

CONAMA 2020

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

EL ROL DE LAS ARCILLAS ACTIVADAS
TÉRMICAMENTE PARA EL ALCANCE DE
LA NEUTRALIDAD MEDIOAMBIENTAL
POR LA INDUSTRIA DEL CEMENTO



TÍTULO



Autor Principal: Dr. Rafael Talero Morales (PhD-UCM. I+D+i, SACAH S.L. – España; E-mail: rtalero@sacach.com)

Otros autores: Dr. Carlos Hernando Aramburo Varela (PhD-UPM. Consultor Independiente – Colombia); Dr. César Pedrajas Nieto-Márquez (PhD-UCLM. I+D, Cementos ARGOS S.A. – Colombia); Ing. Luiz Felipe Pinho (II-USP. DYNAMIS S.L. – Brasil)

LAS ARCILLAS ACTIVADAS TÉRMICAMENTE Y SU POTENCIAL EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.

Palabras Clave: minimizar GEI, adiciones puzolánicas, arcillas activadas, cemento verde

RESUMEN

La activación térmica de arcillas para producir puzolanas artificiales a gran escala de elevada reactividad es una de las tecnologías más importantes que se acaban de desarrollar y poner a punto a escala industrial para reducir las emisiones de CO₂ en la fabricación del cemento. Este documento técnico pretende dar el fundamento científico de la activación térmica de arcillas para producir un material cementíceo suplementario (MCS) de extraordinaria calidad basada en los contenidos de sus factores hidráulicos, sílice reactiva (SiO₂^{r-}) y alúmina reactiva (Al₂O₃^{r-}) muy especialmente y, sobre todo, su proceso de producción y la optimización de su uso en los nuevos cementos caracterizados por su mejor desempeño, prestaciones y durabilidad.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, en la industria del cemento se está trabajando en la búsqueda y utilización de nuevos materiales cementíceos suplementarios (MCSs) que permitan la reducción del factor clínker/cemento de forma significativa. Los tradicionalmente utilizados en España son las escorias siderúrgicas, las puzolanas naturales y las cenizas volantes, sobre todo. Para el caso de estas últimas y ante la obligatoriedad de reducir las emisiones de gases de Efecto Invernadero (GEI) y los compromisos adquiridos en la Conferencia COP21, se ha iniciado el cierre de las plantas de generación eléctrica con base en carbón, por lo que su disponibilidad va a verse muy afectada y seriamente comprometida en el futuro próximo.

En la Figura 1, se puede observar la escasa disponibilidad de MCSs convencionales en relación con la existencia de piedra caliza y de arcillas activables. La disponibilidad en el globo terráqueo de arcillas susceptibles de ser activadas térmicamente es bastante grande lo que las convierte en el MCS de mayor potencial para la industria del cemento y más aun teniendo en cuenta la drástica disminución en la oferta de ceniza volante que se va a producir en breve.

Surge entonces, la necesidad de activar térmicamente arcillas por ser, además, un MCS de muy elevada reactividad puzolánica donde el productor de cemento tiene también el control de su capacidad de producción y de su calidad, sobre todo, haciéndose necesario, por tanto y antes de todo, dar claridad a los términos y diferenciar «arcilla calcinada» de «arcilla activada» térmicamente, pues el primer término, que es el que más está apareciendo ahora en artículos [1,2] y en otras publicaciones, incluye también a las arcillas calcinadas de la industria cerámica y ladrillera cuya actividad puzolánica es muy baja [3,4], mientras que el segundo término no las incluye siendo además su actividad puzolánica mucho mayor [5,6], por cuya razón, en lo sucesivo se denominará siempre, como se debe, «arcilla activada» térmicamente (simbolizada AA en este artículo) y no «arcilla calcinada».

De este modo, el sector cementero puede avanzar hacia una mayor sostenibilidad mediante el desarrollo industrial de esta nueva tecnología para producir AA en cada una de sus fábricas. Ya que este proceso de producción puede llegar a tener incluso una reducción de niveles de emisiones de CO₂ muy considerable: cerca del 70% comparado con el de la fabricación de clinker Portland. Sin menoscabo tampoco y, por otra parte, de una reducción muy importante también en el consumo de energía por causa de que el proceso de activación térmica de la arcilla requiere temperaturas menores que las de clinkerización.

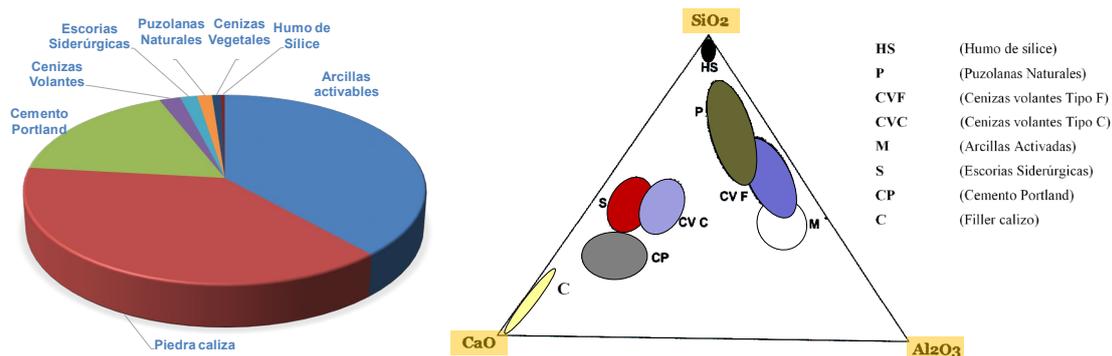
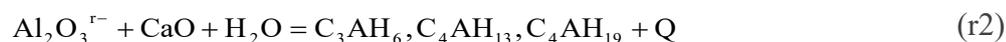


Figura 1. Disponibilidad de MCSs a nivel mundial. Su variabilidad en función de su composición.

Clasificación de las adiciones puzolánicas por su carácter químico.

Clasificar y catalogar las puzolanas en función de su origen, o por sus contenidos totales de óxidos y, en definitiva, en función de su composición química [7-9], es insuficiente y en nada significativo para la caracterización de su reactividad. Por ello, Rafael Talero propuso una clasificación muy diferente basándose para ello en los resultados y conclusiones de sus investigaciones realizadas con o sin otros autores [10-31], la cual está fundamentada en su carácter químico fruto de sus correspondientes contenidos de sílice reactiva, SiO₂^r(%), y alúmina reactiva, Al₂O₃^r(%) muy especialmente (o aluminio, Al, tetra- y/o penta-coordinado, que, en el caso del metacaolín, le conforman, en realidad, una estructura metaestable y similar, en cierto modo, a la fase cristalina de la χ -alúmina [5]). Es decir, por las prestaciones que, en iguales circunstancias y a igualdad de todo lo demás, es capaz de proporcionar, más pronto o más tarde (según sea el estado físico de la puzolana, amorfo o vítreo, respectivamente, además de la forma y el tamaño medio de sus partículas), cada adición puzolánica natural o artificial formando parte de los cementos y/o de sus productos derivados: hormigones, morteros, pastas y prefabricados.

A continuación, se detallan las reacciones químicas en las que se encuentran involucrados los factores hidráulicos (sílice reactiva, SiO₂^r, y alúmina reactiva, Al₂O₃^r) de las puzolanas cuando reaccionan químicamente con la cal apagada en medio acuoso y a temperatura ambiente, cuanto mucho más rápido, lógicamente, con la portlandita de la fracción del cemento Portland con la que se hayan mezclado:



En este sentido, es de vital importancia poder conocer, por tanto, el carácter químico de una puzolana a través de la determinación del contenido de sus factores hidráulicos: $\text{SiO}_2^{\text{r-}}$ (%) y $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$ (%). Puesto que, en función de su carácter químico, la puzolana va a tener una influencia muy distinta en todas las propiedades, desempeños y comportamientos de los materiales de base cemento Portland de los que forme parte. Desde su estado fresco al recién endurecido y al endurecido del todo: comportamiento reológico de sus pastas frescas [1,11], calor de hidratación [10,12-15], desempeño mecánico-resistente [16,17] y durabilidad frente al ataque, por separado y en exclusiva, de sulfatos [3,4,8,9,16-23] y cloruros [24-31] y de los demás ataques químicos agresivos naturales a los que se tengan que enfrentar (ataque del agua de mar –o ataque de los cloruros y los sulfatos juntos–, reactividad árido-álcali y carbonatación) en los que la forma y tamaño medio de sus partículas pueden influir también para mejor o para peor, en el caso de las puzolanas silíceas en naturaleza y silícicas en carácter químico tipo humo de sílice [10,15,20,21,26,28] y diatomeas sobre todo [12,16,20,21,26], respectivamente.

METODOLOGÍA

El término «arcilla» se refiere tanto a un grupo de filosilicatos como a una división granulométrica de las rocas detríticas. Dicho término también designa, de forma poco precisa, un sedimento o una roca constituidos, en gran parte, por minerales de la arcilla [32].

Desde un punto de vista granulométrico, la arcilla es toda fracción menor de 1/125 mm ($\approx 4\mu\text{m}$) de una roca detrítica, independientemente de cuál sea su composición. Aunque no existe un límite de tamaño preciso para los minerales de la arcilla, la mayoría no superan las 2 μm .

Los minerales de la arcilla pertenecen al grupo de los filosilicatos y se presentan en cristales muy pequeños, de tamaño micrométrico y de hábito laminar o fibroso. Desde un punto de vista químico, son aluminosilicatos hidratados, procedentes de la alteración química de rocas ígneas y metamórficas y se incorporan a las rocas sedimentarias como minerales detríticos. El resto se forma en determinados ambientes sedimentarios y pedogenéticos o bien durante la diagénesis. Durante el ciclo sedimentario, los minerales de las arcillas pueden sufrir transformaciones por degradación (deformación estructural, empobrecimiento en iones) o bien el proceso contrario (fijación de iones, regeneración de estructuras degradadas). A su vez, las rocas ígneas y las metamórficas de las que provienen son los minerales más abundantes de la corteza terrestre –silicatos– en la que ocupan del 60 al 65% de su volumen total, con una estructura cristalina que permite una gran capacidad de intercambio y retención de agua.

Dicha estructura cristalina está constituida esencialmente por dos tipos de capas: las tetraédricas y las octaédricas [33]. La capa tetraédrica tiene el grupo Si_2O_5 como unidad básica, con el silicio en coordinación tetraédrica y tres oxígenos de cada tetraedro compartidos con los adyacentes formando una estructura hexagonal (Figura 2). Una parte de los átomos de silicio pueden ser sustituidos por átomos de aluminio y, ocasionalmente, por Fe (III).

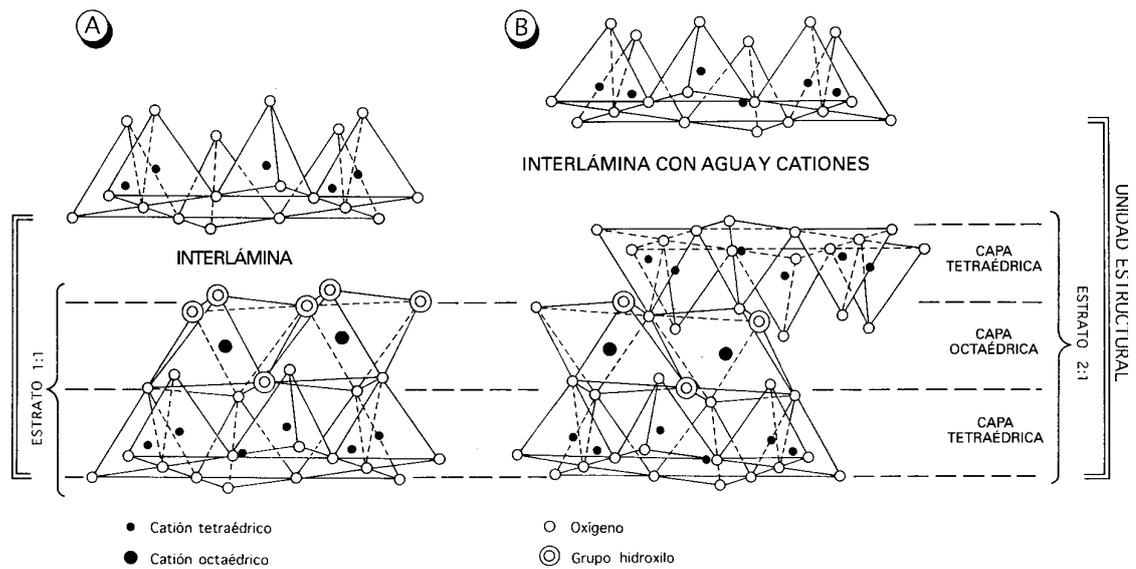


Figura 2. Estructura de los minerales de la arcilla. A) Estrato del tipo 1:1. B) Estrato del tipo 2:1 [Grim R.F].

En cambio, la capa octaédrica está constituida por un catión, generalmente, Al, Mg, Fe (II) o Fe (III), en coordinación octaédrica con iones oxígeno o hidroxilo. La unidad estructural más pequeña de la capa octaédrica consta de tres octaedros y según el grado de ocupación de las posiciones octaédricas, las capas pueden ser dioctaédricas o trioctaédricas. Los minerales dioctaédricos son aquellos en los que sólo dos de los tres octaedros de la unidad estructural presentan un catión en el centro. Cuando todas las posiciones octaédricas están ocupadas, los minerales se denominan trioctaédricos, y, en dicho caso, los cationes que ocupan las posiciones octaédricas son divalentes (Mg, Fe (II)), mientras que, en los minerales dioctaédricos, las posiciones octaédricas están ocupadas por cationes trivalentes (Al, Fe (III)).

El apilamiento de las capas y las sustituciones de los iones determinan diferentes tipos de minerales de la arcilla. Según el apilamiento de las capas se dividen en dos grandes grupos: los constituidos por una capa tetraédrica y otra capa octaédrica, las cuales comparten átomos de oxígeno (tipo 1:1) y los formados por dos capas tetraédricas separadas por una octaédrica (tipo 2:1). Cada una de estas unidades recibe el nombre de «estrato». El espacio entre dos estratos se llama «espacio interlaminar» (Figura 2). Cuando los estratos son eléctricamente neutros, es decir, cuando los cationes estructurales están compensados por oxígeno o hidroxilos, los espacios interlaminares se hallan vacíos. Sin embargo, los estratos presentan a menudo una carga negativa debido a las sustituciones catiónicas y, en estos casos, se unen mediante cationes y cationes hidratados que compensan esta carga. Los cationes interlaminares más frecuentes son el potasio, el magnesio, el calcio y el sodio. A veces, la ocupación del espacio interlaminar se estructura en una capa octaédrica adicional, llamada «capa brucítica», y da lugar a las arcillas tipo 2:1:1. El conjunto de un estrato más la capa interlaminar constituyen una unidad estructural que sirve de base para establecer la clasificación de las arcillas [34] que se verá más adelante. Otros criterios que se tienen en cuenta, aunque menos, son la composición química y la geometría de la superposición de los estratos.

A menudo, los minerales de la arcilla no están constituidos solamente por un tipo de estrato, sino que presentan apilamientos de dos (raramente de tres) tipos diferentes. Estas estructuras se denominan «interestratificados». Los apilamientos pueden ser regulares o no. Cuando son

regulares los minerales reciben nombres específicos (corrensita, rectorita, etc.). Sin embargo, el caso más frecuente es el de los apilamientos irregulares y, entonces, los minerales adoptan los nombres de sus componentes. Los interestratificados más corrientes son los de tipo illita-esmectita y clorita-esmectita. La interestratificación es posible a causa de los débiles enlaces tanto químicos como estructurales que hay entre los estratos.

Generalmente, el análisis químico global de una muestra de arcilla ofrece muy poca información, ya que la mayoría de ellas contiene diversos minerales de la arcilla junto con otros minerales acompañantes. La práctica imposibilidad de separar fases puras da pie a que el análisis químico global tenga un valor relativo y muy subjetivo y, además, su aplicación queda reducida a muestras mono-minerales o a la resolución de algunos problemas específicos.

Finalmente, otro parámetro químico típico de las arcillas a considerar es su «capacidad de intercambio catiónico» (cation exchange capacity). Se utiliza con el fin de determinarle a la arcilla la cantidad de iones intercambiables que pueden fijarse en su estructura cristalina. Tanto en los espacios interlaminares como en la superficie de los granos [32].

Las arcillas se componen, por tanto, de rocas sedimentarias formadas, como se ha dicho antes, por filosilicatos del llamado «grupo de minerales de las arcillas», que comprende, a su vez, los grupos siguientes [35]:

1. Grupo de la kandita (mineral principal: caolinita).
2. Grupo de la illita (mineral principal: illita).
3. Grupo de las esmectitas (mineral principal: montmorillonita).
4. Grupo de la vermiculita (mineral principal: vermiculita).
5. Grupo de la paligorskita (mineral principal: paligorskita).

Todos los minerales de la arcilla tienen hábito laminar, excepto los de este último grupo, que presentan morfología fibrosa. De los cinco grupos, las más susceptibles de ser activadas térmicamente son las de los tres primeros. Las arcillas contienen como máximo 60% de filosilicatos. Sus componentes restantes son minerales detríticos (cuarzo, óxidos de hierro, feldespatos, etc.) o bien minerales sedimentarios de neoformación (carbonatos y sulfatos). Entre los óxidos de hierro se pueden encontrar hematita, entre los carbonatos; calcita y dolomita, y entre los sulfatos, yeso. Asimismo, pueden contener también zeolitas, sulfuros, etc., así como también componentes amorfos o poco cristalinos, tales como ópalo, imogolita o alofana, mientras que dentro de la fracción más gruesa se pueden hallar fósiles, materia orgánica y fragmentos de roca [36].

Las arcillas sedimentarias pueden provenir de dos procesos de formación diferentes. Se consideran como de origen:

- Primario (las arcillas residuales): aquellas formadas por la alteración de una roca “madre” y permanecen en el lugar de su formación. Este es el caso del caolín, originado por la hidrólisis de rocas pelíticas y cuarzo-feldespáticas las cuales se verán con algo más de detalle en el párrafo siguiente.
- Secundario (las arcillas de transporte): aquellas otras arcillas formadas por transporte y posterior sedimentación de elementos detríticos. Son más frecuentes que las anteriores y presentan formaciones mucho más extensas y de mayor potencia, pudiendo presentar un

aspecto muy diferente en función de su diversa localización.

Las rocas pelíticas se caracterizan por la presencia de minerales altamente aluminicos. Las variedades metamórficas derivan de materiales arcillosos y engloban pizarras, esquistos, gneises pelíticos y cornubianitas. Las rocas cuarzo-feldespáticas, grauvacas, arcosas y rocas ígneas ácidas, se transforman, en cambio, en gneises o corneanas.

La mayor parte de las rocas pelíticas se describen adecuadamente en el sistema químico KFMASH, cuyos componentes son: K_2O , FeO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 y H_2O [37]: Además, puede contener como componentes minoritarios más importantes: Fe_2O_3 ; TiO_2 , MnO , CaO , Na_2O y C , componentes que pueden generar subsistemas particulares susceptibles de formar nuevos minerales o variar las estabildades minerales conocidas [38-40]. En relación con las pelitas, las rocas cuarzo-feldespáticas contienen, en general, proporciones menores de Al_2O_3 , FeO , y MgO , y mayores de K_2O , Na_2O y CaO . El sistema más adecuado para su estudio es en este caso, el CKNASH [40].

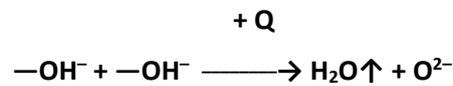
Los minerales metamórficos de las rocas pelíticas corresponden, mayoritariamente, a las fases minerales del diagrama triangular AFM [41]: pirofilita, andalucita, sillimanita, cianita, estauroilita, cloritoide, corderita, granate, hiperstena, clorita, biotita, además de cuarzo y moscovita o feldespato potásico. La mineralogía metamórfica de las rocas cuarzo-feldespáticas se expresa en los diagramas AKN: Al_2O_3 - $KAlO_2$ - $NaAlO_2$ y ACN: Al_2O_3 - $CaAl_2O_4$ - $NaAlO_2$ [40,41]. Las fases minerales que quedan descritas en dichos diagramas son: pirofilita, andalucita, sillimanita, cianita, albita, anortita, jadeíta, feldespato potásico, lawsonita, margarita, paragonita y moscovita.

Las rocas pelíticas son buenas indicadores del metamorfismo porque son altamente sensitivas a los cambios de presión y temperatura. Esta característica viene dada por la gran variedad química y mineralógica y por el tamaño de grano fino que presentan, generalmente, a grado bajo y medio. En contraposición, las rocas cuarzo-feldespáticas son más refractarias. En este caso, las asociaciones minerales características aparecen sólo en condiciones de grado alto y/o presión elevada.

Finalmente, entre las alteraciones hidrotermales en granitos s.s. de emplazamiento epizonal o mesozonal se encuentra la «caolinitización» que es una alteración caracterizada por el reemplazo de las micas y los feldespatos por caolinita y la disolución del cuarzo, creando masas casi monominerales de color blanco. Geoquímicamente, representa una alteración extrema que sólo se da en sistemas de baja temperatura (< 200 °C) con circulación de fluidos muy ácidos. Ejemplos de zonas caolinitizadas son las existentes en Cornualles [42]; en España, Penouta o Golpejas [43,44]. Similar a ésta es la «argilización», proceso que implica la formación de arcillas (caolinita y montmorillonita) a costa de los feldespatos y de las micas.

Macroscópicamente, las rocas arcillosas son blandas, terrosas, finamente divididas y pulverulentas pudiendo deshacerse con la mano y teniendo un tacto oloroso y suave estando constituidas por agregados cristalinos de silicatos y aluminatos hidratados como se dijo antes. Son muy variables en su color: gris, verde, rojo, marrón (estos dos últimos colores suelen estar justificados por la menor o mayor presencia de hematita (Fe_2O_3)), etc. Las variedades negras son muy ricas en sustancias carbonosas, aunque suelen ser, en cambio, de color blanco cuando son muy puras.

Tanto la caolinita, como la montmorillonita y la illita, sometidas a un calentamiento adecuado, pueden activarse como resultado de un proceso de deshidroxilación que sufren o pérdida de grupos OH^- de su red cristalina, mediante la reacción química siguiente:



La temperatura óptima mediante la cual se alcanza este propósito suele oscilar entre 600 °C y 800 °C, dependiendo de la composición en minerales arcillosos de la propia arcilla. En síntesis, la descomposición térmica de la arcilla empieza a 120 °C con la pérdida de humedad (el agua higroscópica, coloidal y de hidratación, y la físicamente adsorbida, o absorbida en poros del material). Después y a medida que se incrementa la temperatura del proceso, los grupos hidroxilo integrantes de la red cristalina de la arcilla empiezan a separarse de la misma (etapa de deshidroxilación), debido al aumento de la energía de vibración que se les confiere, alcanzando el valor o grado de agitación térmica suficiente para poderse unir con un protón cercano y formar una molécula de agua que se va a la atmósfera para finalmente separarse de la estructura cristalina dejándola, además, en estado amorfo que no vítreo como el de las cenizas volantes. A temperaturas superiores a 920 °C la arcilla activada se vuelve muy inestable y se posibilita la formación de espinela, pseudo-mullita o pre-mullita y mullita incluso [45]. En la Figura 3 se muestra el comportamiento térmico de las arcillas más comunes [46]. Los valores de temperatura aquí mencionados corresponden a arcillas caoliníticas.

Mediante el proceso de activación térmica de las arcillas se está produciendo una puzolana artificial con carácter químico aluminico, según R. Talero [10-31], puesto que al liberar a la atmósfera el agua químicamente combinada de la arcilla se está actuando sobre el índice de coordinación del aluminio que era 6 [45] encontrándose, tras este proceso térmico, en condiciones óptimas (en coordinación 4 o 5) para reaccionar químicamente y con suma rapidez con la portlandita de la fase líquida del cemento Portland desde las primerísimas edades de su hidratación. Pues no en vano y, como se acaba de decir, su estado físico es amorfo que no vítreo como el de las cenizas volantes, lo que justifica, por otra parte, que la reacción puzolánica de estas últimas tenga que ser y sea de hecho, en las mismas circunstancias y a igualdad de todo lo demás, mucho más lenta, necesariamente.

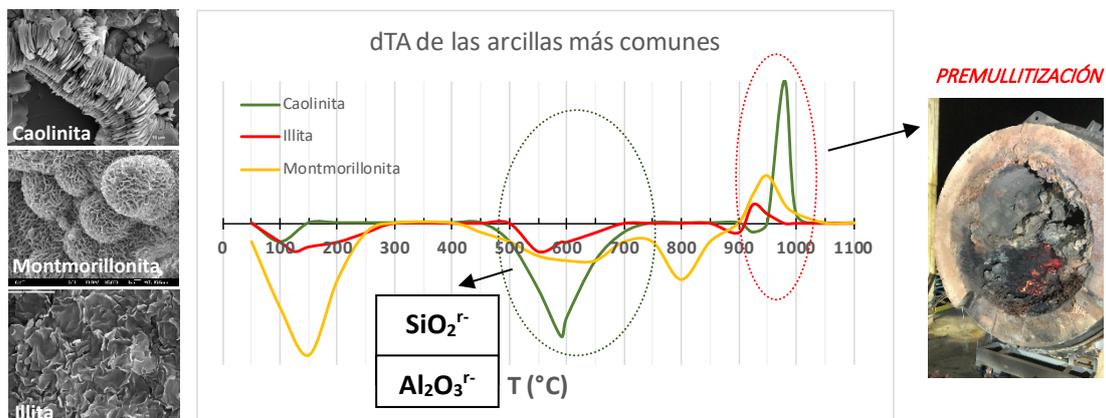


Figura 3. Comportamiento térmico de las arcillas más comunes y sus consecuencias para su puzolanicidad final resultante a cada temperatura.

Por ello y aunque las arcillas caoliníticas son las que poseen un mayor contenido de aluminio, a priori, no debe de existir una restricción taxativa respecto a qué arcilla es aprovechable para producir una puzolana artificial mediante su activación térmica y qué otra no lo es. Aunque finalmente y, en cualquier caso, su aptitud debe de ser evaluada, de acuerdo con el contenido de SiO_2^- (%) y Al_2O_3^- (%) que contiene cada mezcla de arcillas y que es posible generarle durante su proceso de activación térmica. En la Figura 4 se puede observar la actividad puzolánica de una arcilla caolinítica, determinada mediante la norma EN 196-5 [47], antes y después de su óptima activación térmica.

RESULTADOS

En primer lugar, la arcilla debe de pasar por los procesos de secado, activación y enfriamiento. Además, y en el caso que la arcilla a activar tenga un contenido elevado de hierro (mayor al 4%), es importante garantizar el cambio de color de la arcilla al gris durante el proceso de su activación térmica, para generarle características puzolánicas a la par que favorecerle así su mezcla y homogeneización de su color gris con el del cemento Portland.

Los principales parámetros para obtener arcilla térmicamente activada y garantizar su cambio de color son el control preciso de la temperatura adecuada de calcinación y de la concentración de oxígeno en los gases en los equipos de secado, activación y enfriamiento.

La tecnología utilizada para el sistema de combustión de los procesos de secado y activación térmica permite la operación con combustible sólido, asegurando la estabilidad de la llama incluso en un proceso con temperaturas más bajas (menos de 900 °C).

El secado y la activación térmica de las arcillas se pueden realizar mediante hornos rotatorios o con «tecnología flash». En el caso del uso de hornos rotatorios, es posible reutilizar hornos existentes en fábricas de cemento que estén ya fuera de servicio o aún no, para adaptarlos, en cualquier caso, a su nueva condición de calentamiento adecuado de las arcillas para su activación.

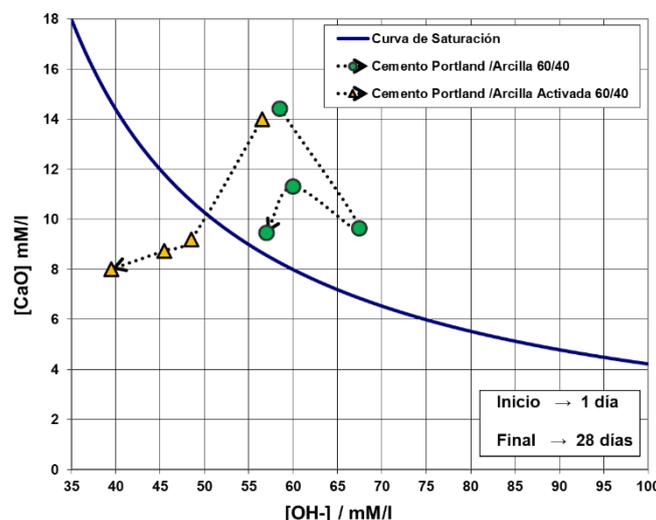


Figura 4. Aumento de las propiedades puzolánicas de la arcilla tras su activación térmica. Ensayo de Frattini [Norma UNE-EN 196-5:2006]. Resultados. Edades: 1, 8, 15 y 28 días.

La Figura 5 muestra los perfiles de temperatura de los gases, del lecho de material arcilloso y del revestimiento refractario de un modelo matemático desarrollado para la simulación de hornos rotatorios para la activación térmica de arcillas. En este caso, el material arcilloso alimentado al horno ya ha sido secado previamente a $\approx 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La tecnología flash se basa en el arrastre de pequeñas partículas sólidas por un flujo de gases calientes concurrente, lo que permite obtener elevados coeficientes de transferencia de calor y masa en un equipo más compacto. Esta tecnología se puede utilizar para el proceso de secado o activación. Para el caso de aplicar un calcinador flash, el proceso debe ser escalonado en varias etapas en una torre de ciclones para garantizar el tiempo adecuado de residencia del material arcilloso en el rango de temperatura de $750\text{ a }850\text{ }^{\circ}\text{C}$ o “tiempo de tránsito”, necesario para que se le produzca la activación.

La experiencia en hornos rotatorios a nivel industrial es amplia en Brasil con hornos hasta de 1.100 Tm AA/día . Y ahora en Colombia con un horno de una capacidad de 1.500 Tm AA/día , se ha logrado el “record” mundial. Su operación es relativamente sencilla y fácil de entender para los operadores de sala de control. Su control de operación, en términos de ajustar las temperaturas de activación de acuerdo con las variables de control de calidad hora a hora, son de relativo fácil manejo, aun cuando el corto rango de activación en términos de temperatura hace muy exigente este control para poder obtener una AA de elevada actividad puzolánica. Por tanto, es importante decir que la experiencia de activación térmica de arcillas con hornos rotatorios ya lleva varias décadas y no existe, hoy en día, una activación en “flash calciner” de un tamaño industrial tan importante.

Por último y tras haber logrado la activación térmica del material arcilloso se necesita enfriarlo. En esta última etapa y en el caso de arcillas con contenido elevado de Fe_2O_3 (%), es importante controlar también la atmósfera para evitar igualmente que el material a altas temperaturas entre en contacto, al enfriarlo, con elevados flujos de aire para asegurar así que el color gris obtenido en las etapas calefactoras anteriores con flujos de aire mucho menores se mantenga y no se pierda por la oxidación del nuevo material resultante activado térmicamente. Una tecnología que se adecua perfectamente a estos dos objetivos (enfriar el material y mantener su color gris) es el enfriador rotatorio.

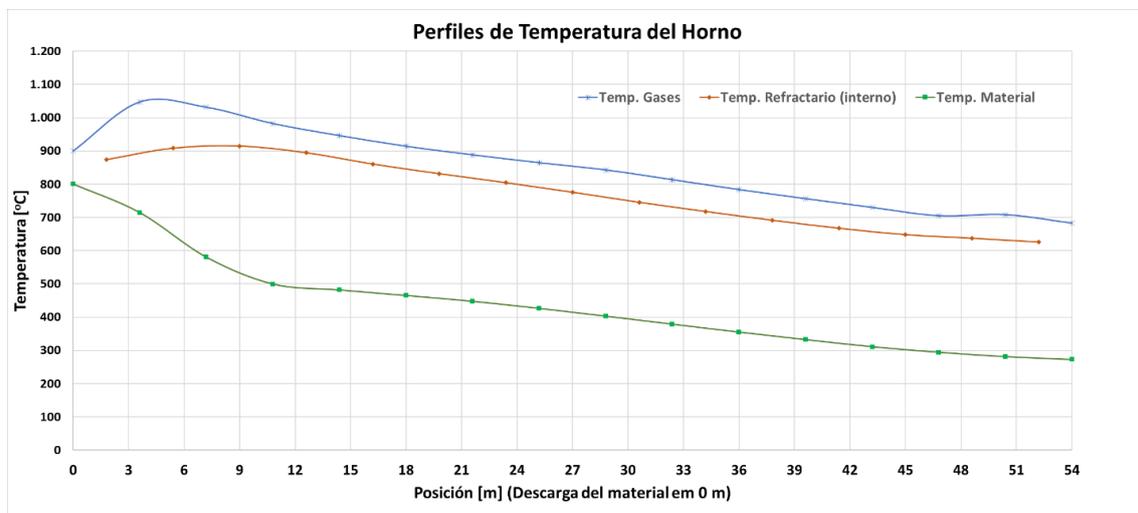


Figura 5. Perfiles de T de los gases, del lecho de material y del refractario.

DISCUSIÓN

Variables de control de proceso y verificación

Uno de los aspectos que cobra una extraordinaria importancia en el proceso de activación térmica de las arcillas, es cómo asegurar la calidad de éstas tras haberlas activado térmicamente porque todavía no existe un método analítico o un ensayo mecánico que determine la actividad puzolánica de manera inmediata tan pronto la AA ha salido del horno rotatorio o del flash calciner y se haya enfriado a temperatura ambiente. Por lo que, si la activación térmica de la arcilla ha sido correcta o no, se ha de determinar necesariamente de manera directa para, en este último caso, ajustar el proceso de activación térmica del horno (la temperatura de calcinación y la velocidad de tránsito de la arcilla cruda a su través) de forma rápida tal que se logre que posea los mayores contenidos posibles de $\text{SiO}_2^{\text{r-}}$ (%) [48] y de $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$ (%) sobre todo [49], tras haber sido activada como se debe. Lo que, sin duda alguna, se traducirá en una mayor actividad puzolánica de la misma como se ha dicho con anterioridad.

Durante esta etapa y por el mismo motivo verificador, es muy recomendable determinar también, después de este proceso calefactor, parámetros tales como la pérdida al fuego (P.F.) del material adecuadamente calcinado obtenido y su índice de actividad resistente (IAR) [8,9] o [50,51]. Sin menoscabo tampoco y, por otra parte, de haberle determinado a la arcilla matriz, antes de su activación térmica, el porcentaje de minerales arcillosos que la constituían. Lo que permitirá correlacionar los resultados de todos estos análisis y ensayos de verificación con este último por lo que es de vital importancia igualmente, en esta etapa previa, haberle determinado también antes a cada partida de arcilla a activar térmicamente, sus contenidos totales de Al_2O_3 (%) y SiO_2 (%) para, a través de su determinación, estimar la temperatura particular precisa de mayor activación de cada tipo y partida de arcilla del yacimiento y su velocidad de tránsito en el horno.

En ese sentido, la temperatura de activación a la cual se obtenga el mayor contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$ (%) [49] en la AA será la temperatura óptima. Por ello y de esta manera, también se podrán determinar los rangos superior e inferior de activación, los cuales indican que si se sobrepasa en medida cierta dicha temperatura óptima de activación térmica se produce una recristalización de la estructura totalmente amorfa de la AA obtenida perdiendo su nivel de activación y, por tanto, actividad puzolánica. Pero si, por lo contrario, la temperatura no se sobrepasa, sino que es más baja que la óptima no se logra la deshidroxilación suficiente ni necesaria, siendo muy pobre también entonces su actividad puzolánica porque aún le quedan restos de arcilla sin activar térmicamente, lo que no es bueno para el cemento. Ya sea de caolinita y/o de illita y/o de montmorillonita o de mezcla aleatoria de las tres o de sólo dos de ellas. Lo que, sin duda alguna, se traducirá y traduce, de hecho, en un menor grado de reemplazo de clínker Portland en el cemento a diseñar, dosificar y producir finalmente. Sea éste del tipo que fuere de entre los siguientes reglamentados posibles [8,9] que se pueden fabricar con ella, a saber: tipo CEM II/A-Q, II/B-Q, II/A-M, II/B-M, IV/A, IV/B, V/A, V/B y MC, pudiendo poseer además la característica de proteger del ataque de los cloruros las armaduras de acero de sus correspondientes hormigones armados, pero sólo cuando la AA reemplace en exclusiva al cemento Portland tipo CEM I, más no, en cambio, poseen la característica SR. A no ser que el reemplazo de la AA por cualquier clínker Portland sea mayor incluso del 55% para poder proporcionarle así dicha característica, pero basada esta vez en la del fundamento químico de la resistencia a los sulfatos de los cementos siderúrgicos «sobresulfatados» precisamente [52-54] para los que, como se

recordará, la mezcla resultante con su regulador de fraguado (piedra de yeso natural y/o anhidrita soluble mejor aún si cabe) habrá de tener de 5 a 12% de trióxido de azufre (SO_3). Por lo que a tal efecto cabe recordar aquí la 2ª conclusión de la referencia [17] que dice así: “El 15,05% de yeso (= 7,0% SO_3) que se le añadió a cada cemento Portland con metacaolín (MK = AA que contenía además \approx 50% de filler cuarcítico como impureza), ensayado según el método ASTM C452-68 [55], no actuó como agresivo sino como “regulador de fraguado”. Sin olvidar tampoco, por otra parte, la posibilidad de fabricar además conglomerantes hidráulicos para carreteras de endurecimiento rápido [56] mejor que lento [57] si el contenido de Al_2O_3^- (%) de la AA que los constituya es considerable y, todo lo contrario, si no lo es.

Finalmente, con toda esta información obtenida mediante los análisis y ensayos de verificación de la calidad de la AA producida, que se han de realizar necesariamente a nivel de laboratorio, se puede identificar con claridad y determinar los rangos en los que dichas variables se mueven de acuerdo con la mayor actividad puzolánica a alcanzar, ya que los citados análisis y ensayos también deben de ser utilizados en el control de calidad de la AA producida a escala industrial en la fábrica de cemento.

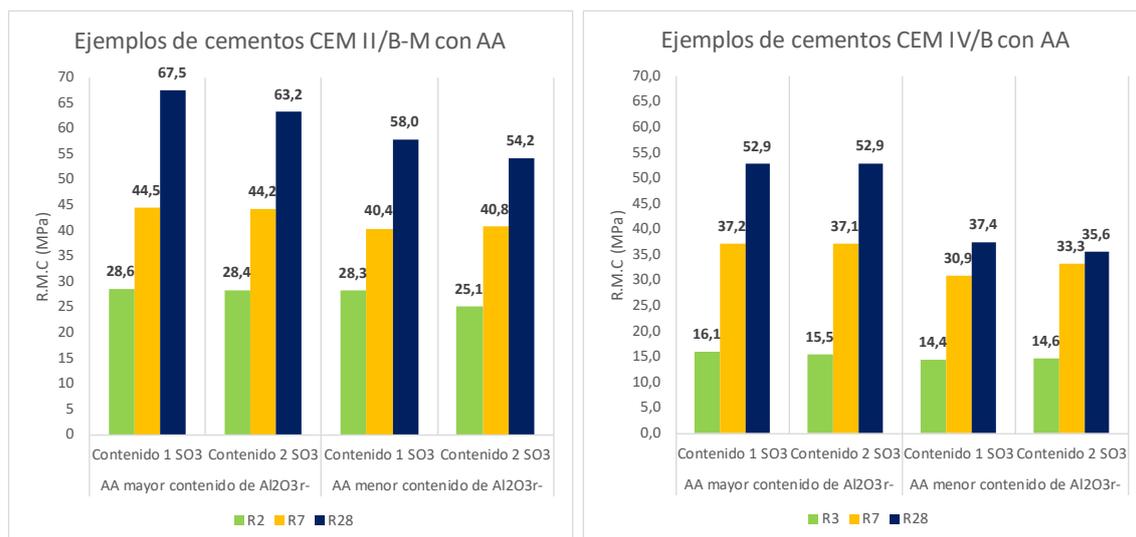


Figura 6. Desempeños obtenidos en la dosificación de distintos cementos de acuerdo con la reglamentación española en vigor [Instrucción RC-16].

Molienda Conjunta

La operación más común en las fábricas de cemento es la molienda conjunta en un solo molino, del clínker Portland, su regulador de fraguado (piedra de yeso natural) y las adiciones minerales activas y/o no-activas que se le incorporen en cada caso, donde se produce la reducción en tamaño de las partículas del clínker Portland, del yeso y de los MCSs. Por este motivo, es muy importante conocer los índices de dureza de los diferentes materiales a moler, su humedad, sus proporciones y granulometría de alimentación, para, con esta información, diseñar la carga de cuerpos moledores que debe llevar cada cámara de molienda, de acuerdo también con la tipología y calidad física del cemento a producir.

La AA tiene una finura muy elevada. Se podría decir que el 85% de su masa atraviesa el tamiz de luz de malla de 1 mm, aunque, este valor dependerá del tipo de arcilla, de su composición

mineralógica y de su contenido de cuarzo. A modo de ejemplo se puede citar que el índice de dureza Bond para la caliza puede oscilar entre 10 a 13 Kwh/Tm, para una AA de 13 a 15 Kwh/Tm y para el clínker Portland entre 16 a 18 Kwh/Tm. Los rangos pueden variar dependiendo de su composición mineralógica, contenido de cuarzo, origen, etc.

En algunos casos, el contenido de cuarzo en el material arcilloso crudo de alimentación al horno puede variar entre el 25 y el 50%. Este factor ha de ser tenido muy en cuenta, por tanto, en una molienda conjunta. La AA posee una dureza intermedia, aunque está más cercana a la de la piedra caliza, teniendo una granulometría de alimentación muy fina por lo que será mucho más fácil aún de moler que la roca caliza, quedándose la primera cámara del molino bastante vacía. Para obtener un desempeño del mismo orden de magnitud que los cementos tradicionales, con seguridad se podrá trabajar con las especificaciones de un mayor retenido en el tamiz N.º 325, aunque su finura Blaine será también mayor. A modo de ejemplo, para un cemento tipo "General Use" [58], con un desempeño previsto de ≈ 26 MPa a 28 días se podrá trabajar con un retenido en el tamiz N.º 325 entre 4 a 7% y una finura Blaine entre 4500 a 5500 cm^2/g .

Además, el cuarzo, si bien es duro de moler, no suele presentar un gran tamaño por lo que en este tipo de molienda puede desempeñar el papel de "aditivo de molienda", al producir además un efecto de limpieza de las bolas y del emplacado del molino, ayudando a la molturación, pudiéndose de esta manera reducir o evitar el aditivo químico mejorador de la molienda propiamente dicho. Por otra parte, y debido a la muy baja granulometría de la AA también puede estudiarse la posibilidad de alimentarla directamente al separador. Los aspectos físicos tratados aquí cobran fuerza para niveles de reemplazo superiores al 12%, pero, sin embargo, con una alimentación baja no se notará mucho sus cambios. Y en cuanto a la actividad puzolánica se refiere, esta cobrará importancia con niveles de reemplazo superiores al 8% dependiendo de su contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%).

En cuanto a la dosificación de los cementos con esta adición puzolánica, la relación óptima entre todos los componentes, clínker Portland, AA, otros MCSs y yeso, dependerá de múltiples factores. Por ello, cada dosificación debe ser estudiada y analizada por separado y en exclusiva, en función de las siguientes premisas o condiciones: la composición mineralógica del clínker Portland, la reactividad de la AA producida (sus contenidos de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%) y SiO_2^{r-} (%)) y el contenido óptimo de SO_3 [16], entre otros. A modo de ejemplo, la Figura 6 muestra los desempeños mecánicos obtenidos con dos tipos de cementos distintos en dosificación de clínker Portland, AA y filler calizo, y con la misma finura de molido, respectivamente. En este ensayo se utilizaron dos AA con distinto contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%) y distinta proporción de yeso adicionado como regulador de fraguado.

Por último, es importante tener en cuenta también en los sistemas de transporte, tolvas y dosificadores, la muy baja granulometría de las AA y su comportamiento reológico estando tan secas, porque pueden producirse avalanchas en las tolvas y el control en la dosificación hacerse un tanto difícil.

Molienda por separado y estaciones de Blending

Sin duda alguna la mejor opción de molienda para fabricar cementos con varios MCSs es por separado. Desde el punto de vista de la molienda de las partículas, lo ideal es moler materiales de dureza similar porque así se asegura una molienda más controlada y eficiente. En una molienda conjunta la molienda es conducida por el material más duro y éste definirá el retenido

en el tamiz N.º 325 y la finura Blaine, por consiguiente, los materiales más blandos serán «sobre molidos» y estos afectarán a la distribución granulométrica final del producto. Lógicamente, la viabilidad de este sistema dependerá de si se tiene disponibilidad de equipos: dos molinos y sus capacidades de producción.

La molienda por separado presenta grandes ventajas: especializa los molinos y, por tanto, su eficiencia de molienda mejora en términos de producción y energía consumida y, lo que es más importante, elimina los tiempos de preparación al cambiar de un tipo de cemento a otro (en términos de contenido de AA). Puesto que este tiempo de preparación de la molienda de un cemento con bajo contenido de AA a otro con un contenido considerablemente mayor, es un ahorro económico muy importante que se produce en la molienda por separado y que hay que tener en cuenta, ya que, generalmente, estos tiempos de preparación significan la producción de un cemento de mayor calidad que se deposita en los silos de un cemento con menor desempeño, hasta asegurar el cumplimiento de calidad, lo que sin duda alguna se traduce en ineficiencias operacionales. Otra gran ventaja en especializar las moliendas es que los operadores de sala no tendrán que estar cambiando condiciones a los molinos y su conducción será más fácil de realizar y llevar a cabo.

Ahora bien, otra posibilidad muy importante también, es tener dos “productos intermedios”: el primero, un «cemento base» y el segundo, un cemento «mix puzolánico» que contenga los materiales más fáciles de moler. El cemento base puede estar conformado por el clínker Portland y regulador de fraguado solamente y/o por algún MCS adicional, dependiendo de los tipos de cemento que se pretenden producir. El mix puzolánico estará conformado, en cambio, por la AA, el resto de MCSs y la cantidad adecuada de regulador de fraguado acorde con su composición. Los porcentajes de mezcla de cada uno de los productos intermedios dependerá de la calidad de sus componentes y de las calidades o tipos de cemento a producir.

La molienda por separado del mix puzolánico permite un mejor control en cuanto a la finura Blaine y al retenido a buscar, por ser, en este caso de las AA, materiales más fáciles de moler que el clínker Portland. Dependiendo de los materiales a moler en este mix puzolánico, se puede buscar una molienda más «gruesa» en términos de retenido en el tamiz N.º 325, bien pudiera ser en un rango entre 10 a 15% y la finura Blaine sería una resultante. Este aspecto físico tendrá gran importancia en la finura final y en la conformación del sistema de poros en la estructura final de la pasta del cemento producido la cual será, con toda seguridad, más compacta que el alcanzado en la molienda conjunta. Lo que, sin ninguna duda, redundará también en mayores resistencias mecánicas y durabilidad de los cementos a producir en moliendas por separado con estaciones de Blending.

Finalmente, y como se ha podido ver, la molienda por separado exige montar estaciones de Blending, sencillas en su operación y diseño y a la vez muy exigentes en cuanto a los Sistemas de Dosificación a utilizar, pues en verdad aquí radica el éxito de esta. Una estación de Blending equivale a tener un nuevo molino de alta capacidad y altísima eficiencia. Además, no necesita tiempos de preparación y sí únicamente introducir la mezcla correspondiente de los dos productos intermedios mencionados: el «cemento base» y el «mix puzolánico». La ganancia en términos de flexibilidad de la operación, logística de despachos y atención al cliente es incuestionable. Para esta tecnología es imprescindible disponer de un equipo de alta calidad en la dosificación y mezcla. Su diseño de capacidad será determinado por las condiciones de despacho y almacenamiento.

CONCLUSIONES

1. Sin duda alguna, las AA están comenzando a asentarse como el MCS de mayor potencial de reemplazo del cemento Portland. Se trata de puzolanas artificiales síliceas y aluminosas en naturaleza, según la norma ASTM C618-19, pero aluminicas en carácter químico, según R. Talero, de elevada a muy elevada calidad, según su composición química reactiva (contenidos de SiO_2^{r} (%) y de $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ (%) sobre todo y muy especialmente) controlables en su fabricación y sostenible con el medio ambiente reduciéndose con ellas hasta un 75% las emisiones de CO_2 en su producción, comparadas con el clínker Portland.
2. Las arcillas susceptibles de ser activables térmicamente no son únicamente las caoliníticas sino también las illíticas y montmorilloníticas (esmecticas). Pero, en cualquier caso, su viabilidad de uso y porcentaje de reemplazo por cemento Portland depende fundamentalmente, como se acaba de decir, del contenido de SiO_2^{r} (%) y de $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ (%) sobre todo y muy especialmente una vez más, que seamos capaces de generarles durante el proceso de su activación térmica a escala industrial.
3. El control del proceso de su activación térmica, en términos de mantener la temperatura óptima de calcinación en el horno y la velocidad de tránsito de la arcilla cruda a su través, es fundamental, puesto que garantizará la mayor actividad puzolánica de la AA. Es, por ello, por lo que resulta de vital importancia el control permanente de las variables del proceso y de los referidos parámetros químicos reactivos aseguradores de la calidad de la AA recién fabricada para correlacionarlos con los demás parámetros químicos y mecánicos de verificación de dicha calidad derivados de los reactivos mencionados, y con las variables de desempeño.
4. La molienda por separado y la estación de Blending es la mejor opción de molienda en términos de calidad, distribución granulométrica, eficiencia de molienda y coste económico. Esta conclusión había sido deducida, justificada científicamente y hecha pública por R. Talero en el año 1986, figurando escrito su fundamento en el texto de la MEMORIA de su Tesis Doctoral [16], pero, sobre todo, en el penúltimo párrafo del punto 5 de la Aplicación 10ª de la misma, la cual de forma muy resumida y sintetizada dice así: "En habiendo adiciones minerales activas mediante, la molienda por separado es predominante". Y no-activas también, lógicamente [59-62].

Nota aclaratoria

El resto de los materiales sedimentarios activables también térmicamente como las arcillas y, por consiguiente, tanto o más aprovechables aún como MCS, será objeto de otro artículo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Arámburo, C., Pedrajas, C., Rahhal, V., González, M., Talero, R.: "Calcined clays for low carbon cement: Rheological behavior in fresh Portland cement pastes". Materials Letters 2019; 239: 24–28.
- [2] Arámburo C, Pedrajas C, Talero R. "Portland cements with high contents of calcined clay. Mechanical strength and sulfatic attack behaviors". Materials 2020, 13, 4206;

doi:10.3390/ma13184206.

- [3] Martín-Luengo M.P. "Contribución al Análisis y Estudio del Comportamiento en Resistencias Sulfática y Mecánicas, de Algunos Componentes Cristalinos y Amorfos de las Cenizas Volantes". Tesis Doctoral, Ftad, CC. Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, 12 de junio de 1997.
- [4] Talero R, Martín-Luengo M.P. "Behaviour of grinded brick used as mineral admixture to Portland cements against gypsum attack". II Jornada sobre Aplicaciones Arquitectónicas de los Materiales Compuestos y Aditivados, ACTAS, p.83-102, ETS Arquitectura de Madrid-UPM, dic. 1992.
- [5] Trusilewicz L, Fernández-Martínez F, Rahhal V, Talero R. "TEM and SAED Characterization of Metacaolin, Pozzolan Activity". J Amer Ceram Soc, 2012; 95(9): 2989-96.
- [6] Arámburo C, Pedrajas C, de Pinho LF, Talero R. "Las arcillas activadas y su potencial en la industria del cemento". Cemento & Concreto de Iberoamérica y el Caribe. FICEM. 2020; 7: 118-26.
- [7] ASTM C 618-19 Standard. "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete". ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Section 4 Construction, Vol. 04.02 Concrete and Aggregates.
- [8] Instrucción para la Recepción de Cementos RC-16. R.D. 256/2016 de 10 de junio.
- [9] Norma UNE-EN 197-1:2011. "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes". AENOR. Calle Génova 6, 28040 Madrid – España.
- [10] Rahhal V, Talero R. "Adición mineral silícea. Humo de sílice. Evaluación calorimétrica". CEMENTO HORMIGÓN, 2015; 967 (Año LXXXVI): 16-25
- [11] Pedrajas C. "Contribución al análisis y estudio del comportamiento reológico de pastas frescas de cemento Portland con adiciones minerales activas, tipo puzolanas, y no-activas, tipo filler". Tesis Doctoral, Ftad. de CC. Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha – Campus de Ciudad Real, 8 febrero 2016.
- [12] Rahhal V. "Caracterización de adiciones puzolánicas por calorimetría de conducción". Tesis Doctoral, Dpto. Ingeniería Civil-Construcción, ETS de ICCP – UPM 12 diciembre 2002.
- [13] Talero R, Rahhal V. "Influence of aluminic pozzolans, quartz and gypsum additions on Portland cement hydration". 12th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Proceedings, Montreal, Canada, 8-13 July 2007.
- [14] Rahhal V, Talero R. "Calorimetry of Portland Cement with Metakaolins, Quartz and Gypsum Additions". J Therm Anal Cal, 2008;91(3):825-834.
- [15] Talero, R., Rahhal, V.: "Calorimetric comparison of Portland cement containing silica fume and metakaolin: Is silica fume, like metakaolin, characterized by pozzolan activity that is more specific than generic?". J. Therm. Anal. Cal., 2009; 96(2): 383-93.

- [16] Talero, R. "Contribución al Estudio Analítico y Físicoquímico del Sistema: Cementos Puzolánicos-Yeso-Agua (a 20 ± 2 °C)". rtalero@sacach.com, Tesis Doctoral – Ftad. de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 20 nov. 1986.
- [17] Talero R, Bollati M.R., Hernández-Olivares F. "Manufacturing non-traditional mortars and concretes by OPC, metacaolin and gypsum (15,05 %)". Mater Construc, 1999; 49(256): 29-41.
- [18] Talero, R.: "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by Le Chatelier-Ansttet test: Kinetic and morphological differences and new specification". Sil. Ind. 2007; 72(11-12): 191– 04.
- [19] Talero R. "Expansive synergic effect of ettringite from pozzolan (metacaolin) and from OPC, co-precipitating in a common plaster-bearing solution, Part II: Fundamentals, explanation and justification". Constr Build Mater. 2011; 25: 1139-58.
- [20] Talero, R.: "Gypsum attack: performance of silicic pozzolans and Portland cements as determined by ASTM C 452-68". Adv.in Cem. Res. 2012; 24(1): 1-15.
- [21] Talero R. "Comportamiento de los Cementos Portland con Puzolanas Silícicas frente al Ataque del Yeso, determinado mediante el método ASTM C452-68". Mater Constr, 2013); 63 (310): 159-93.
- [22] Talero R, Arámburo C, Sánchez M^ªI, Río O, González M, Blázquez A, Frías M, Pedrajas C. "OPC and SRPC containing calcined paper sludge waste, Performance in front of sulfate attack: Ettringite and/or thaumasite formation". Journal of Materials in Civil Engineering, DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001714, 2016; 040162222-1 – 04016222-15.
- [23] Arámburo C. "Comportamiento sulfático y mecánico-resistente de cementos portland con elevados contenidos de puzolanas (> 40%): su fundamento químico-físico y justificación". Tesis Doctoral. ETS de Ingeniería de la Edificación – UPM, 12 junio 2019.
- [24] Lannegrand R., Ramos G., Talero R. "Condition of knowledge about the Friedel's salt". Mater Construc. 2001; 51(262): 63-71.
- [25] Jones M.R., Macphee D.E., Chudek J.A., Hunter G., Lannegrand R., Talero R., Scrimeneour, S. N. "Studies using ²⁷Al MAS RMN of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt". Cem Concr Res, 2003; 33: 177-82.
- [26] Mejía R. "Contribución al estudio analítico y físicoquímico del sistema: cementos Portland-puzolanas y escoria siderúrgica-cloruros y agua". Tesis Doctoral, Univ, Complutense de Madrid, 29 junio 1997.
- [27] Mejía R, Delvasto S, Talero R. "A new pozzolan high performance cementitious material". Mater Construc 2000; 50(260): 5-13.
- [28] Mejía R, Delvasto S, Talero R. "Chloride diffusion measured by a modified permeability test in normal and blended cements". Adv Cem Res, 2003; 15(3): 113-18.
- [29] Talero R y cols. "Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt

- originating from pozzolan and Portland cement". *Constr Build Mater*, 2011;25 (5):2370–80.
- [30] Talero R, Trusilewicz L. "Morphological Differentiation and Crystal Growth Form of Friedel's Salt Originated from Pozzolan and Portland Cement". *Ind Eng Chem Res*, 2012; 51: 12517–29.
- [31] Talero R. "Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution". *Constr Build Mater*, 2012; 33: 164-80.
- [32] Melgarejo J-C (Editor). ATLAS DE ASOCIACIONES MINERALES EN LÁMINA DELGADA. Vol. I Caps. 12 (Los minerales de la arcilla. Autora: Monserrat Inglés) y 29 (Asociaciones minerales en procesos cerámicos. Autores: Álvarez-Pérez A, Prada-Pérez JL.) Fundación Folch. Univ. de Barcelona – España. 1ª Edición: UB 1997, Reedición: Publicaciones UB 2003.
- [33] Grim R.F. *Clay Mineralogy*. Mc Graw-Hill, Nueva York, 1968: 596.
- [34] Bailey S.W. "Structures of layer silicates. En: Brindley, G.W., Brown G. (eds.): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Soc. monograph. 1980; 5: 1-123.
- [35] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. "An introduction to the rock forming minerals". Longman Group Limited. Londres, UK, 1966.
- [36] Walter Maresch, Olof Medenbach (colaboración: Hans Dieter Trochim). *Rocas*. Título original: GESTEINE. Traducción: Rosa Sala, Revisión: Dr. Solans. Univ. de Barcelona, © Mosaik Verlag, Munich, 1987, © Naturart, S.A. Barcelona 1990, ISBN 84-87535-21-6, Depósito legal: B-41381-1990. Impreso en Gayban Grafic, S.A. Barcelona.
- [37] Thompson A. B. "Mineral reactions in pelitic rocks: 1, Prediction of P-T-X (Fe-Mg); phase relations, II, Calculations of some P-T-X (Fe-Mg); phase relations. *Amer. J. Sci.* 1976; 276: 401-24.
- [38] Symmes G. H., Ferry J. M. "The effect of whole-rock MnO-content on the stability of garnet in pelitic schists during metamorphism". *J. Met. Geol.* 1992; 10: 221-37.
- [39] Koons P. O., Thompson A. B. "Non-mafic rocks in the greenschist, blueschist and eclogite facies". *Chem. Geol.* 1985; 50: 3-30.
- [40] Spear F. S. "Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths". *Mineral. Soc. Amer. Monographs*, 1993; 824.
- [41] Thompson J. B., Thompson A. B. "A model system for mineral facies in pelitic schists". *Contrib. Mineral. Petr.* 1976; 58: 243-77.
- [42] Stone M., Exley C.S. "HHP granites of SW England and their associated mineralization. A review. *High Heat Production granites*", IMM. 571-93, London 1985.
- [43] Mangas J. "Estudio de las inclusiones fluidas en los yacimientos españoles de estaño ligados a granitos hercínicos. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 1987, 595 págs.

- [44] ITGE. Mapa Metalográfico de España a escala 1/2000.000 núm. 18 (Ponferrada). ITGE. Madrid 1993.
- [45] Grimshaw R.W. "The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials", 4th Edition Revised, Ernes Benn Limited, London. 1971.
- [46] Robert C. Mackenzie. THE DIFFERENTIAL THERMAL INVESTIGATION OF CLAYS. Edited by Robert C. Mackenzie. MINERALOGICAL SOCIETY (CLAY MONERALOGICAL GROUP). LONDON. 1957.
- [47] Norma UNE-EN 196-5:2006. "Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos". AENOR.
- [48] Norma UNE-EN 196-2: 2014. "Método de ensayo de cementos. Parte 2. Análisis químico de cementos". AENOR.
- [49] Talero R. Documento privado (2014).
- [50] Instrucción de Hormigón Estructural. EHE-08. Comisión Permanente del Hormigón. 2ª Ed. – Madrid. Ministerio de Fomento. R.D. 1247/2008 de 18 de julio.
- [51] Norma UNE-EN 450-1:2013: Cenizas volantes para el hormigón. Parte 1. Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad. AENOR.
- [52] Pliego de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos, PCCH-64 (O.M., 9 de abril de 1964, B.O.E. Núm. 109, 9 de mayo de 1964 y B.O.E. nº 222, 15 de septiembre de 1964.
- [53] Norma UNE-EN 15743:2010+A1. Cemento sobresulfatado. Composición, especificaciones y criterios de conformidad. Dic. 2015. AENOR.
- [54] Gruskovnjak A., Lothenbach B., Winnefeld F., Münch B., Figi R., Suz-Chung Ko., Adler M., Mäder U. "Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches". Adv Cem Res, 2011; 23(6): 265-75.
- [55] Norma ASTM C452-68. Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate.
- [56] Norma UNE-EN 13282-1. Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte. 1: Conglomerantes hidráulicos para carreteras de endurecimiento rápido. Composición, especificaciones y criterios de conformidad. Nov. 2013. AENOR.
- [57] Norma UNE-EN 13282-2. Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte. 2: Conglomerantes hidráulicos para carreteras de endurecimiento lento. Composición, especificaciones y criterios de conformidad. Marzo 2016. AENOR.
- [58] ASTM C1157 Standard. Standard Performance Specification for Blended Hydraulic Cement.

- [59] Rahhal V, Talero R. "Calorimetric influence of two crystalline additions on hydration of Portland cements". *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 2003; 91 (4/6): 91-101.
- [60] Rahhal V, Talero R. "Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions". *Cem Concr Res*, 2005; 35: 1285-91.
- [61] Rahhal V, Bonavetti V, Delgado A, Pedrajas C, Talero R. "Scheme of the Portland cement hydration with crystalline mineral admixtures and other aspects" *Silicates Industriels*, 2009; 74 (11-12): 347-52.
- [62] Rahhal V, Bonavetti V, Trusilewicz L, Pedrajas C, Talero R. "Role of the filler on Portland cement hydration at early ages". *Constr Build Mater*, 2012; 27: 82-90.