

DESEMPEÑO DEL CEMENTO PÓRTLAND ADICIONADO CON CALIZAS DE DIFERENTES GRADOS DE PUREZA

BEHAVIOR OF PORTLAND CEMENT BLENDED WITH LIMESTONES OF DIFFERENT PURITY DEGREES

JORGE IVÁN TOBÓN

Profesor Asociado, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, jitobon@unal.edu.co

REBECA KAZES GÓMEZ

Ingeniera Geóloga, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, rkazes@unal.edu.co

Recibido Enero 20 de 2008, aceptado Mayo 07 de 2008, versión final Mayo 14 de 2008

RESUMEN: En este artículo se determina la incidencia de adicionar calizas de diferentes calidades al cemento Pórtland tipo III, en contraste a la caliza de alta calidad que la empresa Cementos El Cairo S. A., está incorporando a su cemento. Se sustituyó en el cemento 15, 20 y 25% de calizas con títulos (% de CaCO_3) < 70%, 70 – 80% y >80%. Se evaluó la resistencia mecánica de morteros curados bajo condiciones estándar a 3, 7 y 28 días. En pastas se determinó la evolución mineralógica durante el proceso de hidratación usando Difracción de Rayos-X y Análisis Termogravimétrico. Se encontró que las calizas <70% de CaCO_3 son una muy buena opción de adición mineral para el cemento Pórtland aún en cantidades superiores al 20% porque tienen efectos menos negativos sobre las resistencias mecánicas en comparación con las calizas de alta pureza y prácticamente no modifican los tiempos de fraguado, la expansión y la demanda de agua de los morteros adicionados con ellas. Aunque los morteros sustituidos con 20% de calizas rebajadas presentaron un $\text{IP}>75\%$ (ASTM C311), estas calizas no presentan actividad puzolánica porque no producen las modificaciones mineralógicas que se esperan de una puzolana.

PALABRAS CLAVE: Cemento adicionado, adiciones minerales, calizas, resistencia mecánicas y puzolanas.

ABSTRACT: In this article the behaviour of Portland cement blended with calcareous rocks with different qualities was evaluated. We added 15, 20 and 25% of carbonate rocks with holding (% of CaCO_3) <70% (low-limestones), 70 - 80% and >80% (high-limestones). Strength of the mortars to 3, 7 and 28 days was tested. The mineralogical evolution in pastes during the hydrate process was determined using X-Rays Diffraction and thermogravimetric Analysis. It is found that the low-limestone are a goodness option for blended cements still above of 20% because they had less negative effects on the strength in comparison with the high-limestone. The low-limestone did not change the setting time, expansion or water demands to blended mortars. The blended mortars with 20% of low-limestone had an $\text{IP}>75\%$ (ASTM C311), however, these low-limestones did not show pozzolanic activity because they did not produce the waiting mineralogical changes.

KEY WORDS: blended cement, addition minerals, limestone, Strength and pozzolans.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia y en el mundo es muy común la práctica de adicionar caliza de alta pureza (> 90% de CaCO_3) al cemento Pórtland para que

cumpla el papel de un relleno (*filler*), esto en general va en detrimento de la vida útil de las minas porque favorece el agotamiento de las reservas del material más puro que suele ser el más escaso en cualquier yacimiento

Es por esto que en esta investigación se planteó realizar la evaluación de la incidencia de adicionar calizas de diferentes calidades al cemento Pórtland tipo III, con la intención de aumentar la vida útil de la mina de Cementos Argos - Planta Cairo. Se deseaba saber en que medida se modifican las propiedades físico - mecánicas del producto, si en lugar de adicionar “caliza alta” se adiciona “caliza rebajada”, es decir, una caliza con un porcentaje importante de contaminantes (>10%).

Todos los ensayos se realizaron a escala de laboratorio. Se evaluó principalmente el comportamiento mecánico, la demanda de agua y los cambios mineralógicos durante la hidratación del cemento con las diferentes calidades y porcentajes de adición de caliza.

2. GENERALIDADES

Desde hace un par de décadas está planteada la discusión acerca del grado de actividad de las calizas al ser incorporadas como adiciones al cemento, algunos autores sostienen que sólo es un filler que no hace más que aumentar el volumen y disminuir los costos de producción. Otros por el contrario, piensan que es activa y que produce modificaciones químicas que se traducen en cambios en las propiedades físicas y mecánicas del cemento. En lo que están de acuerdo todos es que las calizas de alta pureza son una muy buena adición para los cementos.

Autores como Aristizabal [1], Bokan [2], Bonavetti, Rahhal & Irassar [3 y 4], Callejas [5], Catinaud, Beaudoin & Marchand [6], Carrasco, Bonavetti & Irassar [7], Carrasco y colaboradores [8], INCSA [9]; Escorihuela y colaboradores [10], GONZÁLEZ DE LA COTERA [11], Heikal, El-Didamony & Morsy [12], Kakali y colaboradores [13], Kurtis & Monteiro [14], Menéndez, Bonavetti & Irassar [15], Monteiro & Mehta [16], Moraño [17], Rahhal & Talero [18], Tsivilis y colaboradores [19 y 20], Turkey & Erdoğan [21], Pueyo & Eberhardt [22], Virrella [23], Voglis y colaboradores [24], Vulk [25] apoyan la adición de calizas al cemento como activas con el argumento que durante el proceso de hidratación ellas reaccionan con el C_3A para formar carboaluminatos de calcio hidratados, los cuales

favorecen el desarrollo de resistencia a edades tempranas.

Otros como Bonavetti y colaboradores [26 y 27], Hernández, Menéndez & Triviño [28], Menéndez, Treviño & Hernández [29], entre otros, afirman que las rocas calcáreas son una adición inactiva porque no tienen propiedades puzolánicas, y aunque puede formar carboaluminatos de calcio hidratados esta reacción es reversible en el tiempo por lo cual no tiene incidencia alguna en las resistencias finales. Es decir, el aporte de calizas de alta pureza al cemento no significa cambio en la resistencia mecánica. Estos autores encuentran que con el aumento en el porcentaje de sustitución de cemento por caliza de alta pureza se produce una disminución de la resistencia mecánica.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron calizas con títulos (% de $CaCO_3$) <70%, 70% – 80% y >80% y cemento Pórtland tipo III (ASTM C150) provenientes de Cementos Argos Planta Cairo. Se realizaron reemplazos del 15%, 20% y 25% con cada uno de los tipos de caliza como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Muestras y sus abreviaturas
Table 1. Samples and their abbreviations

Muestra	Adición (%)	Calidad caliza ($CaCO_3$)
C3	0	
RK1	15	> 80%
RK2	20	
RK3	25	
RK4	15	70% - 80%
RK5	20	
RK6	25	
RK7	15	<70%
RK8	20	
RK9	25	

La finura de todas las calizas se estableció, al igual que la del cemento, menor del 5% retenido en malla 325 (NTC 294). El análisis químico y mineralógico de las calizas y del cemento se realizó en el equipo de fluorescencia de rayos-X (ARL 9800 XP *Total Cement Analyzer*) y con un DRX RIGAKU

modelo MINIFLEX, con lámpara de cobre de longitud de onda de 1.548 Å, 2θ de cero hasta 60°, velocidad de barrido de 2°/min, utilizando el método del polvo de Debye Scherrer. Los resultados se registran en la Tabla 2 y en las Figuras 1 y 2.

Tabla 2. Análisis químico calizas y cemento
Table 2. Chemical analysis of limestones and cement

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TOTAL	CaCO ₃	+M 325
CALIZA < 70	32,27	6,15	3,06	28,44	2,29	2,15	74,36	55,06	3,31
CALIZA 70 - 80	21,95	3,31	2,21	36,99	1,77	2,72	68,95	73,69	4,46
CALIZA > 80	4,80	0,66	1,13	50,18	1,43	1,88	60,08	88,39	4,5
CEMENTO	21,19	4,80	3,54	61,81	2,40	2,62			

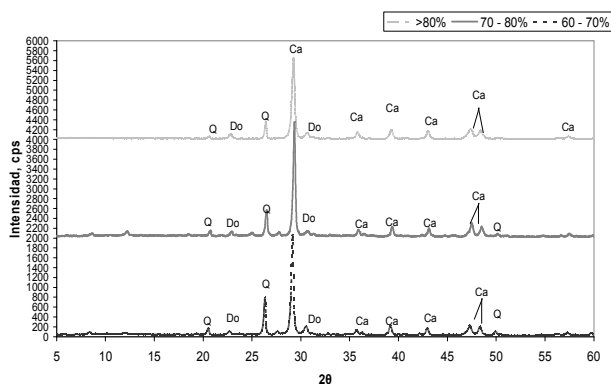


Figura 1. Difractogramas de las calizas utilizadas
Figure 1. XRD analysis on limestones

Las principales impurezas mineralógicas en las calizas son el cuarzo (Q) y la dolomita (Do). El cuarzo es el contaminante más abundante, es importante resaltar su buena cristalinidad representada en la esbeltez de sus picos característicos.

A los morteros y las pastas realizados con cemento con y sin adición se les efectuaron ensayos físicos tales como resistencia a la compresión (NTC 220) a 3, 7 y 28 días, fluidez (NTC 111), tiempos de fraguado (NTC 118), expansión y consistencia normal (NTC 110). Al cemento se le hizo análisis granulométrico con un MICROTRAC S3500, en el laboratorio de Cementos Argos Planta Cairo.

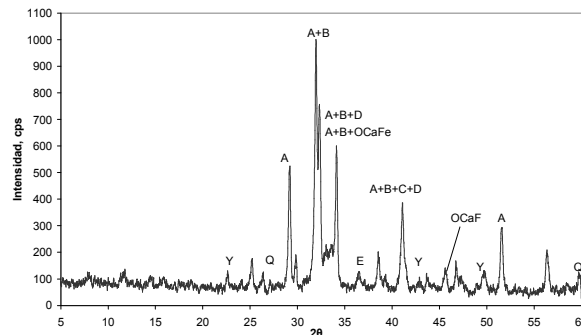


Figura 2. Difractograma cemento tipo III A: alita, B: belita, C: celita, D: felita, E: Cal libre, Q: cuarzo, Y: yeso, Ca: CaO, OCaFe: Oxido Ca, Fe
Figure 2. XRD analysis cement type III A: abite, B: Belite, C: celite, D: felite, E: free lime, Q: quartz, Y: gypsum, Ca: CaO, OCaFe: Oxide of Ca, Fe

A las mismas edades de fallado se prepararon pastas que fueron analizadas mineralógicamente mediante DRX y Análisis Termogravimétrico (TG). Este último con una balanza de análisis simultáneo STA409, marca Netzsch desde 0°C – 600°C a 10°C/minuto en atmósfera de nitrógeno.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 Físicos

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los tiempos de fraguado y las expansiones para las diferentes muestras de cemento adicionado:

Tabla 3. Tiempos de Fraguado y expansiones del cemento tipo III y los cemento adicionados
Table 3. Setting time and expansions of the type III cement and the blended cement

MUESTRA	H ₂ O	CN	F.I min.	F.F min.	FF - FI	% EXP
RK 1 (15%80)	184	28.31	97	165	68	0.000
RK 4(15%70-80)	182	28.00	124	195	71	- 0.032
RK 5 (20%70- 80)	180	27.69	120	180	60	- 0.002
RK 6 (25%70- 80)	182	28.00	105	165	60	0.000
RK 7 (15% < 70)	180	27.69	98	180	82	- 0.024
RK 8 (20% < 70)	180	27.69	95	165	70	- 0.027
RK 9 (25% < 70)	180	27.69	97	195	98	- 0.016

CN: Consistencia normal. F.I: Fraguado inicial. F.F: Fraguado final. % EXP: % de expansión

Los datos de expansión obtenidos para todas las muestras están por debajo del límite máximo de 0.8% establecido en la norma NTC 107. La consistencia normal de los cementos con adición no tiene variaciones importantes. Los tiempos de fraguado inicial no deben ser menores de 75 minutos y los finales no deben ser mayores de 8 horas, según la norma NTC 118, lo cual se cumple en todas las muestras.

Al determinar la relación agua/cemento (a/c) para mantener una fluidez apropiada en los morteros realizados con cementos adicionados, se encontró que ninguna de las adiciones produjo incremento en la demanda de agua, manteniéndose la relación a/c entre 0,480 y 0,485.

En la Tabla 4 y en la Figura 3 se presentan los resultados de la resistencia a la compresión para las diferentes muestras:

Tabla 4. Resistencia a la compresión 3, 7 y 28 días (MPa)

Table 4. Strength to 3, 7 and 28 days (MPa)

MUESTRAS	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
RK 1 (15>80)	16	17,95	24
RK 2 (20>80)	22,45	22,6	28,3
RK 3 (25>80)	23,3	27,2	31,7
RK 4(15% 70 - 80)	22,1	27,85	28
RK 5 (20% 70 - 80)	25,9	29,4	32,7
RK 6 (25% 70 - 80)	24,9	27,8	32,4
RK 7 (15% 60 - 70)	21,8	23,4	28,9
RK 8 (20% 60 - 70)	24,9	29,5	34,7
RK 9 (25% 60 - 70)	24,2	27,8	34,1
TIPO III	24,6	30,9	39,9

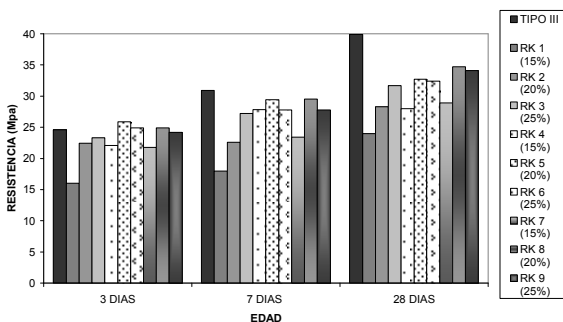


Figura 3. Resistencias a 3, 7 y 28 días para los morteros con y sin adición

Figure 3. Strength to 3, 7 and 28 days for the mortars with and without addition

En la Tabla 4 y en la Figura 3 se aprecia que el cemento si adición siempre tuvo una resistencia mecánica mayor que las muestras adicionadas con calizas de diferentes calidades.

Entre las muestras de cementos adicionados se encontró que a mayor porcentaje de adición (20 a 25%) y más impura la caliza mayor es la resistencia desarrollada. Además, a edades de curado de 3 y 7 días, especialmente a 3 días, las resistencias de los cementos adicionados son muy similares a las desarrolladas por el cemento puro.

En la literatura internacional se encuentra reportado por varios autores Bokan [2], Bonavetti & Irassar [7], Carrasco y colaboradores [8], Menéndez, Bonavetti & Irassar [15], Moraño [17], Rahhal & Talero [18], Tsivilis y colaboradores [20], Voglis y colaboradores [24], que con la adición de calizas altas entre 85 – 99% de CaCO_3 a los 3 días de curado las resistencias mecánicas aumentan y a 28 días éstas decrecen un poco. Sin ser nunca superiores a las resistencias de las muestras de referencia. Esto en términos generales se cumple en esta investigación lo nuevo está en que las resistencias encontradas son mejores con caliza de menos del 70% y entre 70% – 80% de CaCO_3 en adición de 20% y 25% que con caliza mayores al 80% de CaCO_3 con 15% ó 20% de adición. El hecho de que el cuarzo presente en las calizas rebajadas sea cristalino permite descartar de entrada una reacción entre éste y la portlandita (HC) formada en el proceso de hidratación.

En la Tabla 5 se presentan los valores porcentuales de resistencia a la compresión para cada una de las muestras analizadas con referencia a la muestra patrón (cemento sin reemplazo de caliza). Para el caso del 20% de sustitución y 28 días de curado este porcentaje de resistencia es lo que se conoce como índice de Hidraulicidad o de Actividad Puzolánica (IP – ecuación 1) (ASTM C311).

Tabla 5. Índice de puzolanidad
Table 5. Streght Activite Index

MUESTRAS	INDICE (IP)		
	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
RK 1 (15>80)	60,15	58,10	60,15
RK 2 (20>80)	70,93	73,14	70,93
RK 3 (25>80)	79,45	88,03	79,45
RK 4(15% 70 - 80)	70,18	90,13	70,18
RK 5 (20% 70 - 80)	81,95	95,15	81,95
RK 6 (25% 70 - 80)	81,20	89,97	81,20
RK 7 (15% < 70)	72,43	75,73	72,43
RK 8 (20% < 70)	86,97	95,47	86,97
RK 9 (25% < 70)	85,46	89,97	85,46
TIPO III	100,00	100,00	100,00

$$IP = \frac{A}{B} * 100 \quad (1)$$

A: Promedio de la resistencia a la compresión de los cubos con cemento adicionado

B: Promedio de la resistencia a la compresión de los cubos de control

Como se aprecia en la Tabla 5 los porcentajes más cercanos al 100% se obtuvieron para los cementos sustituidos con calizas rebajadas en porcentajes entre el 20 y 25%.

De acuerdo con la norma ASTM C311 las muestras RK5 y RK8 presentan índices de actividad puzolánica (IP) superiores al 75% sugiriendo que estos dos tipos de caliza son adiciones activas y presentan puzolanidad, siendo ésta mayor entre más impura es la caliza. La “actividad de estas calizas” parece encontrar su punto más alto a los 7 días de curado donde alcanza valores del 95% de IP, es decir, de poderse considerar estas calizas como adiciones activas serían de actividad temprana.

En el caso de la caliza alta (CaCO₃ > 80%), con un 20% de adición, como han reportado la mayoría de los autores ésta no presenta actividad puzolánica, su IP permanece constante alrededor del 70%.

Dado que la actividad sugerida para las calizas rebajadas por la ASTM C311 es un resultado sorprendente, especialmente, al tenerse en cuenta que la sílice que la acompaña es cristalina (por lo cual no debe presentar actividad puzolánica excepto que sea extremadamente fina, lo cual no es el caso) se decidió estudiar las reacciones mineralógicas que se producen en estas muestras durante el proceso de hidratación.

4.2 Mineralógicos

4.2.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 4 se presentan los difractogramas obtenidos para el cemento sin y con 20% de adición de los diferentes tipos de caliza a 28 días de curado.

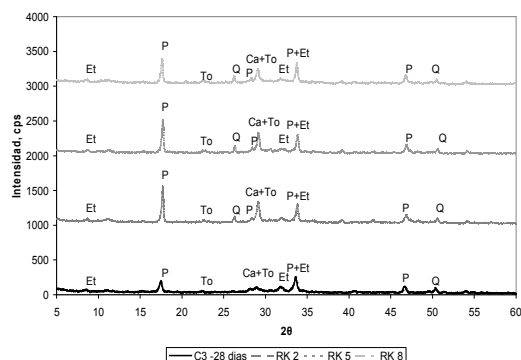


Figura 4. Difractogramas cemento tipo III curado a 28 días con adición del 20% de caliza con CaCO₃ >80%, 70 - 80% y < 70 %. P: portlandita, Et: ettringita, To: tobermorita, Ca: calcita, Q: cuarzo, Y: yeso

Figure 4. XRD analysis on cured cement type III to 28 days with addition of 20% of limestone with CaCO₃ >80%, 70 - 80% and <70%. P: portlandite, Et: ettringite, To: tobermorite, Ca: calcite, Q: quartz, Y: gypsum

En principio la adición de caliza parecería estar favoreciendo la formación de portlandita (P), muy probablemente como resultado de la disolución del carbonato de calcio en presencia de agua y a la probable aceleración de los proceso de reacción de hidratación. Además, no se evidencia un aumento en la cantidad de tobermorita. Estas dos observaciones contradicen el comportamiento esperado de una puzolana, las cuales disminuyen el contenido de portlandita y aumentan el de tobermorita con el tiempo.

4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TG)

En la Figura 5 se presentan los porcentajes de producción de cal, en la franja correspondiente a la portlandita, obtenidos para el cemento sin y con 20% de adición de los diferentes tipos de calizas y a las distintas edades de curado, de acuerdo con la siguiente ecuación [30]:

$$CH = \frac{H}{PM_H} PM_{CH} \quad (2)$$

Donde:

H: pérdida de agua en el pico correspondiente al hidróxido de calcio

PM: peso molecular del agua (H) y del hidróxido de calcio (CH) respectivamente.

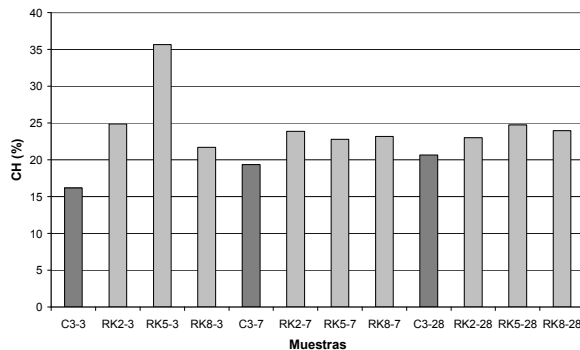


Figura 5. Contenido CH
Figure 5. Quantity of HC (%)

Este análisis muestra que a todas las edades de curado se produce mayor cantidad de hidróxido de calcio en las muestras adicionadas que en las elaboradas con sólo cemento. Esto es mucho más notable para los tres días de curado, reafirmando la hipótesis de que las calizas favorecen la formación de portlandita, como resultado de la disolución parcial del carbonato de calcio en presencia de agua y a la aceleración de los procesos de hidratación. Esto ha sido sugerido por autores como Bokan [2], Bonavetti y colaboradores [26 y 27], Bonavetti, Rahhal & Irassar [3 y 4], Carrasco y colaboradores [8], INCSA [9], Heikal, El-Didamony & Morsy [12], Rahhal & Talero [18], Tsvilis y colaboradores [19], Turkey & Erdoğan [21], Sokora, 1977 y Bonavetti, 1998; referenciado en Menéndez, Bonavetti & Irassar [15], quienes afirman que al adicionar caliza al cemento se genera nucleación donde los cristales de la adición son la semilla y la portlandita (CH) y la tobermorita (C-S-H) crecen a su alrededor produciendo aceleración de la hidratación del cemento.

Además, es claro del análisis mineralógico que las calizas rebajadas al igual que las de alta pureza no presentan ningún tipo de actividad puzolánica.

5. CONCLUSIONES

- Las calizas contaminadas (<70% de CaCO_3) son una muy buena opción de adición para el cemento Portland aún en cantidades superiores al 20%. Lo cual, proporciona ahorros importantes en consumo energético y en emisión de gases a la atmósfera al incrementar el volumen producido de cemento dejando constante el consumo de combustible. Además, alarga la vida útil de las minas.
- Las calizas con título inferior al 70% de CaCO_3 tienen efectos menos negativos sobre las resistencias mecánicas en comparación a las calizas de alta pureza y prácticamente no modifican los tiempos de fraguado, la expansión y la demanda de agua de los morteros adicionados con ellas.
- la adición de caliza, y especialmente la rebajada, favorecen la formación de portlandita, seguramente como resultado de la disolución parcial del carbonato de calcio en presencia de agua y a la aceleración de los procesos de hidratación.
- A pesar de que los morteros con calizas rebajadas presentan índices de actividad resistente (IP) > 75%, estas calizas, desde el punto de vista de la definición tradicional de las puzolanas, no podrían considerarse como tal porque no producen la disminución del porcentaje de CH ni el aumento del contenido de C-S-H que se espera de un material puzolánico.
- Las calizas de alta pureza no presentan ningún tipo de actividad puzolánica.

6. AGRADECIMIENTOS

A Cementos Argos S. A., Planta Cairo, por su apoyo logístico y económico.

REFERENCIAS

- [1] ARISTIZÁBAL, E. Estudio de materiales puzolánicos utilizado en la fabricación de cemento. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, 103p, 1997.
- [2] BOKAN, V. SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler. *Cement and Concrete Research* 33, 1279 -1286 p, 2003.
- [3] BONAVENTTI, V. L., RAHHAL, V. F. and IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler - blended cements. *Cement and Concrete Research* 31, 853 - 859 p, 2001.
- [4] BONAVENTTI, V., RAHHAL, V. F. y IRASSAR, E. F. Evolución de la hidratación en cementos con adiciones. *Materiales de construcción*. Vol. 52 n° 268, octubre / noviembre / diciembre, 2002.
- [9] CALLEJAS, J. Adiciones y cementos con adiciones. *Materiales de construcción*, n° 190 – 191, 5 – 52p, 1983.
- [6] CATINAUD, S., BEAUDOIN, J.J. and MARCHAND, J. Influence of limestone addition on calcium leaching mechanisms in cement based materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1961 – 1968 p, 2000.
- [7] CARRASCO, M. F., BONAVENTTI, V. y IRASSAR, E.F. Retracción por secado en morteros de cemento con filler calcáreo y escoria granulada de alto horno. *Materiales de construcción*, Vol. 53, n° 271 – 272, 5 – 16p, 2003.
- [8] CARRASCO, M. F., MENÉNDEZ, G., BONAVENTTI, V. and IRASSAR, E.F. Strength optimization of “tailor - made cement” with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* 35, 1324 – 1331 p, 2005.
- [9] CORPORACIÓN INCSA. Ventajas de los cementos Pórtland con adiciones. Aporte técnico de la corporación INCSA. *Construcción*, 42 - 46p, Marzo, 2002.
- [10] ESCORIHUELA, M. J., MENÉNDEZ, I., TRIVIÑO, F., HERNÁNDEZ, F., HURTADO, N. y MARTÍN, M. A. Influencia del filler calizo en morteros de cemento pórtland. *Materiales de construcción*, Vol. 43, n° 229, 1993, 17 – 24p, 1993.
- [11] GONZÁLEZ DE LA COTERA, M. Adiciones minerales del cemento Pórtland. VI congreso de ingeniería química. Disponible on line:<http://www.asocem.org.pe/SCMRoot/bva/bv.htm> (15/09/2005)
- [12] HEIKAL, M., EL- DIDAMONY, H. and MORSY, M. S. Limestone - filled puzzolan cement. *Cement and Concrete Research* 30, 1827 – 1834p, 2000.
- [13] KAKALI, G., TSIVILIS, S., AGGELI, E. and BATI, M. Hydration product of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research* 30, 1073 – 1077 p, 2000.
- [14] KURTIS, K and MONTEIRO, P. Analysis of Durability of Advanced Cementitious Materials for Rigid Pavement Construction in California. Pavement Research Center. Institute of Transportation Studies. University of California at Berkeley. P – 70, 1999.
- [15] MENÉNDEZ, G., BONAVENTTI, V. and IRASSAR, E.F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Composite* 25, 61 – 67 p, 2003.
- [16] MONTEIRO, P.J.M and MEHTA, P. K. Interaction between carbonate and cement paste. *Cement and Concrete Research* 16, 127 – 134p, 1986.
- [17] MORAÑO, A. J. Influencia en las características mecánicas de adiciones calizas de distinto tamaño de grano, en cementos Pórtland con diferentes contenidos de C3A, 2003.

- [18] RAHHAL, V and TALERO, R. Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions. *Cement and Concrete Research* 35, 1285 – 1291p, 2005.
- [19] TSIVILIS, S., CHANIOTAKIS, E., KAKALI, G. and BATIS, G. An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete. *Cement and Concrete Composites* 24, 371 – 378p, 2002.
- [20] TSIVILIS, S., TSANTILAS, J., KAKALI, G., CHANIOTAKIS, E. and SAKELLARIOU, A. The permeability of Portland limestone cement concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 1465 – 1471 p, 2003.
- [21] TURKEY, P. and ERDOĞDU, K. Effect of limestone addition on microstructure and hydration cements. International Cement Microscopy Association. En: International Conference on Cement Microscopy: Proceedings (22:2000:Montreal). -- Duncanville : ICMA, 2000. 265 – 283p.
- [22] PUEYO, M. A. y EBERHARDT, C. Fabricación de cemento con adición de caliza como alternativa de ahorro de energía. *Construcción y tecnología*, 6-10p, Mayo, 1990.
- [23] VIRRELLA, A. Los cementos Pórtland con adiciones y los cementos compuestos. *Materiales de construcción*, Madrid, No.164 (Oc/Dic, 1976); p.51-71.1976.
- [24] VOGLIS, N., KAKALI, G., CHANIOTAKIS, E. and TSIVILIS, S. Portland – limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composites cement. *Cement and Concrete Research* 27, 191 -196 p, 2005.
- [25] VULK, T., TINTA, V., GABROV□EK, R. and KAUCIC, V. The effect of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 31,135 – 139p, 2001.
- [26] BONAVETTI, V., DONZA, H., RAHHAL, V. and IRASSAR, E. F. Influence of initial curing the properties of concrete containing limestone blended cement. *Cement and Concrete Research* 30, 703 -708 p, 2000
- [27] BONAVETTI, V., DONZA, H., MENÉNDEZ, G., CABRERA, O. & IRASSAR, E. F. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. *Cement and Concrete Research* 33, 865 – 871 p, 2003.
- [28] HERNÁNDEZ, F. MENÉNDEZ, I. y TRIVIÑO, F. Influencia del filler calizo en las propiedades de los morteros a resistencia constante. *Materiales de construcción*, Vol. 44, nº 233, 39 - 43p, 1994.
- [29] MENÉNDEZ, G., TRIVIÑO, F. y HERNÁNDEZ, F. Correlaciones entre plasticidad, resistencia mecánicas, relación agua/ cemento y proporciones de filler calizo en morteros de cemento. *Materiales de construcción*, Vol. 43, nº 232, 39 – 51p, octubre / noviembre / diciembre, 1993.
- [30] VELÁSQUEZ R., S. Aplicaciones del catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas. Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Valencia, España. 2002. 577P.