestos menos densos en edades más avanzadas como la transformación de etringita en monosulfato podría ocasionar disminución de la resistencia a compresión, mediante cambios de volumen y microfisuras (RUBERT et al., 2018; XIAN; LOGAN; SHAO, 2022); también la formación de etringita tardía que puede ocasionar expansión y propagación de fisuras pudiendo ocasionar pérdida de resistencia (YU et al., 2023); no obstante, no se observan indicios de dicho comportamiento en las pastas fabricadas, con base en el análisis de hidratación a partir de DRX presentado en 4.2.2.4 por lo que la disminución en los valores de resistencia no corresponde a una

caída de resistencia en el cemento producto de defectos en la hidratación.

**Figura 50 – Gráfico de Resistencia a Compresión en Pasta**



Fuente: El autor, 2024

Para todos los cementos estudiados y todas las edades de ensayo la desviación estándar es muy elevado, y la resistencia considerablemente menor a lo esperado, hubo bastante dificultad en realizar la correcta rectificación de los cuerpos de prueba puesto que la rectificadora utilizada no estaba preparada tal fin y los discos se encontraban bastante desgastados, esto pudo haber influenciado en la distribución de esfuerzos al realizar la compresión resultando en una mayor variación en general de los valores de resistencia. Los cuerpos de prueba presentaron en su mayoría rotura en forma de cono y corte y rotura columnar y cono (Figura 49-b y 49-c) similar a los tipos de ruptura B y D presentados y considerados aceptables en la NBR 5739 (2018) con relación a la distribución de esfuerzos, con la salvedad que esta norma corresponde a ensayo en cuerpos de prueba cilíndricos en hormigón.

Es también posible que esta variación en la resistencia se deba a otros factores relacionado a la rectificación de cuerpos de prueba del tamaño reducido, el disco podría estar ocasionando microfisuras que afectan negativamente la distribución de la

tensión interna de los cuerpos de prueba pudiendo interferir en la resistencia a compresión, para verificar la influencia de la rectifica en la resistencia del material sería interesante emplear cuerpos de prueba cúbicos que no requieran rectificar sus caras que serán sometidas a compresión o emplear métodos de capeamiento en los caras que serán sometidas a ensayo en vez de rectificar.

#### 4.3.1.1 Análisis Estadístico Pasta (ANOVA y T Student)

Se realizó el análisis de varianza para determinar la relación estadística entre los diferentes valores de resistencia obtenidos para las distintas edades y cementos. La tabla 16 presenta los resultados del análisis de varianza ANOVA para los valores de resistencia de cementos por edad. Se observó que, en las edades iniciales hasta la edad de 63 días, los resultados no presentan diferencias significativas desde un punto de vista estadístico, es decir, con base a sus medias y varianzas son resultados prácticamente iguales. Finalmente, en los días 91 y 126 la prueba de varianza demostró que los resultados de los cementos fabricados en esa fecha son diferentes para cada cemento desde un punto de vista estadístico. Esto quiere decir que a pesar de que los valores medidos difieren entre si, desde un punto de vista estadístico son valores iguales, esto sucede debido al elevado desvío padrón de los valores medidos, por lo que se concluye que el ensayo en cuerpos de prueba de 25 x 50mm de pasta no presenta resultados confiables y no es posible determinar a partir de este ensayo la influencia del porcentaje de la finura y el porcentaje de caolinita.

**Tabla 16 – Análisis de Varianza**

<b>Análisis de Varianza - 5% significancia</b>			
<b>Edad</b>	<b>F</b>	<b>valor - p</b>	<b>Resultado Estadístico</b>
<b>3 días</b>	1,81	0,168	No se encontró diferencias
<b>7 días</b>	0,89	0,459	No se encontró diferencias
<b>14 días</b>	0,32	0,809	No se encontró diferencias
<b>28 días</b>	0,59	0,628	No se encontró diferencias
<b>63 días</b>	1,91	0,151	No se encontró diferencias
<b>91 días</b>	3,39	0,032	Diferentes
<b>126 días</b>	5,03	0,007	Diferentes

**Fuente:** El autor (2023).

De igual manera se realizó el analisis T de Student en los cementos LC<sup>3</sup>-A38f4 y A44f8, de manera a poder comparar los resultados de resistencia de estos cementos estadísticamente para definir si el aumento de finura logró compensar el bajo

porcentaje de caolinita en LC<sup>3</sup> - A38f4. Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk por edad de ensayo, donde se confirmó que los datos de resistencia en cada edad siguen una distribución normal. El resultado del análisis T de Student se encuentra resumido en la tabla 17. Los valores de resistencia de los cementos LC<sup>3</sup> – A38f4 y LC<sup>3</sup> – A44f8 son estadísticamente iguales en las edades 3, 7, 14, 28 y 63 días; para los 91 y 126 días la prueba T indicó que los valores difieren estadísticamente, no obstante, el valor medido de resistencia del LC<sup>3</sup> – A38f4 es superior al del LC<sup>3</sup> – A44f8 en ambas edades, lo que indicaría que la mayor finura en el cemento logró compensar el menor porcentaje de caolinita de manera a alcanzar valores de resistencia igual o superior.

**Tabla 17 – Análisis T de Student A38f4 vs. A44f8**

<b>Análisis T de Student – 5 % de significancia</b>				<b>Valor A38f4 Medido</b>
<b>Edad</b>	<b>t - statistic</b>	<b>valor - p</b>	<b>Resultado Estadístico</b>	
<b>3 días</b>	-0,142	0,889	Igual	Mayor
<b>7 días</b>	-0,835	0,418	Igual	Mayor
<b>14 días</b>	0,361	0,724	Igual	Menor
<b>28 días</b>	-0,5	0,625	Igual	Mayor
<b>63 días</b>	0,801	0,437	Igual	Menor
<b>91 días</b>	-2,232	0,042	Diferentes	Mayor
<b>126 días</b>	-4,548	0,0004	Diferentes	Mayor

**Fuente:** El autor (2024).

#### 4.3.2 Estudio de resistencia en mortero

Los cuerpos de prueba de mortero se moldearon y ensayaron siguiendo los procedimientos y porcentajes descritos en la NBR 7215 (ABNT, 2019), los cuerpos de prueba fueron ensayados en la Itaipu Binacional, los cuerpos de prueba fueron ensayados en las edades definidas, fue empleada prensa utilizada para los cuerpos de prueba de pasta, para este ensayo fue acoplado un dispositivo rilen (Figura 51), utilizado en prensas de hormigón como adaptador para ensayos de compresión axial en cuerpos de mortero con 5x10 cm.

**Figura 51 –Maquina de ensayo de hormigón acoplado con dispositivo rilen para mortero**



Fuente: El autor, 2024

Se realizó la prueba de Grubbs y la prueba Q de Dixon para cada edad y cemento de manera a determinar valores atípicos, fue encontrado un único outlier a los 126 días del cemento LC<sup>3</sup> – A44f4 el cual fue descartado para los demás análisis. Algunos otros valores no fueron identificados como valores atípicos por los métodos estadísticos, no obstante, fueron descartados teniendo como base el inciso 3.6.3 de la NBR 7215 por superar el desvío relativo máximo de 6 %.

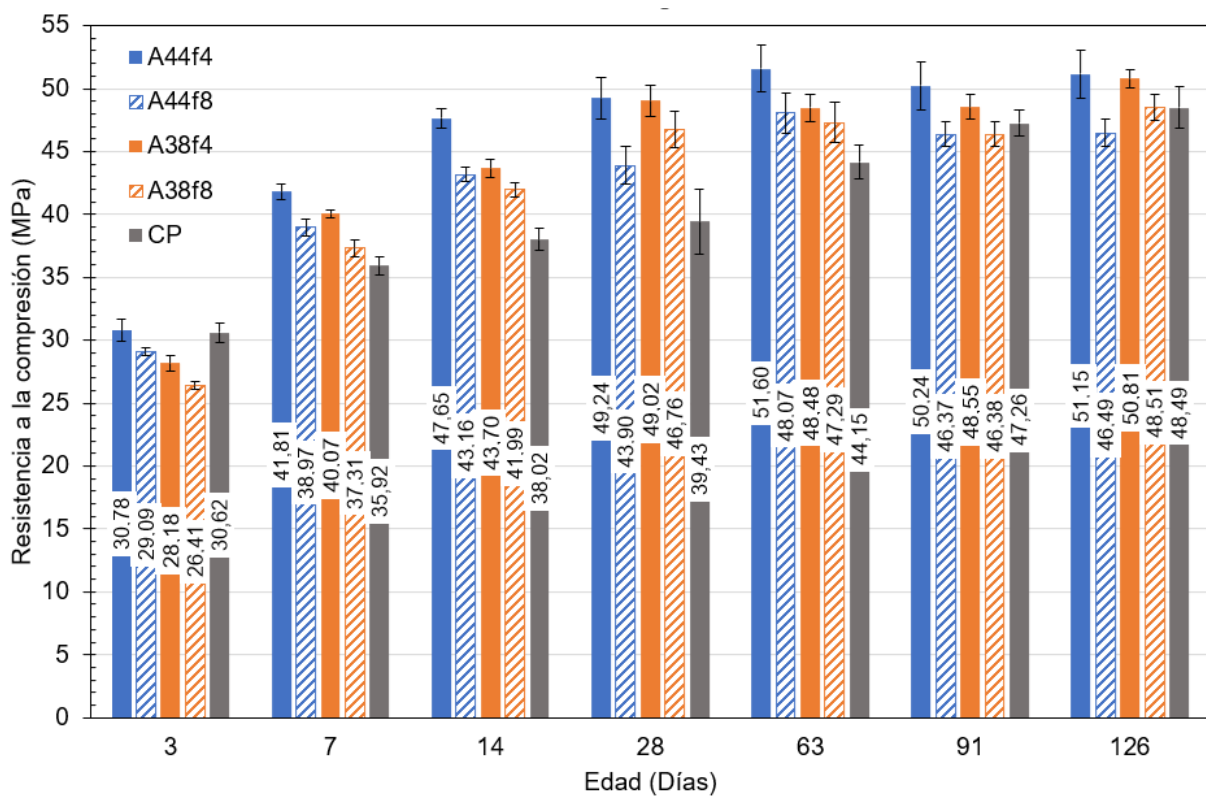
La figura 52 presenta los resultados del ensayo de resistencia a compresión a los 3, 7, 14, 28, 63, 91 y 126 días. Los cementos LC<sup>3</sup> en general demostraron un rápido incremento de resistencia en los primeros días, con valores cercanos e incluso superiores a 30 MPa, con incrementos de resistencia entre 33 a 42 % de 3 a 7 días, y cercanos al 10 % en las edades subsecuentes hasta la edad de 28 días luego de la cual el incremento se estabiliza. Todos los cementos LC<sup>3</sup> fabricados superaron los 40 MPa a los 28 días, que permiten que sean categorizados como cementos de categoría CPC – 40 de acuerdo con la norma paraguaya. El cemento de referencia alcanzó 39,43 MPa a los 28 días.

El valor máximo de resistencia fue alcanzado por el cemento LC<sup>3</sup> – A44f4 a los 63 días con 51,60 MPa, a pesar de observarse una ligera reducción en la media de los valores medidos de resistencia en las siguientes edades con valores medios de 50,24 y 51,15 MPa en los 91 y 126 días respectivamente, estos valores no suponen una diferencia desde un punto de vista estadístico, más bien lo que sucede es una estabilización en la resistencia (comparación realizada en pares 63 vs 91 y 91 vs 126 días).

El incremento de resistencia para un mismo porcentaje de caolinita gracias a la mayor finura fue de 12 % para el LC<sup>3</sup> - A44f4 en relación al LC<sup>3</sup> - A44f8 y de 5 % para

el LC<sup>3</sup> - A38f4 en relación al LC<sup>3</sup> – A38f8 a los 28 días, esto puede explicarse debido a que la finura del LC<sup>3</sup> – A38f4 se acerca más a los cementos LC<sup>3</sup> - A44f8 y LC<sup>3</sup> - A38f8 en su distribución granulométrica, coincidente con los resultados apuntados por diversos autores de que la distribución granulométrica y mayor finura de la arcilla calcinada incrementa la resistencia a compresión en hasta 30 % dependiendo del incremento de la finura de los cementos (DUMANI; MAPIRAVANA, 2020; FERREIRO et al., 2019; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; PEDROSO DIAS, 2022; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

Figura 52 – Gráfico de Resistencia a Compresión en Mortero



Fuente: El autor, 2024

A diferencia del ensayo de pasta, en el ensayo de mortero no se observaron reducciones significativas en los valores medidos de resistencia en edades avanzadas, si se observó, una estabilización en la resistencia a partir de los 28 días, en cementos LC<sup>3</sup> se observa una microestructura refinada y densa en tempranas edades debido a la reacción rápida de la arcilla calcinada, sin embargo este mismo factor resulta en la reducción de la hidratación del Clinker en edades avanzadas, ocasionando una estabilización de la resistencia a partir de los 28 días (DURDZIŃSKI et al., 2017; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). Debido a la presencia de arcilla calcinada y su impacto en la hidratación de las fases belita y alita, la mayor fracción de incremento de resistencia a los 28 días se

desarrollan en edades iniciales (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

#### 4.3.2.1 Análisis Estadístico Mortero (ANOVA y T Student)

El análisis de varianza ANOVA se realizó de manera a determinar la relación estadística entre los diferentes valores de resistencia obtenidos para los diferentes cementos fabricados en todas las edades.

La Tabla 18 presenta los resultados del análisis de varianza, los valores de resistencia de cada cemento difieren entre si estadísticamente en todas las edades. La diferencia de los resultados obtenido para el ensayo de mortero con relación al ensayo de pasta recae en los menores desvíos estándares para cada edad, que se traduce en datos más confiables y menor sobreposición de la distribución de datos entre sí, resultando en medias estadísticamente diferentes.

**Tabla 18 – Análisis de Varianza**

<b>Análisis de Varianza - 5 % Significancia</b>			
<b>Edad</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>Resultado Estadístico</b>
<b>3 días</b>	44,39	< 0,0001	Diferentes
<b>7 días</b>	27,03	< 0,0001	Diferentes
<b>14 días</b>	21,74	< 0,0001	Diferentes
<b>28 días</b>	7,04	0,0031	Diferentes
<b>63 días</b>	4,44	0,0189	Diferentes
<b>91 días</b>	7,69	0,0021	Diferentes
<b>126 días</b>	4,86	0,0147	Diferentes

**Fuente:** El autor (2023).

El análisis T de Student se realizó para comparar los resultados del par de cementos LC<sup>3</sup> - A38f4 y LC<sup>3</sup> - A44f8 objetos de estudio para evaluar la influencia que tiene la mayor finura asociada a una molienda más elaborada en la resistencia para compensar la menor pureza. El análisis T de Student requiere que los datos sigan una distribución normal. Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk en todas las edades de ensayo donde se confirmó que los datos medidos de resistencia a compresión de mortero siguen una distribución normal.

Los resultados del análisis T de Student están resumidos en la Tabla 19. La prueba T indicó que los valores medios de resistencia de los morteros fabricados con cementos LC<sup>3</sup> - A38f4 y LC<sup>3</sup> - A44f8 son iguales estadísticamente en las edades de 7, 14, 63 y 91 días; difiriendo entre sí en las edades de 3, 28 y 126 días. No obstante, los valores

medidos de resistencia para el mortero producido con el cemento LC<sup>3</sup> - A38f4 son mayores en media en todas sus edades en comparación con el mortero producido con el cemento LC<sup>3</sup> - A44f8, con base a estas prerrogativas es posible afirmar que la mayor finura del cemento LC<sup>3</sup> - A38f4, producto del incremento de la finura de la materia prima arcilla calcinada (A38f4) a causa de una mayor molienda, logró compensar el menor porcentaje de caolinita de la arcilla (38%) en comparación con el cemento producido con la arcilla A44f8 de mayor porcentaje de caolinita (44%) y menor finura, logrando equiparar, e incluso superar la resistencia del cemento fabricado con arcilla de mayor porcentaje de caolinita pero menor finura (LC<sup>3</sup> – A44f8).

**Tabla 19** – Análisis T de Student A38f4 vs. A44f8

Análisis T de Student alfa=0,05				Valor A38f4 Medido
Edad	t - statistic	valor - p	Resultado Estadístico	
3 días	2,592	0,032	Diferentes	Menor
7 días	-1,846	0,102	Igual	Mayor
14 días	-0,56	0,591	Igual	Mayor
28 días	-2,913	0,019	Diferentes	Mayor
63 días	-0,572	0,583	Igual	Mayor
91 días	-2,258	0,054	Igual	Mayor
126 días	-2,689	0,028	Diferentes	Mayor

**Fuente:** El autor (2024).

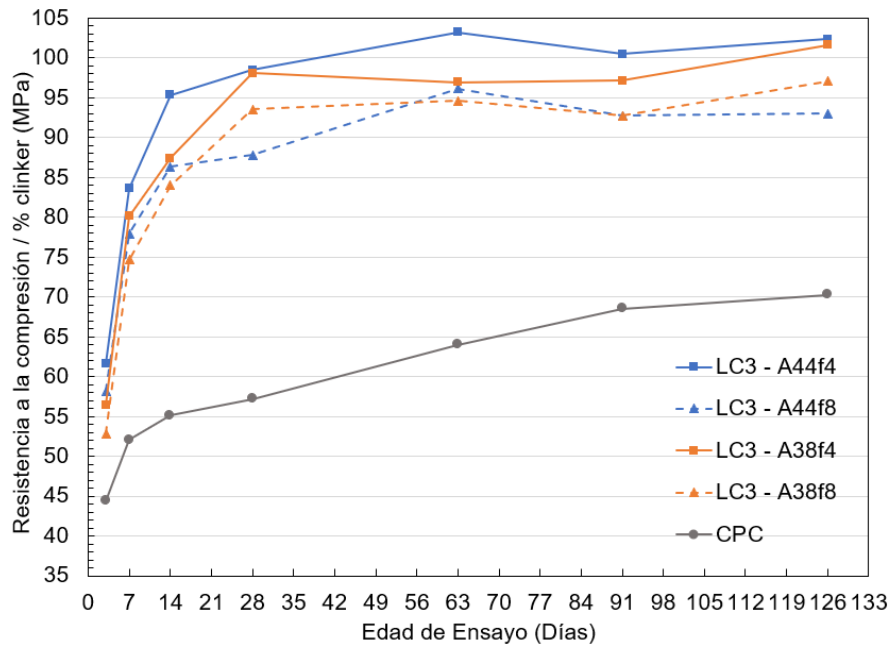
A partir de los 28 días, edad en que se estabiliza la resistencia, el cemento LC<sup>3</sup> - A38f4 alcanza valores próximos y estadísticamente iguales al del LC<sup>3</sup> - A44f4. Esto no contradice el hecho de que el porcentaje de caolinita es el principal factor que influencia en la resistencia de los cementos LC<sup>3</sup> (AVET, 2017; AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2018a), más bien, es posible que el cemento LC3 A38f4 se encuentre mejor sulfatado que el LC<sup>3</sup> - A44f4, con base a la ocurrencia de los picos de silicato y aluminatos visto en el estudio de la calorimetría en 4.2.2.3 aún hay margen de mejora en la resistencia de ambos cementos y principalmente del LC<sup>3</sup> – A44f4.

#### 4.3.2.2 Normalización por % de Clinker

Así mismo se realizó la comparación con el cemento de referencia,

efectuando la normalización por porcentaje de clinker en el cemento, dividiendo el valor de la resistencia en cada edad por el porcentaje de clinker presente en cada cemento, siendo 50 % para los LC<sup>3</sup> y 69 % para el CPC de referencia, de manera a evidenciar la contribución de la sinergia de la arcilla calcinada con la caliza, que posibilita la obtención de resistencias comparables con menor uso de Clinker.

**Figura 53 – Resistencia normalizada por % de Clinker em la mezcla**



Fuente: El autor, 2024

La Figura 53 presenta el grafico de resistencia con los valores normalizados por porcentaje de Clinker, se observa que al realizar esta normalización los valores de resistencia de los LC3 (50% clinker) son considerablemente mayores con relación al del CPC de referencia (69% clinker) a pesar del menor porcentaje de clinker en su composición esto ocurre gracias a la contribución en el incremento de resistencia a compresión del cemento de las reacciones sinérgicas de la arcilla calcinada y la caliza, en la que el aluminio de la arcilla y el carbonato de calcio de la caliza en conjunto con el hidróxido de calcio disponible en la hidratación a través del Clinker, reaccionan de manera a lograr resistencias comparables, por medio de la formación de productos adicionales de hidratación como los hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos, a cementos con mayor porcentaje de Clinker en su composición (AVET; SCRIVENER, 2018; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2016; SCRIVENER, 2014).

## 5 CONCLUSIONES

A partir de los resultados expuestos en este trabajo, se concluye que la producción de cementos LC<sup>3</sup> con materias primas oriundas de Paraguay es factible. El análisis de las propiedades físicas y mecánicas ha demostrado que el aumento de la finura de la arcilla calcinada con menor porcentaje de caolinita (A38f4) gracias a una mayor molienda ha permitido compensar su menor pureza, logrando el LC<sup>3</sup>- A38f4 resistencias mecánicas a compresión superiores a las obtenidas por el cemento LC<sup>3</sup> – A44f8 fabricado con arcilla de mayor porcentaje de caolinita y menor finura (A44f8), y alcanzando inclusive resistencias comparables a las obtenidas con el LC<sup>3</sup> – A44f4 fabricado con la arcilla de mayor porcentaje de caolinita y finura.

Todos los cementos LC<sup>3</sup> fabricados presentan resistencias a compresión elevadas inclusive en edades avanzadas (120 días), superiores en su mayoría al cemento portland compuesto de referencia que posee mayor contenido de clinker, esto demuestra que es posible producir cementos LC<sup>3</sup> menos emisivos que emplean menor porcentaje de clinker en su composición para alcanzar resistencias comparables, lo que aporta importantes beneficios económicos y medioambientales.

Las principales conclusiones se encuentran desarrolladas a continuación:

### 5.1 EVALUACIÓN DE ARCILLAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE CAOLINITA Y FINURA EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTOS LC<sup>3</sup>

La prospección de arcillas indicó que tanto las regiones de Itauguá como Tobati poseen arcillas con porcentajes de caolinita adecuados para la producción de cementos LC<sup>3</sup>, encontrándose arcillas más puras en esta última región. Ambas localidades se encuentran a una distancia adecuada de la industria, a 39 y 64 kilómetros respectivamente lo que influye positivamente en aspectos de logística y costes de traslado. De las 7 arcillas recolectadas 4 superaron el 40 % generalmente aceptado como mínimo para empleo en producción de cementos LC<sup>3</sup>.

Se verificó mayores tiempos de molienda en la arcilla menos pura (A38) para alcanzar distribución granulométrica y finura similar (Con base en el D<sub>50</sub>) a la de la arcilla más pura (A44) como consecuencia de las impurezas presentes en el material, principalmente el cuarzo verificado mediante identificación de los picos correspondientes en el análisis de DRX. En los ensayos de granulometría a laser de las arcillas se observó

que el incremento de la molienda aumenta principalmente la intensidad de los picos de la fracción fina correspondiente principalmente a la caolinita, otorgando así una mayor reactividad la cual fue verificada por los tiempos de fraguado de los cementos, la calorimetría isotérmica y los ensayos de resistencia; las discusiones sobre la influencia de la finura en las propiedades físico mecánicas del cemento LC<sup>3</sup> están discutidas con mayor énfasis en 5.2.

## 5.2 PROPIEDADES FISICO-MECANICAS EN EDADES AVANZADAS (120 DÍAS)

Los tiempos de fraguado de los cementos LC<sup>3</sup> y el cemento de referencia son bastante próximos entre si y cumplen con la norma paraguaya; en los ensayos de tiempo de fraguado se verificó que el aumento de la finura de la arcilla calcinada disminuyó los tiempos de inicio y fin de fraguado de los cementos LC<sup>3</sup>, hubo poca influencia del porcentaje de caolinita en los tiempos de fraguado de los cementos indicando que la finura de la arcilla calcinada y del cemento son los factores que prevalecen; sin embargo, en la determinación del agua para consistencia normal los cementos fabricados con la arcilla con mayor porcentaje de caolinita (A44) requirieron mayor cantidad de agua para alcanzar la pasta de consistencia normal que los fabricados con la arcilla con menor porcentaje de caolinita (A38), para este ensayo el contenido de caolinita en la arcilla fue el factor más relevante.

Los ensayos de calorimetría isotérmica indicaron que todos los cementos LC<sup>3</sup> presentaron mayor calor de hidratación que el cemento compuesto de referencia tanto para la normalización por gramo de cemento como por gramo de clinker, la identificación correcta de los picos de silicato y aluminato indican que todos los LC<sup>3</sup> producidos se encuentran adecuadamente sulfatados, sin embargo, aún hay margen de mejora en la sulfatación. La influencia del incremento de la finura en la sulfatación se observó con los tiempos de ocurrencia de los picos y del agotamiento de sulfatos, más tempranos en cementos más finos. El incremento de la finura propició también una mayor reactividad lo que pudo ser observado mediante la mayor intensidad de los picos en la curva de flujo de calor y del mayor calor de hidratación liberado por los cementos más finos.

La hidratación en los cementos LC<sup>3</sup> se mostró bastante similar en los cementos de mayor finura y menor finura, con diferencias en las edades iniciales, donde los cementos fabricados con arcillas de mayor finura denotaron picos de Portlandita de

mayor intensidad que los de menor finura, aunque la portlandita no contribuya de forma directa en el incremento de resistencia, es bien conocido que la reacción sinérgica de la arcilla y caliza depende de la disponibilidad de hidróxido de calcio, por lo tanto, con la mayor disponibilidad de portlandita se posibilita la formación de carboaluminatos adicional pudiendo implicar en el incremento de resistencia. A partir de los 28 días se observó una estabilización en la intensidad de las fases cristalinas principales etringita y monocarboaluminato. No hubo indicios de pérdida de resistencia asociada a problemas de hidratación y formación de compuestos en edades avanzadas (91 y 126 días) en los ensayos y análisis de DRX.

La formación del gel C-S-H y C-A-S-H no pudo ser evaluada por DRX al ser fases amorfas o mal cristalinas, métodos adicionales como termogravimetría serían necesarios para cuantificar y poder evaluar su influencia en la resistencia.

Los cementos producidos lograron resistencia a compresión en morteros superior a 40 MPa a los 28 días correspondientes a la clase C 40 de la norma paraguaya. El incremento de la finura influyó en la resistencia a compresión de los cementos en morteros, permitiendo que los cementos más finos alcancen mayor resistencia en general. El aumento de la finura de la arcilla calcinada de f8 a f4 propició mejoras en la resistencia a compresión en mortero de 12 y 5 % en los cementos fabricados con las arcillas A44 y A38 respectivamente a los 28 días.

Además, el aumento de la finura en el cemento fabricado con una arcilla con menor porcentaje de caolinita (LC<sup>3</sup> - A38f4), compensó esta menor pureza, logrando con que el cemento alcance resistencias superiores al de mayor porcentaje de caolinita y menor finura (LC<sup>3</sup> - A44f8) inclusive, logrando obtener resultados estadísticamente iguales al del de mayor finura y caolinita (LC<sup>3</sup> - A44f4). Aunque las arcillas con menor caolinita requieran una molienda más intensa, el incremento de la finura mediante un mayor tiempo de molienda es una alternativa viable en arcillas con contenido de caolinita menores pero cercanos a 40% para alcanzar el desempeño mecánico requerido, ampliando y optimizando de esta manera el uso de los recursos locales.

La disminución en la tasa de incremento de la resistencia en los cementos se dio alrededor de los 28 días coincidentes con la estabilización observada en el DRX. En edades avanzadas (120 días) los cementos LC<sup>3</sup> demostraron un comportamiento mecánico consistente con resistencia a compresión en mortero superiores a 50 MPa en los cementos más finos (LC<sup>3</sup> - A44f4 y LC<sup>3</sup> - A38f4) y a 46 MPa en los cementos menos finos (LC<sup>3</sup> - A44f8 y LC<sup>3</sup> - A38f8); los cementos LC<sup>3</sup> lograron resistencias comparables y superiores al cemento

portland compuesto de referencia, destacando así la sinergia entre la arcilla calcinada y la caliza que permite mayores resistencias empleando menos Clinker en su composición.

### 5.3 APLICABILIDAD EN LA INDUSTRIA

En la actualidad la industria fabrica un cemento compuesto de características similares, el cuál es el cemento portland compuesto, para ello emplean puzolana natural la cual pasa por un proceso de secado en un secador de puzolana, del tipo rotativo, con capacidad de alcanzar temperaturas mayores a los 700 °C, teniendo en cuenta que el método de calcinación empleado de calcinación estática a 800 grados por 1 hora se mostró eficaz para la activación completa del material, se genera la posibilidad de realizar pruebas de calcinación de las arcillas de las regiones estudiadas o de realizar adecuaciones que permitan alcanzar y sostener mayor temperatura durante el tiempo requerido, abriendo la posibilidad de implementar el cemento LC<sup>3</sup> con una baja inversión inicial.

Con relación a la disponibilidad materia prima la caliza y yeso proporcionados por la industria presentaron características deseables en la fabricación de LC<sup>3</sup> como ser la composición calcítica de la caliza y la ausencia de anhídrita en la gipsita.

Desde un punto de vista de costos de la materia prima, los costos de producción del clinker y de obtención y beneficiamiento de la puzolana natural estarían rondando los 90 – 100 usd y 15 usd respectivamente, mientras que el costo de la arcilla oscilaría entre 15 y 25 usd aproximadamente para obtención y beneficiamiento, sin embargo, al lograr un mayor porcentaje de sustitución de Clinker, el cual representa el mayor costo, supone una ventaja económica desde el punto de vista de costo de materia prima.

En un primer momento, la producción de cementos LC<sup>3</sup> en Paraguay se muestra viable desde un punto de vista económico en cuanto a inversión inicial y costo de materia prima, no obstante, más estudios deben ser realizados para profundizar sobre estos temas como también sobre aspectos relacionados con la durabilidad.

### 5.4 SUGERENCIA PARA TRABAJOS FUTUROS

Con el objetivo de contribuir con la investigación y desarrollo en cementos

se sugieren los siguientes temas como posibles trabajos futuros:

- i) Evaluar el uso de la arcilla calcinada en la fabricación de cementos binarios con características puzolánicas (cementos puzolánicos) en Paraguay.
- ii) Comparar la molienda de la arcilla previo a su calcinación con el proceso de molienda posterior a la calcinación y evaluar su influencia en la reactividad de la arcilla calcinada.
- iii) Comparar  $LC^3$  producido mediante molienda en conjunto de la materia con  $LC^3$  producido mediante molienda separada de la materia prima.
- iv) Evaluar y comparar cuerpos de prueba cúbicos para pasta de cemento con los cuerpos de prueba cilíndricos (25 x 50 mm) utilizados en el trabajo con el objetivo de eliminar la influencia de la rectificación en variabilidad de los resultados de resistencia a compresión.

## REFERENCIAS

ABRÃO, P. C. R. A. **O Uso de Pozolanas como Materiais Cimentícios Suplementares: Disponibilidade, Reatividade, Demanda de Água e Indicadores Ambientais**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2019.

ALMENARES, R. et al. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer-arcilla calcinada-caliza (LC3). **Minería y Geología**, v. 32, n. 4, p. 63–76, 2016.

ALUJAS, A. et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, 1 maio 2015.

ANDRADE NETO, J. DA S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, v. 279, 12 abr. 2021.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, dez. 2012.

ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone**. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 18: Cimento Portland — Análise química — Determinação de perda ao fogo Portland**. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16137: Ensaios não destrutivos - Identificação de materiais por teste por pontos, espectrometria por fluorescência de raios X e espectrometria por emissão óptica**. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16606: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2018b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2018c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2019.

AVET, F. et al. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 1 jul. 2016.

AVET, F. **Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)**. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2017.

AVET, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 70–79, 1 jan. 2019a.

AVET, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 70–79, 1 jan. 2019b.

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 40–48, 1 abr. 2018.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124–135, 1 maio 2018.

BENTZ, D. P. et al. **Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials** *Cement and Concrete Research*. [s.l.: s.n.].

BERNAL, S. A. et al. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 1, 1 fev. 2017.

BISHNOI, S. et al. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement : The Indian experience Limestone Calcined Clay Cement View project LC3-Limestone Calcined Clay Cement View project Soumen Maity Special iSSue-Future cements. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, p. 22–28, 2014.

BOHAN, R. P.; KLINE, J. P. Breakthrough in Clinker Grinding. 2013.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.

CAMPAYA, M. **DETERMINACION DE ÍNDICE DE PUZOLANIDAD DEL CAOLÍN CALCINADO COMO SUSTITUTO DE LA PUZOLANA NATURAL EN LA INDUSTRIA CEMENTERA**. Trabalho de conclusão de curso —[s.l.] Universidad Nacional de Asuncion, 2019.

CANBEK, O. et al. A quantitative approach to determining sulfate balance for LC3.

**CEMENT**, v. 12, p. 100063, jun. 2023.

CANCIO DÍAZ, Y. et al. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. **Development Engineering**, v. 2, p. 82–91, 2017.

CANUT, M.; MILLER, S.; JOLNÆS, M. Calcined Clay: Process Impact on the Reactivity and Color. Em: [s.l: s.n.]. p. 163–167.

CARDINAUD, G. et al. Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. **Construction and Building Materials**, v. 277, 29 mar. 2021.

CHOTOLI, F. F. et al. Clay activation and color modification in reducing calcination process: Development in lab and industrial scale. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 479–486, 2015.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R. J. <sup>29</sup>Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. 1996.

DAI, Z.; TRAN, T. T.; SKIBSTED, J. Aluminum incorporation in the C-S-H phase of white portland cement-metakaolin blends studied by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2662–2671, 2014.

DE PINHO, L. F.; VON RAINER FABIANI, L. F.; CELEGHINI, N. B. G. A Flexible Technology to Produce Gray Calcined Clays. Em: [s.l: s.n.]. p. 169–178.

DE SOUZA, V. C. G. et al. The influence of mineralogical, chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8–9, p. 1119–1125, ago. 2008.

DHANDAPANI, Y. et al. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136–151, 1 maio 2018.

DHANDAPANI, Y. et al. **Towards ternary binders involving limestone additions — A review.** **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 maio 2021.

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 84, p. 36–47, 1 nov. 2017.

DUMANI, N.; MAPIRAVANA, J. Evaluation of Age Strengths of Metakaolin Blend Pastes with Varying Fineness of Grind. Em: [s.l: s.n.]. p. 339–348.

DURDZIŃSKI, P. T. et al. Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 172–182, 1 set. 2017.

EHIKHUENMEN, S. O. et al. **The influence of cement fineness on the structural characteristics of normal concrete.** IOP Conference Series: Materials Science and

Engineering. **Anais**...Institute of Physics Publishing, 13 nov. 2019.

EMMANUEL, A. C. et al. Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: The experience. 2016.

EZ-ZAKI, H. et al. A fresh view on limestone calcined clay cement (LC3) pastes. **Materials**, v. 14, n. 11, 1 jun. 2021.

FAVIER, A. et al. **The effect of limestone on the performance of ternary blended cement LC3: limestone, calcined clays and cement**. RILEM Bookseries. **Anais**...Springer Netherlands, 2018.

FAVIER, A.; SCRIVENER, K. **Alkali silica reaction and sulfate attack: Expansion of limestone calcined clay cement**. RILEM Bookseries. **Anais**...Springer Netherlands, 2018.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, jan. 2011.

FERREIRO, S. et al. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81–90, 1 mar. 2019.

FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J. S. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 1–12, 1 nov. 2017.

HE, C.; OSBZCKB, B.; MAKOVICKY, E. **POZZOLANIC REACTIONS OF SIX PRINCIPAL CLAY MINERALS: ACTIVATION, REACTIVITY ASSESSMENTS AND TECHNOLOGICAL EFFECTS** **Cement and Concrete Research**. [s.l: s.n.].

HENAO-DUQUE, S. et al. Resistance to Grinding and Cement Paste Performance of Blends of Clinker, Limestone and Gypsum. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series A**, v. 102, n. 2, p. 535–543, 1 jun. 2021.

HERNANDEZ, J. F. M.; SCRIVENER, K. Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary blend cement in Cuba. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 323–329, 2015.

HOSSAIN, M. U. et al. **Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2018.

HOU, P. et al. Mechanisms dominating thixotropy in limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 140, 1 fev. 2021.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 657–663, 2014.

IEA. **Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050**. Paris: [s.n.].

IEA. **CCS deployment in the Net Zero Scenario, 2015-2030**.

INGRAM, K. et al. **Carboaluminate Reactions as Influenced by Limestone Additions**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA NORMALIZACION Y METROLOGIA (. **INTN Norma Paraguaya NP 17 044 80 Cemento: Especificaciones**. Asunción, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13320: Particle size analysis - Laser diffraction methods**. Genebra, 2020.

ISHAK, K. E. H. K. et al. Effect of Quartz in Clay on Grindability of Raw Mixes for Cement Production. **Journal of Physical Science**, v. 33, n. 2, p. 45–59, 2022.

JOHN, V. M. Materiais de Construção e o Meio Ambiente. Em: **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3. ed. [s.l.] IBRACON, 2017.

JOHN, V. M. et al. **Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2018.

JOSEPH, S.; JOSEPH, A. M.; BISHNOI, S. Economic implications of limestone clinker calcined clay cement (LC3) in India. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 501–507, 2015.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. **Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2019.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. Em: **Cement, Concrete and Aggregates**. 2. ed. [s.l: s.n.]. v. 2p. 95–102.

KRISHNAN, S. et al. Hydration and Mechanical Properties of Limestone Calcined Clay Cement Produced with Marble Dust. Em: [s.l: s.n.]. p. 249–253.

KRISHNAN, S. et al. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 265–274, mar. 2018b.

KRISHNAN, S. **HYDRATION AND MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT IN LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT**. [s.l: s.n.].

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay. **Cement and Concrete Research**, v. 108, p. 116–128, 1 jun. 2018.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. A numerical approach for designing composite cements with

calcined clay and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 138, 1 dez. 2020.

KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 64–72, 20 out. 2019.

KUMAR, A. et al. The filler effect: The influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 3316–3328, 1 jul. 2017.

KUNTHER, W.; DAI, Z.; SKIBSTED, J. Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 29–41, 1 ago. 2016.

LC3 PROJECT. **History LC3-Project**.

LEA, F. M. (FREDERICK M.; HEWLETT, P. C.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l: s.n.].

LI, R. et al. Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 141, 1 mar. 2021.

LI, R.; YE, H. Influence of alkalis on natural carbonation of limestone calcined clay cement pastes. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 22, 1 nov. 2021.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. **Supplementary cementitious materials**. **Cement and Concrete Research**, dez. 2011.

MAIER, M. et al. Particle characteristics of calcined clays and limestone and their impact on early hydration and sulfate demand of blended cement. **Cement and Concrete Research**, v. 154, 1 abr. 2022.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC 3 – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. [s.l: s.n.].

MARDANI-AGHABAGLOU, A. et al. Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. **Journal of Green Building**, v. 12, n. 1, p. 142–167, 1 dez. 2017.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551–558, abr. 2007.

METHA, K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete Microstructure, Properties, and Materials**. 3rd. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2006.

MIELENZ, R. C.; GREENE, K. T.; SCHIELTZ, N. C. Natural pozzolans for concrete. **Economic Geology**, v. 46, n. 3, p. 311–328, 1 maio 1951.

MIELENZ, R.; WITTE, L.; GLANTZ, O. Effect of Calcination on Natural Pozzolans. Em:

**Symposium on Use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes.** 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1950. p. 43-43–50.

MILLER, S. A. et al. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 115–124, 1 dez. 2018.

MONTANA, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; CENSI, P. **Kaolinite deposits from central-eastern Paraguay.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/297993376>>.

MUZENDA, T. R. et al. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, 1 mar. 2020.

MWITI, M. J.; KARANJA, J.; MUTHENGIA, W. J. Properties of activated blended cement containing high content of calcined clay. **Heliyon**, v. 4, p. 742, 2018.

N. H. MTARFI; Z. RAIS; M. TALEB. Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 8, n. 7, 2017.

NEVES JUNIOR, A. **CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EM MATERIAIS CIMENTICIOS ATRAVÉS DE CARBONATAÇÃO ACELERADA.** [s.l: s.n.].

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **neville-am-brooks-jj-tecnologia-do-concreto\_compress.** Porto Alegre -RS: BOOKMAN EDITORA LTDA, 2010.

NGUYEN, Q. D.; AFROZ, S.; CASTEL, A. Influence of clay calcination method on the mechanical properties and chloride diffusion resistance of limestone calcined clay cement (LC3) concrete. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 8, n. 5, 1 maio 2020.

NGUYEN, Q. D.; KHAN, M. S. H.; CASTEL, A. Engineering properties of limestone calcined clay concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 16, n. 8, p. 343–357, 2018.

PANESAR, D. K.; ZHANG, R. **Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review.** **Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 10 ago. 2020.

PARDAL, X. et al. <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 1827–1836, 6 fev. 2012.

PEDROSO DIAS, R. **EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM CIMENTOS LC<sup>3</sup> PRODUZIDOS A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS DA REGIÃO DE FOZ DO IGUAÇU-PR.** Dissertação de Mestrado—FOZ DO IGUAÇU: UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINOAMERICANA, 2022.

PEDROSO DIAS, R. et al. CIMENTO LC<sup>3</sup>: EMISSÕES, INOVAÇÕES E CAPACIDADE DE PRODUÇÃO NO BRASIL. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, p. 1–25, 2022.

PERA, J. Metakaolin and calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. iii, dez. 2001.

POSSAN, E. **Captura de CO<sub>2</sub> em materiais cimentícios | “CO<sub>2</sub> uptake in cementitious materials”**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/343178071>>.

RUBERT, S. et al. Hydration mechanisms of supersulfated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 2, p. 971–980, 30 nov. 2018.

SAAD, M. N. A.; ANDRADE, W. P. DE; PAULON, V. A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay. **Concrete International**, v. 4, n. 7, p. 59–65, 1982.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 441–454, 2001.

SALINAS, F. **Caracterización de las ocurrencias de caolín en afloramientos de la Formación Vargas Peña al Este y al Oeste de la Falla de Ypacarai**. Trabalho de Conclusão de Curso—San Lorenzo: Universidad Nacional de Asunción, 2014.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. DE. CAPÍTULO 16 Calcário e Dolomito. Em: **CETEM: Rochas e minerais industriais**. Rio de Janeiro: [s.n.]. p. 364–391.

SÁNCHEZ BERRIEL, S. et al. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 361–369, 15 jun. 2016.

SCHNEIDER, M. et al. **Sustainable cement production-present and future**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 2011.

SCRIVENER, K. et al. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). **Green Materials**, v. 7, n. 1, p. 3–14, 25 jul. 2018a.

SCRIVENER, K. et al. **Calcined clay limestone cements (LC3)**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2018b.

SCRIVENER, K. et al. **Advances in understanding cement hydration mechanisms**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 out. 2019.

SCRIVENER, K. L. **SPECIAL ISSUE-Future Cements Options for the future of cement** **The Indian Concrete Journal**. [s.l: s.n.].

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 1 dez. 2018.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. [s.l.] CRC Press, 2018.

SELLA NETTO, D. C. **CAPACIDADE DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EM MATRIZES À BASE DE CIMENTOS LC 3 POR MEIO DA CARBONATAÇÃO ACELERADA**. Dissertação de Mestrado—FOZ DO IGUAÇU: UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINOAMERICANA, 2022.

SHAH, V. et al. Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete. **Advances in Cement Research**, v. 32, n. 3, p. 101–111, 1 mar. 2020.

SHARMA, M. et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, 1 nov. 2021.

SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R. **Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 out. 2019.

SNELLINGS, R. Assessing, understanding and unlocking supplementary cementitious materials. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 50–55, 2016.

SNIC. **ROADMAP TECNOLÓGICO DO CIMENTO: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Rio de Janeiro: [s.n.].

SPOSITO, R. et al. Physical and mineralogical properties of calcined common clays as SCM and their impact on flow resistance and demand for superplasticizer. **Cement and Concrete Research**, v. 154, 1 abr. 2022.

TIRONI, A. et al. Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 215–221, 14 ago. 2014.

TOKYAY, M. **Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement** **Cement and Concrete Research**. [s.l.: s.n.].

VANCE, K. et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 196–207, 2013a.

VANCE, K. et al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93–103, 2013b.

VILLAGRÁN-ZACCARDI, Y. et al. Overview of cement and concrete production in Latin America and the Caribbean with a focus on the goals of reaching carbon neutrality. **RILEM Technical Letters**, v. 7, p. 30–46, 6 jul. 2022.

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M. et al. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 9, p. 546–556, 1 out. 2015.

WANG, D. et al. **A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures**. **Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 30 ago. 2018a.

WANG, D. et al. **A review on effects of limestone powder on the properties of concrete.** *Construction and Building Materials* Elsevier Ltd, , 20 dez. 2018b.

XIAN, X.; LOGAN, C.; SHAO, Y. Dimensional stability of cement paste and concrete subject to early-age carbonation curing. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 55, n. 3, 1 abr. 2022.

YAO, G. et al. Effects of mechanical grinding on pozzolanic activity and hydration properties of quartz. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 11, p. 4500–4509, 1 nov. 2020.

YU, J. et al. Examination of sulfate resistance of nano-alumina added ordinary Portland cement paste, focusing on the two different crystallinity of nano-aluminas. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 17, n. 1, 1 dez. 2023.

ZAJAC, M. et al. Effect of sulfate content on the porosity distribution and resulting performance of composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 912–919, 20 out. 2018.

ZHANG, D. et al. Engineered Cementitious Composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Composites**, v. 114, 1 nov. 2020.

ZUNINO, F. **Limestone calcined clay cements (LC3): raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics.** Laussane: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2020.

ZUNINO, F.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Limestone calcined clay cements (lc3). **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 3, p. 49–60, 1 maio 2021.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, 1 dez. 2019.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 140, 1 fev. 2021.