

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE UN MATERIAL PUZOLÁNICO

PARA SU USO EN UN CEMENTO BAJO EN CARBONO

La invención se refiere a un procedimiento de producción de un material puzolánico para su uso en un cemento bajo en carbono. Además, la invención
5 se refiere a un cemento hidráulico que comprende cemento Portland, un material adicional y un material puzolánico.

La producción de cemento es una de las fuentes más importantes de emisiones antropogénicas de dióxido de carbono (CO_2), representando aproximadamente 7-8 % de las emisiones globales de CO_2 . Esto se debe
10 principalmente al hecho de que la producción de cemento Portland tradicional implica la calcinación de caliza (carbonato de calcio), un procedimiento que libera una cantidad significativa de CO_2 . Además, el uso intensivo de energía de la producción de cemento, que a menudo implica la quema de combustibles fósiles, contribuye a las emisiones adicionales de CO_2 .

15 Los cementos bajos en carbono, también conocidos como cementos verdes o sostenibles, se han desarrollado para abordar estas preocupaciones ambientales. Estos tipos de cementos buscan reducir significativamente la huella de carbono asociada a la producción de cemento. Esto se logra modificando la composición y el procedimiento de fabricación del cemento para disminuir la
20 cantidad de CO_2 producida por unidad de cemento producido.

Una de las principales maneras en que los cementos bajos en carbono logran esta reducción es reemplazando parte del clínker por otros materiales.

Ejemplos de tales sustituciones incluyen el uso de subproductos industriales tales como cenizas volantes y escorias, así como materiales naturales como la puzolana o las arcillas calcinadas. Un ejemplo de cemento bajo en carbono es el cemento de arcilla calcinada con caliza (LC3), un aglutinante compuesto de clíinker, arcilla calcinada, caliza y yeso.

Sin embargo, la implementación práctica de la producción de cemento bajo en carbono a partir de arcilla calcinada presenta varios desafíos. El principal de ellos es el requisito de que la arcilla cruda usada para producir el componente de arcilla calcinada del cemento tenga un alto contenido de caolinita, por lo general no menor que 40 %. Desafortunadamente, no es raro encontrar materiales arcillosos con contenidos de caolinita por debajo de este umbral, que por lo general no superan el 25 %. Este bajo porcentaje los hace inadecuados para la producción de cemento bajo en carbono en condiciones convencionales.

La caolinita tiene una estructura de silicato estratificado, compuesta por capas alternas de láminas tetraédricas de sílice y láminas octaédricas de alúmina unidas entre sí por átomos de oxígeno. Cuando la caolinita se calienta durante el procedimiento de calcinación, se produce una secuencia de reacciones que conducen a la deshidroxilación (pérdida de agua) y la transformación de la caolinita en un material amorfo conocido como metacaolín.

El metacaolín es altamente reactivo en un entorno cementoso. Reacciona con el hidróxido de calcio (producido durante la hidratación del cemento Portland) en un procedimiento conocido como reacción puzolánica,

formando hidratos de silicato de calcio (C-S-H), hidratos de aluminato de calcio e hidratos de aluminosilicato de calcio. Todos estos productos contribuyen significativamente a la resistencia a la compresión del cemento. Son los principales aglutinantes del hormigón y responsables del desarrollo de la resistencia. Cuanto mayor sea el volumen de aglutinantes producidos, mayor será la resistencia a la compresión de la matriz cementosa resultante. Por lo tanto, un mayor contenido de caolinita, que produce más metacaolín, permite una mayor formación de aglutinante y resulta en una mayor resistencia a la compresión.

De esta manera, el requisito de un alto contenido de caolinita en la arcilla usada para la producción de cemento bajo en carbono está directamente relacionado con la contribución del metacaolín resultante al desempeño mecánico del cemento, en particular a su resistencia a la compresión. El uso de arcilla con un menor contenido de caolinita sin compensar la disminución de la reactividad podría provocar una reducción del desempeño mecánico del cemento.

Una posible solución a este problema se propuso en la patente FR 3084665 B1. La patente sugiere el uso de arcilla con un contenido de caolinita menor que 25 %, pero con una cantidad significativa de moscovita y/o illita, que constituye al menos el 20 %, para fabricar un material cementoso. Sin embargo, cuando el material cementoso producido de esta manera se usa en una formulación de cemento donde el componente de

cemento Portland (CEM I) es menor que 70 %, el desempeño mecánico del cemento compuesto resultante sufre una disminución significativa. Esta reducción sustancial del desempeño impide la producción de un cemento con bajo contenido de clínker o bajo contenido de CEM I con características de
5 desempeño aceptables usando tales materiales arcillosos.

Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo facilitar la producción de un cemento bajo en carbono usando arcilla con bajo contenido de caolinita sin comprometer el desempeño en resistencia a la compresión.

Para lograr este objetivo, la invención proporciona un procedimiento
10 de producción de un material puzolánico para su uso en un cemento bajo en carbono, que comprende:

- proporcionar un material arcilloso que comprende 1 – 49 % en peso de caolinita, 1 – 49 % en peso de moscovita y < 5 % en peso de calcita,
- mezclar el material arcilloso con una fuente de óxido de calcio,
- 15 - cocalcinar el material arcilloso y la fuente de óxido de calcio a una temperatura de 700-900 °C durante un periodo de 15-240 min, obteniendo así el material puzolánico.

La invención se basa en el sorprendente hallazgo de que la cocalcinación de un material arcilloso que tiene un bajo contenido de caolinita
20 con una fuente de óxido de calcio proporciona un material puzolánico que, al usarse como material cementoso en un cemento bajo en carbono, compensa

la pérdida de resistencia a la compresión que se produciría de otro modo debido al bajo contenido de caolinita.

La combinación de moscovita con una fuente de óxido de calcio, al cocalcinarse, parece tener un efecto sinérgico que contribuye a la resistencia a la compresión del material cementoso resultante, lo que resulta en valores mejorados de resistencia a la compresión a pesar del bajo contenido de caolinita. Esto garantiza que incluso las arcillas con bajo contenido de caolinita puedan usarse eficazmente en la producción de cemento bajo en carbono.

Preferiblemente, se puede usar caliza como la fuente de óxido de calcio. Sin embargo, también se pueden usar fuentes alternativas de óxido de calcio. Preferiblemente, se puede usar como fuente de óxido de calcio al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en escoria de acería, escoria de alto horno, cenizas volantes ricas en CaO, cal libre, lodos de papel y finos de hormigón reciclado. Como se usa en la presente memoria, se considera que una fuente de óxido de calcio se refiere a cualquier material mineral que contenga óxido de calcio o que contenga una fase mineral que, tras la calcinación a una temperatura de 700-900 °C, se transforme al menos parcialmente en óxido de calcio (CaO).

Preferiblemente, el material que se usa como fuente de óxido de calcio contiene > 10 % en peso, preferiblemente > 20 % en peso, de calcita, o > 5 % en peso, preferiblemente > 10 % en peso, de óxido de calcio. En el caso

de que la fuente de óxido de calcio contenga tanto calcita como óxido de calcio, la suma de ambos es preferiblemente al menos 10 % en peso de dicho material. Preferiblemente, el material que se usa como la fuente de óxido de calcio contiene <15 % en peso de MgO.

5 El material arcilloso cocalcinado con la fuente de óxido de calcio también puede contener calcita u óxido de calcio. En este caso, la cantidad mínima de óxido de calcio y/o calcita se puede basar preferiblemente en el contenido combinado de óxido de calcio y/o calcita en el material arcilloso y la fuente de óxido de calcio.

10 Preferiblemente, la mezcla de material arcilloso y la fuente de óxido de calcio contiene >10 % en peso, preferiblemente 20 % en peso, de calcita. Preferiblemente, el límite superior para el contenido de calcita es 25 % en peso o 20 % en peso. Superar un contenido de calcita del 25 % en peso o 20 % en peso, según el caso, podría dar lugar a una dilución excesiva de los
15 componentes reactivos de la arcilla en la mezcla.

 Preferiblemente, la mezcla de material arcilloso y la fuente de óxido de calcio contiene > 5 % en peso, preferiblemente 10 % en peso, de óxido de calcio. Preferiblemente, el límite superior para el contenido de óxido de calcio es del 12,5 % en peso o 25,5 % en peso. Superar un contenido de óxido de
20 calcio del 12,5 % en peso o 25,5 % en peso, según el caso, podría dar lugar a una dilución excesiva de los componentes reactivos de la arcilla en la mezcla.

Según la invención, el material arcilloso comprende 1 – 49 % en peso de caolinita. Preferiblemente, el material arcilloso puede contener < 45 % en peso, < 40 % en peso, < 35 % en peso, < 30 % en peso, < 25 % en peso, < 20 % en peso, < 15 % en peso o < 10 % en peso de caolinita. En cualquier caso, el contenido mínimo de caolinita en el material arcilloso es preferiblemente 1 % en peso, más preferiblemente 5 % en peso.

Preferiblemente, el material arcilloso comprende 1-40 % en peso de caolinita, y aún más preferiblemente, el material arcilloso comprende 1-30 % en peso de caolinita.

Preferiblemente, el material arcilloso puede comprender 5-45 % en peso o 5-40 % en peso o 5-35 % en peso o 5-30 % en peso o 5-25 % en peso o 5-20 % en peso o 5-15 % en peso o 5-10 % en peso de caolinita.

Según la invención, el material arcilloso contiene 1 – 49 % en peso de moscovita. Preferiblemente, el material arcilloso contiene > 1 % en peso, preferiblemente > 10 % en peso o > 20 % en peso o > 30 % en peso de moscovita.

Preferiblemente, el material arcilloso contiene 10-74 % en peso de illita y/o esmectita. Se entiende que esto se refiere al contenido combinado de illita y esmectita si ambos minerales están presentes, o solo al contenido de illita o esmectita si el otro mineral está ausente respectivamente.

Preferiblemente, el material arcilloso contiene 20-35 % en peso de illita y/o esmectita. Otros intervalos preferidos se caracterizan por un límite inferior de

10, 15, 20 o 25 % en peso y por un límite superior de 30, 40, 50 o 74 % en peso, en los que se divulga cualquier combinación de uno cualquiera de los límites inferior y uno cualquiera de los límites superiores.

Preferiblemente, el contenido combinado de illita y esmectita en el
5 material arcilloso es < 50 % en peso, preferiblemente < 40 % en peso, y más preferiblemente < 30 % en peso.

Cualquier contenido de caolinita, illita, moscovita y calcita o cualquier otra fase mineral, indicada en % en peso, se mide mediante el procedimiento XRD de Rietveld. Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en
10 muestras en polvo molidas a mano para pasar un tamiz de 63 μm . Se usó un difractómetro de rayos X D8 Advance de Bruker, operado con radiación Cu K α a un voltaje de aceleración de 25 kV y una corriente de 40 mA, con un barrido en un intervalo de 2θ de 3–65°, con 4336 pasos y un tiempo de conteo de 0,135 s por paso, con rotación de la muestra. La cuantificación de las fases presentes en
15 las muestras se realizó mediante refinamiento de Rietveld con el software Topas Academic v6.

El contenido de óxido de calcio se mide mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

Según la invención, la cocalcinación del material arcilloso y la fuente de
20 óxido de calcio se realiza a una temperatura de 700-900 °C para obtener un material puzolánico. La cocalcinación a dicha temperatura se lleva a cabo para que el componente caolinita del material arcilloso se transforme, al menos

parcialmente, en metacaolín. Preferiblemente, el paso de cocalcinación se lleva a cabo de modo que al menos el 70 % en peso de la caolinita se haya transformado completamente en metacaolín. En la presente invención, la cocalcinación del material arcilloso y la fuente de óxido de calcio no debe realizarse a una temperatura superior a 900°C, ya que esto provocaría la producción de un material sobrecalcinado con menor reactividad puzolánica. Preferiblemente, el paso de cocalcinación se lleva a cabo a una temperatura de 700-900°C durante un periodo de tiempo de 15-240 minutos, preferiblemente a una temperatura de 700-900°C durante un periodo de 15-180 minutos, aún más preferiblemente a una temperatura de 700-900°C durante un periodo de 60-180 min.

Se pueden usar varios procedimientos de la técnica anterior para calcinar la mezcla de material arcilloso y la fuente de óxido de calcio, siendo la elección del procedimiento determinada por factores tales como la escala de producción, la naturaleza específica de las materias primas y las características deseadas del producto final.

Según una alternativa, se lleva a cabo una calcinación en horno rotatorio. Esto implica introducir la mezcla de material arcilloso y la fuente de óxido de calcio en un horno cilíndrico rotatorio, donde se calienta hasta alcanzar el intervalo de temperatura deseado de 700-900 °C. La rotación del horno garantiza una mezcla completa y un calentamiento uniforme del material, lo que promueve

una descarbonatación consistente y eficiente de la fuente de óxido de calcio, tal como la caliza, y la deshidroxilación de los minerales arcillosos.

Como alternativa, se puede usar un horno de cuba vertical para la calcinación. La mezcla se carga en la parte superior de un horno vertical alto y se calienta a medida que desciende por el horno, experimentando las transformaciones químicas necesarias.

Como alternativa, se puede usar la calcinación en lecho fluidizado, que es un procedimiento en el que la mezcla se suspende en un flujo ascendente de gas caliente. Esto garantiza tasas de transferencia de calor y masa muy altas, lo que proporciona una calcinación rápida y uniforme.

Se puede usar cualquier tipo de material arcilloso que contenga las cantidades de caolinita, illita y moscovita indicadas anteriormente. El material arcilloso puede ser, por ejemplo, material de arcilla o material de pizarra. Los principales componentes de la pizarra son minerales arcillosos, cuarzo y calcita.

El material arcilloso puede comprender cualquiera de los siguientes componentes minerales, además de caolinita, illita y/o moscovita: cuarzo (hasta 49 % en peso), dolomita, albita, clorita, microclina y calcita.

Según una realización preferida de la invención, el material arcilloso, antes de someterse al paso de cocalcinación, se muele hasta alcanzar un tamaño de partícula caracterizado por un $D_{90} < 200 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 100 \mu\text{m}$. Esta superficie potenciada facilita una transferencia de calor y unas interacciones químicas más eficientes durante el procedimiento de

cocalcinación, lo que resulta en una deshidroxilación más eficaz de los minerales arcillosos y la descarbonatación de la fuente de calcio.

El D90 corresponde al percentil 90º de la distribución volumétrica del tamaño de las partículas, es decir, el 90 % del volumen consiste en partículas cuyo tamaño es menor que el valor medido. El D90 de las partículas se determina generalmente mediante difracción láser. La distribución del tamaño de partícula de los diferentes polvos se obtiene con un granulómetro láser Malvern MS2000. La medición se lleva a cabo en un medio adecuado (por ejemplo, en un medio acuoso); el tamaño de las partículas debe estar comprendido entre 0,02 μm y 2 mm. La fuente de luz consiste en un láser rojo de He-Ne (632 nm) y un diodo azul (466 nm). El modelo óptico es el de Fraunhofer y la matriz de cálculo es del tipo polidispersa.

Inicialmente, se lleva a cabo una medición del ruido de fondo con una velocidad de bombeo de 2.000 rpm, una tasa de agitación de 800 rpm y una medición del ruido durante 10 s, en ausencia de ondas ultrasónicas. Se comprueba entonces que la intensidad luminosa del láser sea al menos igual al 80 %, y que se obtenga una curva exponencial decreciente para el ruido de fondo. De no ser así, se deben limpiar las lentes de la celda. Se lleva a cabo entonces una primera medición en la muestra con los siguientes parámetros: tasa de bombeo de 2.000 rpm, tasa de agitación de 800 rpm, ausencia de ondas ultrasónicas, límite de oscurecimiento entre el 10 y el 20 %. La muestra se introduce para tener un oscurecimiento ligeramente mayor que 10 %. Tras la

estabilización del oscurecimiento, se lleva a cabo la medición con una duración entre la inmersión y la medición establecida en 10 s. La duración de la medición es de 30 s (30.000 imágenes de difracción analizadas). En el granulograma obtenido, se debe tener en cuenta el hecho de que una parte de la población del polvo puede estar aglomerada.

A continuación, se lleva a cabo una segunda medición (sin vaciar el tanque) con ondas ultrasónicas. La tasa de bombeo se ajusta a 2.500 rpm, la agitación a 1.000 rpm y las ondas ultrasónicas se emiten al 100 % (30 vatios). Esta tasa se mantiene durante 3 minutos y, a continuación, se vuelven a los parámetros iniciales: tasa de bombeo de 2.000 rpm, tasa de agitación de 800 rpm y ausencia de ondas ultrasónicas. Tras 10 s (para eliminar las posibles burbujas de aire), se realiza una medición de 30 s (30.000 imágenes analizadas). Esta segunda medición corresponde a un polvo desaglomerado mediante dispersión ultrasónica. Cada medición se repite al menos dos veces para comprobar la estabilidad del resultado. El aparato se calibra antes de cada sesión de trabajo mediante una muestra estándar (sílice C10 Sifrac) cuya curva de tamaño de grano se conoce. Todas las mediciones mostradas en la descripción y los intervalos anunciados corresponden a los valores obtenidos con ondas ultrasónicas.

La reducción del tamaño de partícula también garantiza la uniformidad de la mezcla con la fuente de óxido de calcio. Esta homogeneidad promueve un calentamiento uniforme y reacciones químicas consistentes durante la

cocalcinación, lo que se traduce en una calidad más predecible y controlada del producto final. El pequeño tamaño de partícula también permite una mejor incorporación del producto calcinado a la matriz de cemento, potenciando de esta manera las propiedades mecánicas del cemento resultante, tales como la

5 resistencia y la durabilidad.

Según otra realización preferida, el material arcilloso puede secarse antes de someterse al paso de molienda. El secado puede realizarse a una temperatura de 90-120, preferiblemente de 100-110 °C.

El paso de mezcla del material arcilloso con la fuente de óxido de calcio

10 puede realizarse en cualquier dispositivo de mezcla adecuado. Preferiblemente, el paso de mezcla puede realizarse en un dispositivo de molienda, tal como un molino de bolas. La mezcla del material arcilloso y la fuente de óxido de calcio puede molerse hasta una finura caracterizada por un $D_{90} < 200 \mu\text{m}$, preferiblemente un $D_{90} < 100 \mu\text{m}$. Al reducir el tamaño de partícula, la superficie

15 total del material disponible para las reacciones durante la cocalcinación aumenta significativamente. Esta superficie potenciada facilita una transferencia de calor y unas interacciones químicas más eficientes durante el procedimiento de cocalcinación, lo que resulta en una deshidroxilación más eficaz de los minerales arcillosos y la descarbonatación de la fuente de calcio.

20 La proporción del material arcilloso y la fuente de óxido de calcio se encuentra preferiblemente en el intervalo de 95/5 – 70/30 (p/p), preferiblemente 90/10 – 75/25 (p/p).

Según una realización preferida, la proporción del material arcilloso y la fuente de óxido de calcio se selecciona de modo que la mezcla del material arcilloso y la fuente de óxido de calcio contenga $> 5\%$ en peso, preferiblemente $10-25\%$ en peso o $10-20\%$ en peso, de óxido de calcio.

5 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un cemento hidráulico que comprende $45-70\%$ en peso de cemento Portland, un material adicional seleccionado del grupo que consiste en escoria granulada de alto horno molida, humo de sílice, puzolana natural, cenizas volantes silíceas, cenizas volantes calcáreas, pizarra calcinada y caliza, y un material puzolánico obtenido
10 mediante un procedimiento según el primer aspecto de la invención. Por consiguiente, se proporciona un cemento bajo en carbono que tiene un contenido reducido de clínker y que, gracias a la presencia del material puzolánico de la invención, conserva una resistencia a la compresión aceptable. En particular, el cemento hidráulico de la invención tiene una resistencia a la compresión
15 mejorada en comparación con un cemento de referencia que comprende la misma cantidad de material de aluminosilicato calcinado, pero sin la adición de una fuente de óxido de calcio.

Preferiblemente, el cemento hidráulico puede comprender $45-60\%$ en peso, preferiblemente $45-50\%$ en peso, de cemento Portland. El término
20 “cemento Portland”, también conocido como “cemento Portland ordinario (OPC)”, se refiere a un tipo de cemento hidráulico que fragua, endurece y se adhiere a otros materiales para unirlos. Los componentes principales del cemento Portland

son calcio, silicio, aluminio y hierro, que por lo general se derivan de caliza, arcilla y otros materiales naturales. Estos materiales se trituran, combinan y calientan en un horno a alta temperatura para producir clínker. Luego, este clínker se muele hasta obtener un polvo fino, a menudo con una pequeña cantidad de yeso
5 agregado para controlar el tiempo de fraguado del producto final.

Por lo tanto, el cemento Portland es preferiblemente un cemento del tipo “CEM I”, según se define en la norma europea EN 197-1:2011. Consiste en un 95-100 % de clínker de cemento Portland y hasta 5 % de un constituyente adicional minoritario, tal como caliza o yeso, que potencia las propiedades o la
10 trabajabilidad del cemento.

Preferiblemente, el cemento hidráulico de la invención es un cemento del tipo CEM II/C-M, según se define en la norma europea NF EN 197-5:2021. Este tipo de cemento se define por un contenido de cemento Portland del 50-64 % en peso, un contenido combinado del material adicional y el material puzolánico del
15 36-50 % en peso y un contenido opcional de constituyentes adicionales minoritarios (0-5 % en peso).

Según una realización preferida de la invención, el material adicional es caliza.

Preferiblemente, el cemento hidráulico de la invención es un cemento del
20 tipo CEM II/C-M (Q-LL), según se define en la norma europea EN 197-5:2021. Este tipo de cemento se define por un contenido de cemento Portland del 50-

64 % en peso y un contenido combinado de caliza y el material puzolánico del 36-50 % en peso.

Preferiblemente, el cemento hidráulico de la invención comprende 15-30 % en peso del material adicional, en particular caliza.

- 5 Preferiblemente, el cemento hidráulico de la invención comprende 15-30 % en peso del material puzolánico.

Preferiblemente, la cantidad combinada del material adicional y el material puzolánico es < 50 % en peso, preferiblemente 30-50 % en peso.

- 10 Como se usa en la presente memoria, cualquier contenido de cemento Portland, el material adicional y el material puzolánico expresado en % en peso se basa en el peso total del cemento hidráulico.

A continuación, se describirá la invención con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

- 15 Se usaron cuatro fuentes diferentes de material arcilloso como materia prima para la preparación de un material puzolánico. La tabla 1 indica la composición mineral de las materias primas según los ejemplos 1-4. Todos los valores se expresan en % en peso. La composición mineralógica de los materiales se midió mediante el procedimiento XRD Rietveld. El Rwp (valor R del perfil ponderado), que figura en la última línea de la tabla 1, es el valor que
- 20 indica la calidad o deficiencia del ajuste previsto en comparación con la configuración experimental. Cuanto menor sea este valor, mejor será la predicción.

Tabla 1:

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4
	Arcilla cruda	Arcilla cruda	Arcilla cruda	Arcilla cruda
	1	2	3	4
Montmorillonita	0	0	0	0,4
Moscovita 2M1	18	20	21	0,3
Moscovita 2M2	4	3,5	3,2	0,3
Clorita lib	4	4,6	2,2	1,4
Clinocloro-1MIIb	0	0,0	0,0	0,0
Caolinita	18	18,5	5,9	47,9
Cuarzo	33	19,3	38,6	42,1
Albita	2	3,4	0,6	0,2
Andesina An50	0	0,0	0,0	0,0
Anortita	0	0,0	0,0	0,0
Microclina	3	4,2	9,3	0,7
Hematita	1	0,5	0,4	2,6
Goethita	0	0,0	0,0	0,0
Gibbsita	0	0,0	0,0	0,0
Bayerita	0	0,0	0,0	0,0
Anatasa	0	0,1	0,1	0,5
Calcita	0	2,7	0,2	0,0

Dolomita	0	7,3	8,9	0,0
Pirita	0	0,0	1,2	0,2
Alunita	1	0,6	0,3	0,8
Actinolita	0	0,0	0,0	0,0
Illita modificada	7	7,1	4,5	2,1
Illita-esmectita	8	6,6	2,9	0,0
Siderita	0	0,5	0,2	0,3
Oligoclasea An25	1	1,2	0,0	0,0
Sanidina	1	0,2	0,6	0,3
Na0.56				
Rwp	8	7	8	10

En todos los ejemplos, la materia prima arcillosa se secó a 105 °C y luego se molió hasta obtener un diámetro de partícula $d_{90} < 200 \mu\text{m}$. Posteriormente, se mezcló la materia prima arcillosa con caliza, es decir, el

5 producto “BL200” suministrado por Omya, que consiste en 100 % en peso de calcita (CaCO_3). La mezcla se llevó a cabo en un molino de bolas planetario PM 400 de Retsch durante menos de 10 minutos.

Ejemplo 1

La arcilla cruda 1 del ejemplo 1 y la caliza se usaron en diferentes

10 proporciones de mezcla. En el ejemplo 1.1, se usó la arcilla cruda 1 sin agregar caliza como ejemplo de referencia. En los ejemplos 1.2, 1.3 y 1.4, la arcilla cruda

1 se mezcló con caliza en proporciones de 90/10, 80/20 y 60/40, respectivamente. La composición mineralógica de los ejemplos 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 se da en la tabla 2. Todos los valores se dan en % en peso.

Tabla 2:

	Ej. 1.1	Ej. 1.2	Ej. 1.3	Ej. 1.4
	Arcilla cruda 1	Arcilla cruda 1 + BL200 (90/10)	Arcilla cruda 1 + BL200 (80/20)	Arcilla cruda 1 + BL200 (60/40)
Montmorillonita	0,0	0,0	0,0	0,0
Moscovita 2M1	18,4	16,1	14,3	10,7
Moscovita 2M2	4,1	3,9	3,5	2,6
Clorita lib	3,9	3,9	3,5	2,6
Clinocloro-1MIIb	0,0	0,0	0,0	0,0
Caolinita	18,0	16,5	14,6	11,0
Cuarzo	32,8	29,1	25,8	19,4
Albita	1,8	1,8	1,6	1,2
Andesina An50	0,0	0,0	0,0	0,0
Anortita	0,0	0,0	0,0	0,0
Microclina	2,6	2,0	1,7	1,3
Hematita	0,6	0,5	0,4	0,3
Goethita	0,0	0,0	0,0	0,0

Gibbsita	0,0	0,0	0,0	0,0
Bayerita	0,0	0,0	0,0	0,0
Anatasa	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	0,1	10,0	19,9	39,8
Dolomita	0,2	0,0	0,0	0,0
Pirita	0,3	0,0	0,0	0,0
Alunita	0,7	0,6	0,6	0,4
Actinolita	0,0	0,0	0,0	0,0
Illita modificada	6,9	6,2	5,5	4,2
Illita-esmectita	7,6	7,3	6,5	4,9
Siderita	0,3	0,0	0,0	0,0
Oligoclase An25	0,9	0,8	0,7	0,5
Sanidina	0,6	0,5	0,5	0,3
Na _{0.56}				

Ejemplo 2

En el ejemplo 2.1, se usó la arcilla cruda 2 sin agregar caliza como ejemplo de referencia. En los ejemplos 2.2, 2.3 y 2.4, la arcilla cruda 2 se mezcló con caliza en proporciones de 90/10, 80/20 y 60/40, respectivamente. La composición mineralógica de los ejemplos 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 se muestra en la tabla 3. Todos los valores se expresan en % en peso.

Tabla 3:

	Ej. 2.1	Ej. 2.2	Ej. 2.3	Ej. 2.4
	Arcilla cruda 2	Arcilla cruda 2 + BL200 (90/10)	Arcilla cruda 2 + BL200 (80/20)	Arcilla cruda 2 + BL200 (60/40)
Montmorillonita	0,0	0,0	0,0	0,0
Moscovita 2M1	19,8	19,6	17,4	13,1
Moscovita 2M2	3,5	2,5	2,2	1,7
Clorita lib	4,6	4,7	4,2	3,1
Clinocloro-1MIlb	0,0	0,0	0,0	0,0
Caolinita	18,5	15,6	13,9	10,4
Cuarzo	19,3	17,8	15,8	11,9
Albita	3,4	3,6	3,2	2,4
Andesina An50	0,0	0,0	0,0	0,0
Anortita	0,0	0,0	0,0	0,0
Microclina	4,2	3,8	3,4	2,5
Hematita	0,5	0,5	0,4	0,3
Goethita	0,0	0,0	0,0	0,0
Gibbsita	0,0	0,0	0,0	0,0
Bayerita	0,0	0,0	0,0	0,0
Anatasa	0,1	0,3	0,3	0,2

Calcita	2,7	11,9	21,7	41,1
Dolomita	7,3	5,9	5,3	3,9
Pirita	0,0	0,0	0,0	0,0
Alunita	0,6	0,4	0,4	0,0
Actinolita	0,0	0,0	0,0	0,0
Illita modificada	7,1	6,1	5,4	4,1
Illita-esmectita	6,6	5,7	5,1	3,8
Siderita	0,5	0,4	0,3	0,3
Oligoclase An ₂₅	1,2	1,1	1,0	0,7
Sanidina Na _{0.56}	0,2	0,0	0,0	0,0

Ejemplo 3

En el ejemplo 3.1, se usó la arcilla cruda 3 sin agregar caliza como ejemplo de referencia. En los ejemplos 3.2, 3.3 y 3.4, la arcilla cruda 3 se mezcló con caliza en proporciones de 90/10, 80/20 y 60/40, respectivamente. La composición mineralógica de los ejemplos 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se muestra en la tabla 4. Todos los valores se expresan en % en peso.

Tabla 4:

	Ej. 3.1	Ej. 3.2	Ej. 3.3	Ej. 3.4
	Arcilla cruda 3	Arcilla cruda 3 + BL200 (90/10)	Arcilla cruda 3 + BL200 (80/20)	Arcilla cruda 3 + BL200 (60/40)
Montmorillonita	0,0	0,0	0,0	0,0
Moscovita 2M1	21,0	18,9	16,8	12,6
Moscovita 2M2	3,2	2,8	2,5	1,9
Clorita lib	2,2	2,0	1,8	1,3
Clinocloro-1MIlb	0,0	0,0	0,0	0,0
Caolinita	5,9	5,3	4,7	3,6
Cuarzo	38,6	34,7	30,9	23,1
Albita	0,6	0,5	0,5	0,3
Andesina An50	0,0	0,0	0,0	0,0
Anortita	0,0	0,0	0,0	0,0
Microclina	9,3	8,4	7,5	5,6
Hematita	0,4	0,3	0,3	0,2
Goethita	0,0	0,0	0,0	0,0
Gibbsita	0,0	0,0	0,0	0,0
Bayerita	0,0	0,0	0,0	0,0
Anatasa	0,1	0,1	0,1	0,1

Calcita	0,2	10,1	20,1	39,9
Dolomita	8,9	8,0	7,1	5,3
Pirita	1,2	1,1	1,0	0,7
Alunita	0,3	0,3	0,3	0,2
Actinolita	0,0	0,0	0,0	0,0
Illita modificada	4,5	4,1	3,6	2,7
Illita-esmectita	2,9	2,6	2,3	1,7
Siderita	0,2	0,2	0,1	0,1
Oligoclase An25	0,0	0,0	0,0	0,0
Sanidina Na0.56	0,6	0,5	0,5	0,3

Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia)

En el ejemplo 4.1, se usó la arcilla cruda 4 sin agregar caliza como referencia. En los ejemplos 4.2, 4.3 y 4.4, la arcilla cruda 4 se mezcló con caliza en proporciones de 90/10, 80/20 y 60/40, respectivamente. La composición mineralógica de los ejemplos 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se muestra en la tabla 5. Todos los valores se expresan en % en peso.

Tabla 5:

	Ej. 4.1	Ej. 4.2	Ej. 4.3	Ej. 4.4
	Arcilla cruda 4	Arcilla cruda 4 + BL200 (90/10)	Arcilla cruda 4 + BL200 (80/20)	Arcilla cruda 4 + BL200 (60/40)
Montmorillonita	0,4	0,4	0,3	0,2
Moscovita 2M1	0,3	0,2	0,2	0,2
Moscovita 2M2	0,3	0,2	0,2	0,2
Clorita lib	1,4	1,3	1,1	0,8
Clinocloro-1MIIb	0	0	0	0
Caolinita	47,9	43,1	38,3	28,7
Cuarzo	42,1	37,9	33,7	25,2
Albita	0,2	0,1	0,1	0,1
Andesina An50	0	0	0	0
Anortita	0	0	0	0
Microclina	0,7	0,6	0,6	0,4
Hematita	2,6	2,4	2,1	1,6
Goethita	0	0	0	0
Gibbsita	0	0	0	0
Bayerita	0	0	0	0
Anatasa	0,5	0,5	0,4	0,3

Calcita	0	10	20	40
Dolomita	0	0	0	0
Pirita	0,2	0,2	0,1	0,1
Alunita	0,8	0,7	0,7	0,5
Actinolita	0	0	0	0
Illita modificada	2,1	1,9	1,7	1,3
Illita-esmectita	0	0	0	0
Siderita	0,3	0,2	0,2	0,2
Oligoclase An25	0	0	0	0
Sanidina Na0.56	0,3	0,3	0,3	0,2

Calcinación

Las mezclas de los ejemplos 1.1 - 4.4 se colocaron en crisoles de alúmina y luego se calcinaron en un horno de laboratorio a 800 °C durante 3 horas.

5 Cemento compuesto

Se preparó un cemento compuesto bajo en carbono mezclando 50 % en peso de cemento Portland (CEM I de SPLC 52.5 N), 25 % en peso de caliza (BL200 de Omya) y 25 % en peso del material calcinado de las tablas 2, 3, 4 y 5. El material calcinado en cada caso presentó una distribución del tamaño de

10 partícula caracterizada por un d_{50} de 17 μm .

Mediciones de resistencia a la compresión

Las resistencias a la compresión a los 28 días se probaron según EN-196-

1.

La tabla 6 muestra los valores de resistencia a la compresión obtenidos

5 para los ejemplos 1.1-4.4.

Tabla 6:

Ejemplo	28d-resistencia a la compresión (MPa)
1.1	37,2
1.2	39,9
1.3	40,8
1.4	33,7
2.1	40,4
2.2	42,0
2.3	40,0
2.4	34,6
3.1	35,3
3.2	37,0
3.3	38,7
3.4	32,5
4.1	47,4

4.2	45,7
4.3	46,0
4.4	38,9

La Figura 1 muestra la resistencia a la compresión de cada una de las materias primas arcillosas usadas en los ejemplos 1, 2, 3 y 4 en función de la proporción del material arcilloso y la caliza.

5 Como se puede observar en la Fig. 1, en los ejemplos 1, 2 y 3 la resistencia a la compresión aumenta cuando el material arcilloso con un contenido de moscovita superior al 20 % en peso se cocalcina con caliza. En los ejemplos 1 y 3, esto se cumple con la adición de hasta un 20 % en peso de caliza, pero no con la adición de un 40 % en peso de caliza. En el ejemplo 2,
10 esto solo se cumple con la adición de un 10 % en peso de caliza. El tipo de arcilla usado en el ejemplo 2 requiere menos caliza, ya que esta arcilla contiene originalmente más caliza que el material arcilloso usado en los ejemplos 1 y 3.

15 Por el contrario, la cocalcinación de material arcilloso con caliza da lugar a una disminución de la resistencia a la compresión, como se demuestra en el ejemplo 4, a pesar de un alto contenido de caolinita del 47,9 % en peso (Tabla 1), si el contenido de moscovita es bajo, y en particular inferior al límite inferior (1 % en peso) requerido por la invención. Los ejemplos demuestran que la adición de una fuente de óxido de calcio solo es beneficiosa si la formulación contiene un contenido significativo de moscovita. El ejemplo 4 demuestra que la

cocalcinación de arcilla que tiene un contenido de moscovita inferior al 1 % en peso no tiene ningún efecto beneficioso en el caso de un alto contenido de caolinita.

Ejemplos 5 y 6

- 5 En los ejemplos 5 y 6, se mezcló la arcilla cruda 1 con escoria de acero o finos de hormigón reciclado recuperados de las operaciones de producción de hormigón (CDW), que tiene la siguiente composición:

Tabla 7

	Escoria de acero	CDW
LOI 950°C (% en peso)	3,7	19,63
SiO ₂ (% en peso)	10,21	31,43
Al ₂ O ₃ (% en peso)	2,88	6,19
Fe ₂ O ₃ (% en peso)	30,65	3,92
CaO (% en peso)	43,25	32,74
MgO (% en peso)	5,8	1,99
K ₂ O (% en peso)	<0,05	0,77
Na ₂ O (% en peso)	0,05	1,04
SO ₃ (% en peso)	0,21	1,54
TiO ₂ (% en peso)	0,23	0,44
Mn ₂ O ₃ (% en peso)	1,83	0,1
P ₂ O ₅ (% en peso)	1	0,14

Cr ₂ O ₃ (% en peso)	0,24	<0,05
ZrO ₂ (% en peso)	<0,05	<0,05
SrO (% en peso)	<0,05	<0,05
Total (% en peso)	100,1	100

En el ejemplo 5.1, se usó la arcilla cruda 1 sin agregar escoria de acero como referencia. En los ejemplos 5.2 y 5.3, la arcilla cruda 1 se mezcló con escoria de acero en una proporción de 90/10 y 80/20, respectivamente.

- 5 En el ejemplo 6.1, se usó la arcilla cruda 1 sin agregar CDW como referencia. En los ejemplos 6.2 y 6.3, la arcilla cruda 1 se mezcló con CDW en una proporción de 90/10 y 80/20, respectivamente.

Calcinación

- Las mezclas de los ejemplos 5.1 - 6.3 se colocaron en crisoles de alúmina
10 y luego se calcinaron en un horno de laboratorio a 800 °C durante 3 horas.

Cemento compuesto

- Se preparó un cemento compuesto bajo en carbono mezclando 50 % en peso de cemento Portland (CEM I de SPLC 52.5 N), 25 % en peso de caliza (BL200 de Omya) y 25 % en peso del material calcinado de los ejemplos 5 y 6.
15 El material calcinado en cada caso presentó una distribución del tamaño de partícula caracterizada por un d₅₀ de 17 µm.

Mediciones de resistencia a la compresión

Las resistencias a la compresión a los 28 días se probaron según EN-196-

1.

La tabla 8 muestra los valores de resistencia a la compresión obtenidos

5 para los ejemplos 5.1-6.3.

Tabla 8:

Ejemplo	28d-resistencia a la compresión (MPa)
5.1	38,7
5.2	39,1
5.3	40,1
6.1	38,7
6.2	42,5
6.3	41,7