



# **CINÉTICA DE MOLIENDA DE LA MEZCLA 1:1 DE ARCILLA CALCINADA Y MATERIAL CARBONATADO PARA LA PRODUCCIÓN DE LA ADICIÓN MINERAL LC<sup>2</sup>**

Tesis en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Dianelis de la Cruz Borges

Moa, 2024



**CINÉTICA DE MOLIENDA DE LA MEZCLA  
1:1 DE ARCILLA CALCINADA Y MATERIAL  
CARBONATADO PARA LA PRODUCCIÓN  
DE LA ADICIÓN MINERAL LC<sup>2</sup>**

Tesis en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Dianelis de la Cruz Borges

TUTORES: M. Sc. Yunior Correa Cala

Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes

Dr. C. Hugo Javier Ángulo Palma

Moa, 2024

## **DEDICATORIA**

Dedico mi trabajo de diploma que me acredita como una futura profesional a mis padres Marianela Borges Torres y Ricardo de la Cruz Hernández por incitarme, aconsejarme y apoyarme para ser una mujer realizada y buena profesional, a mi pareja, mis hermanos y demás familiares y amigos.

### **Agradecimientos**

Agradezco primeramente a mis tutores Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes, Dr. C. Hugo Javier Ángulo Palma y en especial MS.C. Yunior Correa Cala; al colectivo de profesores que me impartieron sus conocimientos y a mis padres, familiares y amigos por apoyarme y contribuir con mi formación como futura profesional.

Muchas gracias



## RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la cinética de molienda de las arcillas del yacimiento Cayo Guam, calcinadas a 850°C, y el material carbonatado del yacimiento Yaguaneque, con el objetivo de determinar las regularidades del proceso de molienda para su aplicación en la formulación de la adición mineral LC2. Se determinó la composición química y mineralógica de ambos materiales. El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino de bolas de 24 cm de longitud y 19.5 cm de diámetro, ubicado en el laboratorio de beneficio de la Universidad de Moa. Se preparó una mezcla de materiales en una proporción de 1 parte de arcilla calcinada y 1 parte de caliza (1:1). Luego, se sometió la mezcla a molienda durante tiempos específicos de 0, 0.5, 1, 3 y 5 minutos. Posteriormente, se evaluó el comportamiento granulométrico de la mezcla molida mediante la técnica de tamizado húmedo utilizando la serie de tamices de Taylor. A partir de los resultados, se desarrolló un modelo cinético acumulativo y modelos de distribución granulométrica.



## **ABSTRACT**

This study focuses on the kinetic study of grinding of clays from the Cayo Guam deposit, calcined at 850°C, and the carbonated material from the Yaguaneque deposit, with the aim of determining the regularities of the grinding process for its application in the formulation of the LC2 mineral additive. The chemical and mineralogical composition of both materials was determined. The grinding process was carried out in a 24 cm long and 19.5 cm diameter ball mill located in the beneficiation laboratory of the University of Moa. A mixture of materials was prepared in a 1:1 ratio of calcined clay and limestone. Then, the mixture was ground for specific times of 0, 0.5, 1, 3, and 5 minutes. Subsequently, the granulometric behavior of the ground mixture was evaluated using the wet sieving technique with the Taylor series sieves. Based on the results, an accumulative kinetic model and granulometric distribution models were developed.



<b>ÍNDICE</b>	<b>PÁG.</b>
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	4
1.1. Fundamentos teóricos de la molienda de materiales. ....	4
1.2. Cinética de molienda de materiales. ....	5
1.3. Contextualización sobre la producción de Cemento LC <sup>3</sup> para el desarrollo mundial y nacional. ....	7
1.4. Problemática tratada sobre la molienda de las arcillas calcinadas y material carbonatado. ....	9
1.5. Estudios realizados a las arcillas calcinadas y al material carbonatado de Moa como materiales cementicios suplementarios. ....	13
Conclusiones del capítulo 1 .....	17
CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS .....	18
2.1. Ubicación de los depósitos en estudio. ....	18
2.2. Caracterización de la materia prima. ....	21
2.3. Toma y Preparación de la muestra .....	22
2.4. Elaboración de la mezcla, determinación de los tiempos de molienda y composición granulométrica. ....	24
2.5. Cinética del proceso de molienda. ....	25
2.6. Obtención del modelo cinético acumulativo .....	28
2.7. Modelos de distribución granulométrico. ....	29
2.8. Equipos e instrumentos utilizados en la investigación .....	30
2.9. Determinación de la composición química y mineralógica .....	31
Conclusiones del capítulo 2 .....	32
CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	33
3.1. Composición química y mineralógica de los materiales que conforman la mezcla .....	33
3.2. Resultados de la caracterización granulométrica .....	35
3.3. Determinación del Modelo Cinético Acumulativo .....	36
3.4. Comparación de los modelos de distribución granulométrico Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras. ....	38
Conclusiones del capítulo 3 .....	48
CONCLUSIONES GENERALES. ....	49
RECOMENDACIONES .....	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52

## INTRODUCCIÓN

El cemento Portland es ampliamente usado a nivel global y destaca por su alta producción, sin embargo, debido a su gran volumen de fabricación, su producción implica un consumo energético elevado y genera altas emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial, especialmente durante la producción del clínker. Estos aspectos afectan negativamente su costo y sostenibilidad ambiental (Martirena Hernández, 2004; Martirena et al., 2016). A pesar de las ventajas que ofrece como material de construcción y su demanda para el desarrollo socioeconómico, se plantea un conflicto debido a su impacto ambiental negativo.

Se espera que el cemento Portland siga siendo uno de los materiales de construcción más utilizados en el mundo en los próximos cincuenta años, aunque se vislumbra una tendencia hacia la reducción del contenido de clínker mediante el uso de materiales puzolánicos (Martirena et al., 2016).

Una de las soluciones más comunes para resolver o mitigar el problema de las emisiones de gases al medio ambiente y reducir los costos de producción es utilizar adiciones minerales con características puzolánicas. Las adiciones minerales de arcillas calcinadas y calizas revisten gran importancia para la producción de cemento de manera sostenible y para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero al medio ambiente. Ellas ofrecen ventajas significativas en la producción de cemento como la reducción considerable de emisiones de CO<sub>2</sub> de hasta un 30 a 40% comparado con el cemento Portland convencional, esto se debe a que la producción de clínker de cemento Portland requiere altas temperaturas y descompone la piedra caliza, liberando CO<sub>2</sub>.

Otra de las ventajas está dada por la mejora de la resistencia mecánica, la combinación de arcilla calcinada y caliza puede mantener altas resistencias mecánicas a bajos contenidos de clínker. Esto se logra mediante la reacción de la alúmina adicional de la arcilla calcinada con la caliza finamente molida, generando una microestructura más densa en el concreto.

El uso de arcilla calcinada y caliza como materiales cementicios suplementarios reduce la necesidad de clínker de cemento Portland, lo que ahorra recursos naturales y reduce los costos de producción, además mejoran la durabilidad del

concreto, lo que es beneficioso para la construcción de estructuras más sostenibles. La producción de cementos mezclados con arcilla calcinada y caliza puede reducir los costos de producción hasta un 25%, lo que los hace más atractivos para la industria del cemento. El empleo de estos materiales permite una implementación global en diferentes regiones del planeta, ya que son abundantes en la corteza terrestre, de aquí la necesidad de producir adiciones minerales con los yacimientos ubicados en regiones con potencialidades para la producción.

La región de Moa, posee diversos depósitos de arcillas y calizas con posibilidades de ser utilizadas para la obtención de adiciones minerales la que se utilizaran para la producción de cemento LC<sup>3</sup>. Uno de los depósitos es de arcillas caoliníticas las que en estudios recientes han demostrado su potencialidad para ser utilizadas como material cementicio suplementario. Otro de los depósitos se encuentra ubicado en la región de Yaguaneque, el que ha sido utilizado en mezclas con arcilla calcinada demostrando que puede ser utilizado para producir adiciones minerales de alta calidad para la producción de cemento.

La universidad de Moa en colaboración con otros centros de educación superior y centros de investigaciones posee proyectos de investigación relacionado con el estudio de las potencialidades de las arcillas y material carbonatado de la región para la obtención de adiciones minerales con vistas a la producción de cemento LC<sup>3</sup>, como son los casos de: "Regularidades energo-tecnológicas del proceso de molienda de recursos minerales asociados a la minería del níquel para la producción de materiales cementantes suplementarios" y "Perfeccionamiento de las carreras del perfil geólogo, minero metalúrgico desde la perspectiva del desarrollo sostenible". estos proyectos estudian desde el punto de vista tecnológico y medio ambiental el tratamiento a estos materiales.

Teniendo en cuenta lo planteado hasta el momento se propone como **problema a investigar**: ¿Cómo identificar las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de la mezcla 1.1 de arcilla calcinada y el material carbonatado para la producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>?

Se establece como **objeto de la investigación**: molienda conjunta de la mezcla 1.1 de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>.

**Objetivo General:** Identificar las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de la mezcla 1.1 de arcilla calcinada y material carbonatado para producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>.

**Hipótesis:** Si se determina la cinética del proceso de molienda conjunta de la mezcla 1.1 de arcilla calcinada y material carbonatado es posible identificar las principales regularidades de la molienda de esta mezcla para la producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>, a la vez que permitirá la obtención de los modelos cinético y de distribución granulométrica.

**Objetivos específicos:**

- Caracterizar desde el punto de vista químico y mineralógico la arcilla natural, arcilla calcinada y material carbonatado.
- Determinar la cinética de la molienda de la mezcla 1.1 para la obtención del modelo cinético acumulativo.
- Determinar el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta a cada tiempo de molienda.

**Campo de acción:** Regularidades cinéticas de la molienda conjunta de la mezcla 1.1 de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>.

## **CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

La industria cementera a nivel nacional e internacional es revolucionada cada día, el empleo de nuevos materiales, fundamentalmente los que se encuentran ubicados en regiones cercanas a las plantas de procesamiento y que aún no se han utilizados para estos fines lo hace posible.

La actitud de molienda de estos materiales es un factor indispensable para estudiar, ya que los procesos de conminución son altos consumidores de energía. La distribución de tamaño de las partículas es otro factor a tener en cuenta, para esto nos basamos en la Norma Cubana NC TS 528: 2017.

### **1.1. Fundamentos teóricos de la molienda de materiales.**

La molienda es un proceso fundamental en industrias como la minería, la construcción y la producción de materiales, que implica la reducción del tamaño de partículas de un material sólido para obtener un producto de tamaño deseado. Los fundamentos teóricos se basan en los principios físicos y mecánicos que rigen este proceso. El proceso es la última etapa de las operaciones de reducción de tamaño; las partículas minerales se muelen por medio del impacto y la fricción o abrasión que se genera entre las paredes del molino y los medios moledores.

La molienda en molinos de bolas es muy empleada en la industria de fabricación de cemento, en ella el tambor se llena aproximadamente hasta la mitad del volumen interior con elementos moledores. Para una carga de bolas de dimensiones variadas, que se encuentran colocadas sin orden en el interior del molino, se determinó que la mezcla de bolas llena cerca del 60 al 62 % de todo el volumen de la carga de bolas lo que constituye el punto medio entre el llenado con la colocación cúbica y tetraédrica de las bolas de iguales dimensiones. La parte de los espacios entre las bolas ocupa aproximadamente de un 38 a un 40 % del volumen total (Andreiev et al., 1980).

El molino de bolas puede ser considerado como un “reactor” continuo donde la energía suministrada es convertida en acción mecánica de ruptura y la “reacción” obtenida es una reducción de tamaño. Para dimensionar un Molino de este tipo hay que tener presente la producción requerida y la calidad

deseada, usando coeficientes cinéticos, balances térmicos y de masa, y coeficientes de transferencia de calor, Austin, 1994.

Durante la rotación del tambor, los elementos moledores, debido a la fricción, se elevan hasta la altura que corresponde al equilibrio dinámico y caen en forma de parábola, o se deslizan hacia abajo en forma de capas. La magnitud del elevamiento que sufren los medios de molienda depende de la velocidad de rotación del molino y del tipo de revestimiento del molino. A velocidades relativamente bajas o con revestimientos lisos, los medios de moledores tienden a rodar hacia el pie del molino y la conminución que ocurre es principalmente abrasiva. Esta caída en cascada produce molienda más fina, con gran producción de polvo y aumento del desgaste del revestimiento.

A velocidades mayores las bolas son proyectadas sobre la carga para describir una serie de parábolas antes de aterrizar en el "pie" de la carga. Esta caída en catarata produce conminución por impacto y un producto más grueso con menos desgaste del revestimiento.

## **1.2. Cinética de molienda de materiales.**

La cinética de molienda es la regularidad de la variación de la composición granulométrica del material que se somete a la molienda en un periodo de tiempo. Davis (1939), propuso que la velocidad de variación de la clase gruesa es directamente proporcional a la cantidad de esta clase en el momento  $t$  en el interior del molino. Para controlar el proceso de desmenuzamiento en el molino de bolas y seleccionar las condiciones de trabajo más adecuadas, es necesario comprender cómo ocurre dicho proceso a lo largo del tiempo.

Al tomar muestras del material desmenuzado en intervalos regulares de tiempo durante el funcionamiento del molino de bolas y determinar la masa de la clase gruesa en cada muestra, es posible representar los resultados en un gráfico. Este gráfico muestra líneas curvas que ilustran la dependencia de la masa de la clase gruesa en función del tiempo de desmenuzamiento. La forma de estas curvas depende de las propiedades del material que está siendo desmenuzado y de las condiciones del proceso de desmenuzamiento. Andreiev et al., 1980, recomiendan la investigación de las curvas como parte del estudio de la cinética del proceso de molienda.

Davis, (1939) propuso que la velocidad de variación de la clase gruesa es directamente proporcional a la cantidad de esta clase en el momento  $W$  en el interior del molino, Mittag y Zagustin, Tobarov y Tamer lo expresaron de la siguiente forma:

$$\frac{dR}{dT} = -KR \quad (1.1)$$

donde:

$R$  - contenido de la clase gruesa en el producto de molienda.

$T$  - tiempo de molienda.

$k$ - coeficiente que depende de las condiciones de molienda y las propiedades del material.

La proporcionalidad entre el contenido de la clase gruesa en el interior del molino y la velocidad de la molienda se debe en parte a la disminución de la probabilidad de choques entre los elementos moledores y el material a medida que disminuye el contenido de la clase gruesa. Esto hace que el proceso se vuelva más lento. Por otro lado, las características del material también influyen significativamente en la velocidad de la molienda. La dureza, humedad y estructura del material, entre otras propiedades, determinan su resistencia a la fractura y la selección del equipo adecuado para la molienda.

Integrando la ecuación (1.1) se obtiene la siguiente expresión:

$$R = R_0 e^{-Kt} \quad (1.2)$$

$R_0$ - contenido inicial de la clase gruesa, %.

Tamer dedujo la ecuación (1.2) y la denominó ecuación de la reacción de molienda, semejante a la ecuación de la reacción química y lo generalizó hasta una ecuación de mayor grado.

En 1935 Zagustin propuso la siguiente ecuación:

$$R = R_0 e^{-Kt} \quad (1.3)$$

donde:

$R(x)$  y  $R_0(x)$  son las características granulométricas del producto molido en un tiempo  $W$  e inicial respectivamente,

$x$  - tamaño del grano,

$a$  - constante de Rittinger.

La ecuación de cinética de Zagustin es interesante porque, cuando  $W$  es constante, describe la característica granulométrica del producto, mientras que, cuando  $x$  es constante, describe la cinética del proceso. Sin embargo, su principal limitación radica en la gran dispersión de los datos estimados por el modelo y los datos experimentales en la molienda por vía húmeda.

Es importante destacar que Zagustin desarrolló la ecuación basándose en la molienda seca del cuarzo, lo que permitió obtener una buena correspondencia entre los datos empíricos y teóricos, modelados por su ecuación.

### **1.3. Contextualización sobre la producción de Cemento LC<sup>3</sup> para el desarrollo mundial y nacional.**

El cemento LC<sup>3</sup> (Limestone Calcined Clay Cement) es un tipo de cemento mezclado que combina clínker (cemento Portland) con arcilla calcinada y caliza. Esta formulación permite reducir significativamente las emisiones de dióxido de carbono y los costos de producción en comparación con el cemento tradicional.

La reducción del clínker en el cemento a través del empleo de otros productos reactivos, es una de las líneas de trabajo establecidas por la industria del cemento en su camino hacia la sostenibilidad ambiental. Se calcula que del total de emisiones de CO<sub>2</sub>, aproximadamente el 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica, mientras que el 60 % restante es causado por la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de fabricación del clínker (Andrés y Díaz, 2015), (Licor, 2016). El aumento de los niveles de sustitución de clínker ha estado liderado por las regiones con economías emergentes como: Latinoamérica, India y China, que se encuentran por encima de la media mundial del 22 %.

Países como Estados Unidos de América, Brasil, Francia, Colombia y otros más, han estado evaluando el uso del cemento LC<sup>3</sup>, donde han tenido buenos

resultados respecto a resistencia a la compresión, disminución de gases de efecto invernadero al medio ambiente, fundamentalmente CO<sub>2</sub>. Existe un alza en el crecimiento de este tipo de cemento a nivel mundial.

Desde hace más de 12 años y partiendo de los planteamientos anteriores, en el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) en conjunto con la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL) e investigadores de los Institutos Indios de Tecnología (IIT) y la ONG Development Alternatives, se trabaja en la utilización arcillas calcinadas y otros adiciones minerales como MCS como sustituto parcial del clínker (Alujas, et al., 2015), logrando casi duplicar cantidad de cemento producido, dando origen al llamado Cemento de Bajo Carbono (Fernández, et al. 2011), (Antoni, et al., 2012), el cual es obtenido por un proceso de intermolienda, logrando efectos positivos que permiten mantener las propiedades físico – mecánicas, pero presentando problemas como: no lograr un adecuado control del tamaño de partículas de cemento, lo que conlleva a un aumento de la demanda de agua (Favier, et al., 2018), además de una carbonatación mucho más rápida (Díaz, et al., 2018).

Estos problemas pueden ser resueltos mediante un proceso de molienda separada por el cual se muele, por una parte, la arcilla calcinada y la caliza obteniendo una adición mineral nombrada LC<sup>2</sup> para luego mezclarla con cemento Portland, logrando de esta manera una optimización de la molienda. La industria cementera global está trabajando hacia una transición a cero emisiones netas para 2050. La adopción del cemento LC<sup>3</sup> es una parte clave de esta transición, ya que permite reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> sin afectar la calidad del cemento.

Cuba es el primer país en contar con una fábrica experimental que funciona desde el 2019, dedicada exclusivamente a la producción de cemento LC<sup>3</sup>, con una capacidad de producción diaria de 6-8 toneladas. El nuevo cemento posibilita la reducción de más de un 50% de la masa de clínquer; sin comprometer el comportamiento del material, cumple con las regulaciones nacionales de calidad y su empleo tiene similar rendimiento que el cemento Portland para la producción de bloques y hormigón de 25 MPa. El nuevo

cemento puede contribuir a la reducción de más del 30% de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la manufactura de cemento.

El cemento LC<sup>3</sup> producido en Cuba utiliza el sistema ternario de clínker-arcillas calcinadas y caliza. La arcilla caolinítica de pureza media ha demostrado ser una buena alternativa en este sistema; por lo tanto, aumenta la disponibilidad y reduce el costo de producción del cemento. La caliza introducida en el sistema no se calcina; por lo tanto, no se emite CO<sub>2</sub> adicional al medio ambiente. Antoni et al. (2012) han trabajado en sistemas similares; y se ha demostrado la sinergia establecida entre el metacaolín y la caliza, así como su contribución a mejorar las propiedades mecánicas de los sistemas cementicios con un alto nivel de sustitución de clínker.

Para la producción se calcinaron 110 toneladas de arcilla caolinítica de grado medio; con un contenido de caolinita del 48,6%, medido mediante análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura elegida para la calcinación fue de 750 °C, la que implicó la modificación de un horno rotatorio de proceso húmedo, regularmente utilizado para la producción de clínker, para calcinar el material en condiciones secas. La composición química de las muestras de arcilla se evaluó con la ayuda de fluorescencia de rayos X. La difracción de rayos X confirmó la presencia de minerales acompañantes como cuarzo y hierro.

#### **1.4. Problemática tratada sobre la molienda de las arcillas calcinadas y material carbonatado.**

Después de la calcinación, dependiendo del proceso y la aplicación prevista, la arcilla puede tener un tamaño de partícula muy fino y un área de superficie específica alta; sin embargo, puede ser necesario molerla para desaglomerar los grupos de arcilla calcinada, disminuyendo el diámetro promedio (Vizcaíno et al., 2015), así como para moler cuarzo y otros minerales duros presentes en la arcilla calcinada. La arcilla calcinada tiene una alta tendencia a la aglomeración, lo cual se debe a su estructura en forma de láminas, especialmente en la caolinita, y a la carga superficial negativa de la arcilla calcinada (Provis et al., 2010; Hou et al., 2021).

Alujas, 2010, expone los resultados para la obtención de un material puzolánico a partir de la activación térmica de las arcillas multicomponentes de un

yacimiento arcilloso Carranchola - La Moza, y la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación y de su potencial empleo como sustitutos parciales del CPO. La temperatura de calcinación fue entre 500 y los 1000 °C, y tiempos entre 5 y 90 minutos. Una vez calcinada las muestras determina la composición química mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), las principales fases minerales fueron identificadas por DRX, los análisis por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un espectrofotómetro Bruker Vector 22; la materia prima y los productos de su calcinación también fueron caracterizados morfológicamente. Las mediciones de distribución y tamaño de partículas se realizaron con un granulómetro láser Malvern Mastersizer que permite mediciones dentro del intervalo de los 0,05 a los 900  $\mu\text{m}$ . Obtuvo un material que cumple con las condiciones para ser empleado como sustituto del cemento Portland, los resultados de la composición química muestran un menor contenido de  $\text{SiO}_2$  y un incremento en los valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la fracción arcillosa en comparación con la materia prima original, señalando que una gran parte de las fases con alto contenido de silicio fueron removidas durante el proceso de levigado, al mismo tiempo que se incrementó el contenido de las fases arcillosas. Las principales fases minerales identificadas son montmorillonite, illita y caolinita. La estructura cristalina de la montmorillonite es muy similar a la de la illita.

Barcárcel, 2023, al calcinar las arcillas de Cayo Guam a, 850 °C detecta un engrosamiento del tamaño de las partículas, lo que lo atribuye a fenómenos de aglomeración. Al realizar el ensayo granulométrico de las arcillas en su estado natural y calcinadas plantea que la arcilla natural tiene una salida sumaria según pasante por el tamiz de 44 micrones de 80%, en tanto las calcinadas la salida sumaria según pasante es de 25%. Este fenómeno de aglomeración de partículas fue eliminado en la molienda de la arcilla calcinada a tiempos cortos (desde T0 hasta T5 minutos), obteniéndose para un T5 una salida sumaria según pasante en el tamiz de 44 micrones de 72,66%.

Garcés, 2022, al moler la arcilla calcinada obtuvo que con el aumento del tiempo de molienda a partir de cierto punto no se produce un producto más fino, para tiempos de molienda superiores a 15 minutos, no hay evidencia de cambios en el tamaño de las diferentes fracciones analizadas. Plantea que este

comportamiento es posiblemente debido al recubrimiento de las bolas de acero por las partículas de arcilla calcinada. Otro de los objetivos de la investigación fue la molienda conjunta de arcilla calcinada y caliza, se obtuvo una disminución de partículas gruesas pasando a formar parte de partículas medianas, mostrándose un impacto en la PSD de todas las mezclas. Más tiempo de molienda aumenta la finura de LC<sup>2</sup> a valores nunca alcanzados cuando la arcilla calcinada se molía sola. La interacción física entre la arcilla calcinada y la piedra caliza es posiblemente la responsable de este efecto.

En la propia investigación se compara los resultados de la molienda de arcilla calcinada y caliza (molienda separada) y clínquer, arcilla calcinada, caliza y yeso (intermolienda). El exceso de molienda de LC<sup>3</sup> no produce una finura inferior al material fino de LC<sup>2</sup>. Este efecto se produce por la combinación del impacto de partículas duras de clínquer y la aglomeración y adherencia de las partículas de arcilla calcinada sobre las bolas de acero del molino. Puede confirmarse por la diferencia en la superficie específica de Blaine observada entre el LC<sup>3</sup> obtenido por intermolienda y el producido a través de una mezcla de 50 % de CP y 50 % de LC<sup>2</sup>. Se espera que el fabricado por intermolienda tenga una mayor demanda de agua que el producido a través de molienda separada.

En la mayoría de los estudios de investigación que involucran cementos combinados, los diferentes componentes se muelen por separado. Por el contrario, el proceso de molienda más común en las plantas de cemento se basa en la intermolienda de los componentes del cemento en unidades de circuito cerrado (Hanein et al., 2022). La principal diferencia entre la molienda por separado y la intermolienda es que durante la intermolienda los diferentes minerales interactúan dentro del molino. Estas interacciones se deben en su mayoría a sus diferencias en molibilidad (De Weerdt, 2007), lo cual limita la reducción del tamaño de partículas de los materiales más duros. Por lo que se recomienda la molienda separada (Martirena y Alujas, 2020) o el uso de agentes de molienda (Vargas et al., 2020).

Durante el proceso de intermolienda de cementos con arcillas calcinadas, no es posible controlar la finura de cada constituyente (Zunino y Scrivener, 2020). Producto de la menor molturabilidad y mayor dureza del clínquer, la molienda

del mismo es insuficiente. Las partículas más finas de arcilla calcinada y caliza (materiales más blandos y molturables) cubren los cuerpos moledores y las partículas de clínker amortiguando la molienda del mismo, que provoca un incremento del contenido de arcilla calcinada y caliza en las fracciones finas y un mayor contenido de clínker en las fracciones gruesas (Assaad y Issa, 2014). Por otro lado, el aumento en la proporción de arcilla calcinada provoca una menor eficiencia en la molienda del clínker, un aumento en la superficie específica, deterioro de la reología y disminución de la resistencia a edades tempranas (Hernández, 2019); (Venkatanarayanan y Rangaraju, 2014).

En los cementos combinados que contienen adiciones de arcilla calcinada y/o piedra caliza, la arcilla calcinada y la piedra caliza tienen una mayor molibilidad (partículas más suaves) en comparación con el clínker (partículas más duras). Al intermoler, el clínker tiende a concentrarse en la fracción gruesa, lo cual puede comprometer la resistencia en etapas tempranas (Pérez et al., 2018). Materiales más suaves como la arcilla calcinada y la piedra caliza se vuelven mucho más finos (Zunino and Scrivener, 2021a), lo cual puede tener un efecto negativo en la trabajabilidad. Un recubrimiento de arcilla calcinada en los medios de moledores también puede reducir la eficiencia de la molienda de los componentes más duros como el clínker. En general, hasta ahora, se ha logrado la mayor reactividad del cemento combinado cuando se muele el clínker por separado de la piedra caliza y la arcilla calcinada (De Weerd, 2007).

Los aditivos de molienda (GA) se incorporan durante la molienda del clínker para reducir las fuerzas electrostáticas, minimizar la aglomeración del clínker y las partículas de los materiales cementicios suplementarios (Assaad y Issa, 2014), y reducir el recubrimiento en los medios moledores, aumentando así la finura para un consumo de energía específico dado del molino (Sohoni et al., 1991; Katsioti et al., 2009; Assaad y Issa, 2014). Los GA pueden usarse para aumentar el rendimiento del proceso de molienda de arcillas calcinadas (Zunino and Scrivener, 2021a). Las partículas de arcilla tienden a aglomerarse debido a sus altas energías superficiales, lo que reduce la eficiencia del molino y del proceso de separación de aire en configuraciones de molienda en circuito

cerrado. Además, el uso de GA aumenta la eficiencia del proceso de separación en seco del material (Zunino and Scrivener, 2020).

Una alternativa de uso de GA fue desarrollada por Silvera 2023, plantea que, al realizar la molienda conjunta de 2 partes de arcilla calcinada y 1 parte de caliza, esta última en esas proporciones ayuda considerablemente a la molienda de la arcilla calcinada, logrando de esta manera en la cinética de molienda la mitigación del recubrimiento de los cuerpos moledores por la arcilla calcinada, además de disminuir el tiempo de molienda. Para un tiempo de 3 minutos logra una salida sumaria según pasante en el tamiz de 44 micrones de 73.95%, en tanto, en el tamiz de 90 micrones logra un pasante de 90% aproximadamente. La mezcla estudiada cumple con las exigencias de la norma cubana teniendo en cuenta el pasante en ambos tamices.

### **1.5. Estudios realizados a las arcillas calcinadas y al material carbonatado de Moa como materiales cementicios suplementarios.**

En los últimos años en la región de Moa se incrementó el estudio de las arcillas calcinadas y las calizas como materiales cementicios suplementarios para su empleo en la industria de la construcción.

En 2013, Álvarez; Poll y Rodríguez llevaron a cabo tres estudios de manera independiente para evaluar el potencial de las áreas circundantes del depósito Cayo Guam como fuente de material puzolánico. Estos trabajos analizaron la influencia de la temperatura en la activación térmica y exploraron su posible empleo como sustituto parcial del cemento Portland. Los resultados concluyeron que los materiales arcillosos del yacimiento Cayo Guam poseen potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

Poll, et al 2016, evaluaron la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta de Moa con fines de uso como sustituto parcial del cemento. Se utilizaron técnicas de espectrometría de absorción atómica, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo. La activación térmica se realizó a 650 y 750 °C y los productos de calcinación fueron sometidos a análisis granulométrico. El contenido total de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, superior al 70%, permite asegurar que los materiales caracterizados cumplen con las recomendaciones expresadas en la ASTM C 618-08 para materiales

puzolánicos. Los altos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  se asocian a la presencia de fases arcillosas y el alto contenido de hierro indica la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Se reporta como fase arcillosa la caolinita, que corresponde al grupo 1:1 y como fase acompañantes cuarzo, gibbsita y goethita. Se observa también presencia de gibbsita. Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 son la principal fuente de material puzolánico (Fernández, Martirena & Scrivener 2011), porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva, aunque no se descarta la contribución de la gibbsita. La posición e intensidad de las bandas a 3624 y 3690  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de caolinita (Kakali et al. 2001; Bich, Ambroise & Péra 2009; Tironi et al. 2012) como mineral arcilloso principal. Las bandas a 3518 y 3446  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con la presencia de goethita y gibbsita (Yusiharni y Gilkes 2010). Entre 30 y 180 °C existen pérdida de masa debido a la deshidratación, este va seguido de otros menos intensos entre los 180 y 370 °C, asignados a la descomposición de fases de hierro y aluminio (Todor 1976). Las arcillas calcinadas a 650 °C presenta tamaño máximo de partículas 678  $\mu\text{m}$  y diámetro medio de 77  $\mu\text{m}$ , mientras que la arcilla calcinada a 750 °C se muestra con una distribución de tamaño de partículas más finas, la cual posee tamaño máximo de 517  $\mu\text{m}$  y diámetro medio de partícula de 55  $\mu\text{m}$ .

Almenares et al, 2016 evaluaron dos afloramientos del depósito de arcillas caoliníticas de Moa con vistas a determinar su potencialidad de uso como material cementicio suplementario. Las muestras se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción atómica, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. La observación de campo reveló que los afloramientos arcillosos son resultado de la meteorización de los gabros, formando potentes cortezas ricas en arcillas de coloración variada, desde el rosado hasta el rojo intenso y, en ocasiones, abigarrado, de aspecto terroso–arcilloso.

La arcilla D1 está compuesta por caolinita, hematita, gibbsita y goetita. En la muestra D2 no se identificó gibbsita mediante DRX. La presencia de caolinita fue confirmada por FTIR, identificada por las bandas de absorción entre 3620 y 3696  $\text{cm}^{-1}$  (Russell y Fraser 2012) y la presencia de una banda intermedia a los 3656  $\text{cm}^{-1}$  para D1 y a los 3654  $\text{cm}^{-1}$  para D2, que sugiere la presencia de una

caolinita desordenada; que podría estar dado por pequeñas cantidades de dickita o nacrita apiladas en la estructura de la caolinita (Russell y Fraser 2012). La presencia de bandas a los 3526 y 3440  $\text{cm}^{-1}$  confirma la presencia de gibsita en la muestra D1, sin descartar la presencia de cierta cantidad de goetita (Yusiharni y Gilkes 2010), mientras que la baja intensidad de las bandas 3536 y 3430  $\text{cm}^{-1}$ , casi imperceptibles, demuestra que es insignificante la presencia de gibsita en la muestra D2.

Ambas arcillas poseen cristalinidad y contenido de caolinita similar, siendo, ligeramente más desordenada y con mayor contenido de caolinita, la arcilla D1. La composición química de las arcillas muestra alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que está relacionado con la presencia de minerales arcillosos del grupo de la caolinita y en la muestra D1 está también enlazado a la presencia de la gibsita. La relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  igual a 0,81 y 0,78 para D1 y D2 respectivamente, confirma la presencia de fases arcillosas del grupo 1:1. Los altos contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se asocian a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, según se indica en los patrones de DRX. La identificación positiva de minerales arcillosos del grupo 1:1, con contenido de caolinita superior a 60 % (Castillo et al. 2010; Fernández, Martirena & Scrivener 2011; Alujas et al., 2015a), estructura desordenada (Tironi et al. 2014) y un alto contenido de alúmina (Alujas et al. 2015b) fundamenta las potencialidades de utilización de los afloramientos evaluados como fuente de MCS en la producción de cementos LC<sup>3</sup>.

Cabrera et al. (2018) evaluaron la reactividad puzolánica de cuatro tipos de arcillas caoliníticas procedentes de la región central y oriental de Cuba, incluyendo las arcillas de Cayo Guam. Las muestras fueron calcinadas a 850°C, molidas para asegurar un 90% de material pasante por el tamiz de 90  $\mu\text{m}$ , y sometidas a una prueba rápida de solubilidad alcalina. La caracterización de la materia prima se realizó en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la EPFL, Suiza, mediante difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Los resultados mostraron que todos los materiales tienen un contenido total de aluminio, silicio y hierro superior al 70%, lo que cumple con las recomendaciones de las normas para materiales puzolánicos. El contenido de caolín equivalente se encuentra en el rango del 80%. Los minerales arcillosos predominantes pertenecen al grupo de la caolinita, con presencia de cuarzo y

fases minerales ricas en hierro como la hematita y la goethita. Para evaluar la reactividad puzolánica, se propuso un método analítico basado en la solubilidad alcalina de los productos calcinados mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados del ensayo de solubilidad alcalina demostraron que las arcillas de Cayo Guam presentan valores más altos de álcali soluble, lo que la hace una prueba viable para evaluar la reactividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas. Los ensayos estadísticos para la solubilidad del aluminio mostraron un valor de 189,13 ppm, lo que la hace la segunda con mejores resultados.

En 2023, Barcárcel realizó un estudio cinético sobre la molienda de arcilla calcinada para producir una adición mineral LC<sup>2</sup>. Se seleccionó una muestra representativa del yacimiento Cayo Guam, que fue calcinada a 850°C y molida durante diferentes períodos de tiempo. El análisis granulométrico se llevó a cabo mediante el método húmedo, utilizando la escala de Tyler. Por otro lado, el análisis químico se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y la difracción de rayos X (DRX).

Los resultados mostraron que tanto la arcilla natural como la calcinada tienen un contenido total de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior al 70%, lo que cumple con las recomendaciones establecidas en la norma NC TS 528 para materiales puzolánicos. La caolinita se identificó como la fase mineralógica principal en la arcilla natural, acompañada de minerales de hierro secundarios y contenidos discretos de cuarzo. En la arcilla calcinada, se detectó hematita y un bajo contenido de cuarzo. La calcinación de la arcilla a 850°C provocó un aumento en el tamaño de las partículas, atribuido a fenómenos de aglomeración. La arcilla calcinada demostró una buena respuesta a la molienda, según el tamiz de 75 µm para un tiempo T<sub>0</sub>, la salida sumaria según pasante (SSP) fue del 34,83%, mientras que para un tiempo T<sub>5</sub> fue del 89,62%, lo que representa una reducción del tamaño de las partículas de 54,79 puntos porcentuales. Para un tiempo T<sub>5</sub>, considerando el tamiz de 44 µm, la SSP fue del 72,66%, y según el tamiz de 75 µm, la SSP fue del 89,62%. Según la norma, no es necesario continuar moliendo después de este tiempo. Para un tiempo T<sub>0</sub>, el modelo de distribución granulométrico que mejor se ajusta es el G-G-S, con un error residual del 2,88% y un coeficiente de determinación del 0,98%. Para los

demás tiempos de molienda, el modelo de distribución granulométrico que mejor se ajusta es el R-R.

Un estudio similar fue llevado a cabo por Silvera en 2023, utilizó una mezcla de arcilla calcinada y material carbonatado, este último proveniente del yacimiento Yaguaneque. La arcilla natural y la calcinada presentan características químicas y mineralógicas similares a las obtenidas por Barcárcel en 2023. El material carbonatado se compone principalmente de calcita, con cuarzo, minerales arcillosos y feldespato como fases secundarias. El contenido de calcita cumple con los requisitos para ser utilizado en sistemas cementicios, según la norma NC CT N22, con un contenido del 52.22%. El análisis granulométrico reveló una buena intermolienda de los materiales, con una SSP del 53.81% para la fracción de 75  $\mu\text{m}$  en el tiempo T0, y del 92.96% en el tiempo T5, lo que demuestra una reducción del tamaño de las partículas de un 39.15%. En el tiempo T3, la SSP en la malla de 75  $\mu\text{m}$  fue del 87.13%, y en la malla de 44  $\mu\text{m}$ , del 73.95%, lo que cumple con los requisitos establecidos en la norma. Esto sugiere que el material carbonatado, en estas proporciones, ayuda a la molienda de la arcilla calcinada. Para el tiempo T0, el modelo de distribución granulométrico que mejor se ajusta es el G-G-S, con un error residual del 1.91% y un coeficiente de determinación del 0.98%. Para los demás tiempos de molienda, el modelo que mejor se ajusta es el R-R.

### **Conclusiones del capítulo 1**

- Se establecieron los fundamentos teóricos del proceso de molienda de materiales, así como el desmenuzamiento de materiales teniendo en cuenta el tiempo (cinética de molienda).
- Se abordó una contextualización basados en trabajos precedentes del proceso de molienda de arcillas calcinadas y caliza con vistas a la obtención de la adición mineral LC2, la que arrojó buenas referencias en la utilización de los materiales para estos fines, basados fundamentalmente en la molienda conjunta de los materiales.

## CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS

La aplicación de técnicas y métodos es fundamental a la hora de estudiar los materiales para la producción de cemento. La región de Moa cuenta con yacimientos de arcillas caoliníticas y material carbonatado los cuales se estudian para ser utilizados como adiciones minerales al cemento LC<sup>3</sup>.

Su composición química y mineralógica demuestran que ambos materiales cumplen las exigencias para estos fines. El estudio de la molienda conjunta de ellos demuestra que es factible desde el punto de vista energético y productivo.

### 2.1. Ubicación de los depósitos en estudio.

Moa posee numerosos depósitos de materiales arcillosos y materiales carbonatados con potencialidades para producir materiales cementicios suplementarios, Almenares et al., 2016, 2017, 2018, 2020, 2022; Poll et al., 2016; Barcárcel 2023; Silvera 2023, entre otros. Las arcillas del depósito Cayo Guam y el material carbonatado del depósito Yaguaneque son estudiados en los últimos años con vistas a producir adiciones minerales LC<sup>2</sup>, las que serán empleadas para producir cemento LC<sup>3</sup>. La región de Moa es una donde se tiene previsto la instalación de una planta de producción de la adición mineral.



Figura 2.1. Ubicación geográfica de los depósitos.

**Depósito de Arcilla:** El depósito se ubica al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km al SW de la de la carretera Moa - Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo. Posee más de 10 000 m<sup>2</sup> de extensión y una

potencia promedio de 15 m. La génesis del yacimiento está determinada por la alteración de los feldspatos producto de la meteorización de los gabroides (Njila et al., 2010a; Njila y Díaz-Martínez, 2016).

Se considera un depósito residual que es el tipo genético también de las lateritas níquelíferas que está a su alrededor; pero se diferencia de esta en la roca madre. En la zona aledaña se localizan otros afloramientos con características similares. La mineralogía del depósito está constituida fundamentalmente por arcillas caoliníticas, gibbsita y óxidos de hierro, aunque se reporta también la presencia de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas (Fadel, 2005). El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades.

En la base del depósito afloran gabros muy meteorizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso – arcillosos. En la parte superior existe una transición gradual a materiales similares a los de la base del corte, formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro. Se pueden diferenciar sectores de color blanco - amarillento, amarillo - pardo y blanco – rosáceo, abigarrado y blanco – grisáceo (Fadel, 2005).

En las cercanías de este depósito, se encuentran otros tres de potentes capas y de gran extensión con características similares. Estas cortezas aluminosas han sido recomendadas como materia prima de productos refractarios y de ladrillos cerámicos para la construcción (Pons y Leyva, 1996; Pons et al., 1997; Njila et al., 2010a, 2010b; Njila y Díaz-Martínez, 2016).

Sin embargo, en la actualidad no son empleadas en ninguna de estas industrias. Por esta y otras razones, se han realizado varios estudios en cuento a su evaluación como fuente de material cementicio suplementario y a continuación se especifican.

**Depósito de Caliza:** La zona de estudio está ubicada al norte noreste del poblado de Cananova y ocupa un área de aproximadamente 2.68 km<sup>2</sup>, al norte con la Bahía de Cananova y Yaguaneque, al sur con el poblado de Cananova y el Quinto, al este con Yaguaneque y al oeste con el río Cananova. La economía de la zona se basa en la agricultura y la ganadería.

Basado en el informe de reconocimiento y prospección de esta materia prima se describe lo siguiente (Colectivo de autores, 1988):

En esta zona existen rocas carbonatadas aflorables las cuáles fueron estudiadas para utilizar como materia prima en la industria de la construcción perteneciente al municipio de Moa. Esta región está representada por sedimentos pantanosos y aluviales, como son alcurolitas calcáreas y organodetríticas, arenas y arcillas a veces con gravas de color carmelitoso grisáceo, cantos rodados y hasta bloques derivados de la erosión fluvial, localizándose fundamentalmente en la margen litoral norte y ocupando el cauce, las orillas y las desembocaduras de los ríos.

Existen algunas formaciones cuaternarias:

Formación Jaimanitas: Constituida por calizas biodetríticas, masivas, cavernosa, compactas, color amarillo, con interacciones de calcarenitas y corales contemporáneos.

Formación del Neógeno: Formación de Júcaro: Formada por biocalcarenitas de color amarillo carmelitoso a grisáceo, de granos medios a finos y matriz de alcurolitas, intercalaciones de margas amarillentas y de caliza finamente estratificada.

Formación del paleógeno: Formación Yateras: Constituida por caliza biogénica dura y a veces aporcolanadas de color blanco rosáceo, carsificadas y fosilíferas, se caracteriza por estratificación grosera y posición topográfica elevada.

Formación mucaral: Formadas por caliza margosas y organodétricas de color crema con estratificación indefinida y espesores variables, con intercalaciones de areniscas tobáceas

Formación Sierra de Capiro: Constituido por arcurolitas de color pardoso, con huellas de plantas carbonizadas, areniscas arcillosas y amarillas grisáceas, alcurolitas y calizas arenáceas y arenisca tobáceas.

Formación Sabaneta: Se extiende en forma de franja desde el NE de Cayo Guan hasta la cercanía de Levisa. Constituidas por tobas ácidas cuyos

fragmentos son de vidrio volcánico alterados, inclusiones de calizas, tufitas y alcurolitas.

Formación pre- palcogénicas: Formación de Santo Domingo. Aflora en el municipio de Moa, Constituidos por tobas, Coloración pardusca. En esta zona aflora también gran cantidad de rocas básicas y ultra básica de la corteza de inemperismo ferroniquelífero.

## 2.2. Caracterización de la materia prima.

A continuación, se muestran las principales características química y mineralógicas de los materiales en estudio.

Las características químicas y mineralógicas de las arcillas se presentan en las tablas 2.1 y 2.2, según (Almenares, 2017).

Tabla 2.1. Composición química

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Otros	PPI
39,55	31,58	12,68	0,05	0,53	0,14	0,17	0,52	0,14	0,24	14,37

Tabla 2.2. Composición mineralógica

Arcilla			Fracción arcillosa	
Minerales arcillosos tipo 1:1	Minerales arcillosos tipo 2:1	Minerales asociados	Minerales arcillosos tipo 1:1	Minerales arcillosos tipo 2:1
caolinita, halloysita	Presencia de fases 2:1. Probablemente del grupo de las esmectitas.	gibsita, hematita, goethite, cuarzo	caolinita, halloysita nacrita, dickita	Presencia de fases 2:1. Probablemente del grupo de las esmectitas.

En las cercanías de este depósito, se encuentran otros tres de potentes capas y de gran extensión con características similares. Estas cortezas aluminosas han sido recomendadas como materia prima de productos refractarios y de

ladrillos cerámicos para la construcción (Pons y Leyva, 1996; Pons et al., 1997; Njila et al., 2010a, 2010b; Njila y Díaz-Martínez, 2016).

En las tablas 2.3 y 2.4 se presentan las características químicas y mineralógicas del material carbonatado según informe: Pozo Prieto, 1988.

Tabla 2.3. Composición química

CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PPI
38.91	20.93	1.29	2.9	1.07	0.28	0.18	0.047	33.37

Tabla 2.4. Composición mineralógica

Fases mineralógicas
Calcita
Cuarzo
Montmorillonita
albita

### 2.3. Toma y Preparación de la muestra

El proceso de investigación geológica del depósito Cayo Guam fue realizado por la Empresa Geominera Oriente, se hicieron 10 perforaciones (Figura 2.2).



Figura 2.2. Toma de la muestra, depósito Cayo Guam

Se tomaron 20 kg de muestra en cada pozo, que posteriormente se transportaron a la planta de beneficio de la Universidad de Moa. Allí, se

colocaron sobre una manta de hule al sol durante una semana para reducir la humedad.

Luego, se homogeneizaron y se dividieron mediante el método de cono y anillo, obteniendo dos muestras de 12,5 kg cada una.



Figura 2.3. Método de cuarteo

Una de las muestras se almacenó como testigo, mientras que la otra se sometió a un análisis químico, mineralógico y granulométrico. Una masa de 10 kg se calcinó para realizar ensayos de molienda, los que también se caracterizaron mediante las técnicas mencionadas anteriormente.

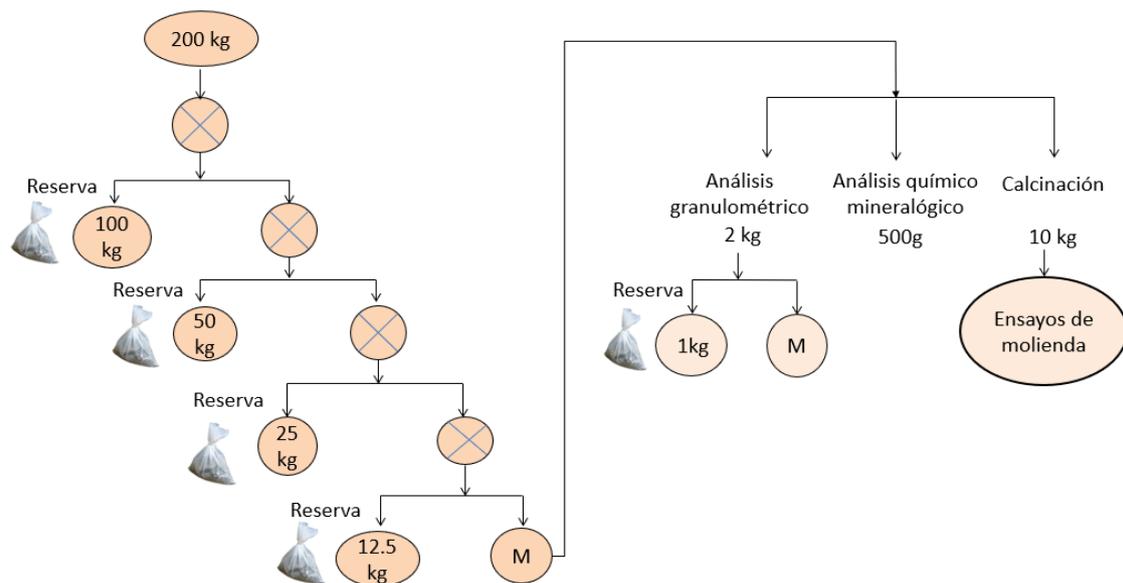


Figura 2.4. Selección de muestras para procesamiento

Para la muestra de material carbonatado se contó con la asesoría de especialistas del departamento de Geología de la Universidad de Moa. Se seleccionó un corte bien expuesto en la zona de Pozo Prieto (Figura 2.3). En el afloramiento se practicaron tres trincheras (profundidad de 50 cm y una longitud de 3 m) de las cuales se extrajeron 100 kg de material carbonatado

mediante la utilización de pico y pala. Las muestras tomadas se trasladaron al laboratorio de beneficio para ser preparadas de manera similar al material anterior, en este caso no se realiza la calcinación del material.



Figura 2.5. Toma de la muestra, depósito Yaguaneque

#### **2.4. Elaboración de la mezcla, determinación de los tiempos de molienda y composición granulométrica.**

Para elaborar la mezcla de los materiales se toma 1 parte de arcilla calcinada que corresponde a 250 g y 1 partes de material carbonatado con una masa de 250 g. Ambos materiales son homogeneizados en el cuarteador de rifle.

Se elaboraron 15 muestras, las que son sometidas a los cinco tiempos de molienda escogidos (0; 0,5; 1; 3 y 5 minutos), basados en la investigación de Silvera, 2013 y Valcárcel, 2013.

Al culminar el proceso de molienda se procede con la caracterización granulométrica, la que es realizada mediante el análisis de tamices. El procedimiento se basa en la determinación de las fracciones granulométricas del material, por medio de un movimiento lateral y vertical del juego de tamices, acompañado de una acción de sacudida de manera que el material se mueva continuamente sobre la superficie de los tamices. El juego de tamices fue seleccionado mediante la serie de Taylor  $\sqrt{2}$  (3.15; 3.0; 1.5; 1.0; 0.85; 0.6, 0.4; 0.3; 0.2; 0.16; 0.075, 0.044 mm).

El proceso de tamizado se realizó por vía húmeda. Las clases de tamaño obtenidas durante el tamizado húmedo se someten a un proceso de secado en una estufa a 120 °C. El material obtenido por cada clase de tamaño es pesado

de forma independiente para luego determinar el porcentaje de salida sumaria de la cantidad de material cernido y retenido según los diferentes tipos de granulometría, para determinar las características parciales y acumulativas del material. Las clases de tamaño obtenidas son secadas y pesadas en una balanza digital.

## **2.5. Cinética del proceso de molienda.**

Para llevar a cabo el proceso se determina la carga de bolas que actúan como cuerpos moledores, las que son colocadas al azar. Las bolas son de distintos tamaños (gruesas para triturar partículas gruesas del material y de tamaño medio y pequeño para reducir por abrasión el grano de menor dimensión), todas ellas cubren aproximadamente la mitad del volumen del tambor.

Durante el trabajo continuo las bolas poco a poco se desgastan (disminuyendo su diámetro y peso), lo que conlleva al descenso del consumo de energía y de la capacidad del molino. Para compensar el desgaste es necesario periódicamente añadir bolas al molino, manteniendo una determinada correlación entre las bolas de diferentes tamaños (Katsatkin, 1971).

Se ha establecido que las cargas constituidas por bolas de diferentes tamaños ofrecen un rendimiento mayor que las cargas constituidas por bolas de un solo tamaño. Los minerales gruesos y resistentes exigen bolas de tamaño mayor, mientras que los minerales blandos y menudos se muelen mejor con bolas pequeñas. Para cada grosor del material que posee una moliendabilidad determinada es posible seleccionar tal característica del grosor de la carga de bolas que garantice el máximo rendimiento del molino. Para determinar el diámetro de la bola máxima en la carga se utiliza la fórmula de Razumov, (1975).

$$D = 28 \cdot \sqrt[3]{d} \tag{2.1}$$

donde:

D: diámetro máximo de las bolas, mm

d: diámetro de las partículas de mayor tamaño alimentadas al molino, mm.

Al considerar un tamaño máximo de las partículas alimentadas al molino de 3,15 mm, al sustituir en la expresión anterior se obtiene:

$$D = 28 \cdot \sqrt[3]{3,15}$$

$$D = 41 \text{ mm}$$

Conociendo las dimensiones principales del molino de bolas es posible calcular su volumen por la siguiente expresión:

$$V_{mol} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot L}{4}, \text{ cm}^3 \quad (2.2)$$

donde:

D: diámetro útil del molino, (19,5 cm)

L: longitud del molino, (24 cm)

Al sustituir en la expresión 2.3 se obtendrá un volumen de 7163,9 cm<sup>3</sup>.

La masa total de bolas a alimentar al molino es calculada teniendo en cuenta el criterio de que el molino de bolas alcanza su mayor rendimiento cuando la carga de bolas ocupa del 45 al 50% de su volumen interior (Andreiev et al., 1980).

La masa de la carga de bolas fue calculada mediante la expresión:

$$M_{c.b} = \gamma \cdot \theta \cdot V \quad (2.3)$$

donde:

$\theta$ , es el grado de llenado del molino con la carga de bolas

$\gamma$ , es la masa del volumen de las bolas (60% de llenado), kg/m<sup>3</sup>

$V$ , es el volumen interior del molino (cm<sup>3</sup>)

Para  $V=7163,9 \text{ cm}^3$ ; masa del volumen de las bolas  $4,5 \text{ kg/cm}^3$  y  $\theta=0,45$  se obtiene  $M_{cb}=14,82 \text{ kg}$ .

La distribución de los tamaños y las cantidades de bolas cargadas al molino se muestran en la tabla.

Tabla 2.5. Características de la carga de bolas.

Diámetro de las bolas (mm)	Cantidad de bolas	Masa (kg)	%

40	9	4,53	32,28
36	15	4,88	34,81
28	38	3,21	21,20
20	94	2,20	11,71
TOTAL	144	14,82	100

Al tomar como criterio fundamental, trabajar con una carga de material tal que garantice un valor constante de la función razón específica de la fragmentación, es preciso que el mineral ocupe del 60 al 110 % de los espacios entre las bolas. El volumen total de los intersticios entre las bolas se determina por la expresión siguiente:

$$V_{eb} = V_{cb} - V_{mb} \quad (2.4)$$

donde:

$V_{cb}$ : volumen que ocupa la carga de bolas en el molino (45 % del volumen total del molino). Siendo su valor de 3223,76 cm<sup>3</sup>.

$V_{mb}$ : volumen total de la masa de bolas; kg/m<sup>3</sup>.

Para obtener volumen total de la masa de bolas se parte del principio que las bolas de dimensiones variadas y colocadas sin orden en el interior del molino ocupan el 60 % del volumen de la carga de bolas, siendo su valor de 1934,26 cm<sup>3</sup>. Al sustituir en la expresión 2.5 se obtiene:

$$V_{eb} = 3223,76 - 1934,26$$

$$V_{eb} = 1289,50 \text{ cm}^3$$

Al considerar que el material alimentado al molino de bolas ocupa el 60 % del volumen de los espacios entre las bolas y su peso volumétrico de 1.75 g/cm<sup>3</sup> (arcilla calcinada) y de 2.3 g/cm<sup>3</sup> (caliza), se determina que la masa de material a alimentar al molino de bolas es de 500 g.

Trabajar bajo el principio de que el material alimentado al molino ocupa el 60 % del volumen de los espacios entre las bolas, permite desarrollar el proceso sin

que ocurra una sobrecarga del molino (esta ocurre a partir del 110 % de llenado de los intersticios con mineral (Prasher, 1987).

## 2.6. Obtención del modelo cinético acumulativo

El proceso de molienda en molinos de bolas es definido por la ecuación siguiente (Laborde Brown, 2006):

$$W(x,t) = W(x,0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.6)$$

Donde:

$W(x,t)$ : es la fracción de material de tamaño  $x$  retenida en un tiempo  $t$

$W(x,0)$ : es la fracción de material de tamaño  $x$  alimentada al molino

$k$ : parámetro cinético,  $\text{min}^{-1}$

Los valores de  $k$  se obtienen por medio de la regresión lineal a partir de la expresión 2.6, resultado de la linealización de la expresión:

$$\ln(W(x,0)) - \ln(W(x,t)) = k \cdot t \quad (2.7)$$

Como resultado de este modelo, es posible relacionar matemáticamente el parámetro cinético  $k$  con el tamaño de las partículas mediante la siguiente ecuación:

$$k = C \cdot x^n \quad (2.8)$$

Los valores de  $C$  y  $n$  para cada tamaño se determinan a partir de los valores de  $k$  estableciendo una regresión lineal, con ajuste de la forma:

$$\ln k = \ln C + n \cdot \ln x \quad (2.9)$$

Donde los parámetros  $C$  y  $n$  dependen de las condiciones del proceso de molienda y de las características del material respectivamente (Ersayin et al., 1993).

Como resultado de la combinación de las ecuaciones 2.6 y 2.8 se obtiene:

$$W(x,t) = W(x,0) \cdot e^{-C \cdot x^n \cdot t} \quad (2.10)$$

Una vez conocidos los valores de C y n, la ecuación 2.10 puede ser utilizada para estimar el peso acumulado de las partículas de tamaño x en un tiempo t.

La aplicación de este modelo fue estudiada anteriormente por Finch y Ramírez (Finch y Ramirez-Castro, 1981) y Akasani y otros (Ersayin et al., 1993).

## 2.7. Modelos de distribución granulométrico.

Entre las formas más comunes de representaciones gráficas usadas en procesamiento de minerales, tenemos la función de Gates-Gaudin-Schuhmann (G-G-S) (Schuhmann Jr, 1940), y la función de Rosin-Rammler (R-R) (Rosin and Rammler, 1933), entre otras.

La función G-G-S es más apropiada para material más grueso, chancado, que ha sido harneado a algún tamaño máximo; no puede seguir la vuelta en la parte superior de la curva que existe en muchas distribuciones de tamaño.

Se ha determinado que la función R-R, desarrollada originalmente para carbón, se ajusta muy bien a varias distribuciones de tamaño. Se usa con frecuencia para representar la curva granulométrica de los finos obtenidos de un molino de bolas.

Gates-Gaudin-Schuhmann.

$$W_p = 100 \left( \frac{x}{k} \right)^m \quad (2.11)$$

donde

Wp= % en peso que pesa

x = tamaño

k= módulo de tamaño (tamaño en Wp =100)

m= módulo de distribución = pendiente del grafico log-log de Wp vs x

Los parámetros k y m pueden determinarse gráficamente o por regresión lineal.

$$\ln \left( \frac{W_p}{100} \right)^m = m \ln x - m \ln k \quad (2.12)$$

Rosin-Rammler.

$$W_r = 100 \exp \left[ - \left( \frac{x}{k} \right)^b \right] \quad (2.13)$$

donde

$W_r$  = % en peso que pasa

$x$  = tamaño

$a$  = tamaño al cual hay un  $(100/e) = 36.8\%$  de partícula retenidas

$b$  = constante = pendiente del gráfico de  $\ln \ln (100/W_r)$  vs  $\ln x$

Nuevamente los parámetros  $a$  y  $b$  pueden determinarse gráficamente o por regresión lineal.

$$\ln \left( \frac{100}{W_r} \right)^m = b \ln x - b \ln a \quad (2.14)$$

## 2.8. Equipos e instrumentos utilizados en la investigación

A continuación, se relacionan los equipos e instrumentos empleados en la investigación. Para la molienda de la mezcla en estudio se utilizó un molino de bolas perteneciente al laboratorio de beneficio de los minerales de la UMOA.



Figura 2.6. Molino de bolas

El análisis granulométrico se realizó por vía húmeda mediante la serie de tamices de Taylor (Figura 2.7).



Figura 2.7. Juego de tamices

Para el secado de las muestras se empleó una estufa con rango de temperatura de 0 – 450 °C.



Figura 2.8. Estufa

Para el pesaje de las muestras se utilizó una balanza digital EUROPE (Figura 2.9).



Figura 2.9. Balanza digital

Para la homogenización de las muestras se empleó un cuarteador de rifles (Figura 2.10).



Figura 2.10. Cuarteador de rifle

Otros equipos auxiliares utilizados durante la investigación fueron: cronómetro, cámara digital y pie de Rey.

## **2.9. Determinación de la composición química y mineralógica**

La composición química de los materiales fue determinado por fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro OLYMPUS Terra 476 en el laboratorio químico de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Para analizar la composición mineralógica, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Las muestras se homogeneizaron utilizando un mortero de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio. Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un difractómetro EMPYREAN con filtro de Ni, un tubo de cobre y un detector PIXcel3D. Se realizó un escaneo en un rango angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $80^\circ$ , con un incremento de  $0.003^\circ$  y un tiempo de integración de 40s por cada incremento. La identificación y semicuantificación de las fases minerales se llevó a cabo utilizando el software HighScore Plus 3.0.2 (2011), utilizando las bases de datos COD (2014).

## **Conclusiones del capítulo 2**

- Las técnicas y métodos empleados en la investigación se complementan con una actualizada base experimental y adecuado equipamiento lo que garantiza la confiabilidad de los resultados.
- A través de la metodología descrita es posible realizar el estudio cinético de la molienda del mineral en molinos de bolas y obtener un modelo cinético que sirva como herramienta para el estudio del comportamiento del material durante la molienda.
- Con la definición de los tiempos de molienda y tamaño de partículas se puede determinar el mejor ajuste de los modelos de distribución granulométricos.

### CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos mediante la caracterización granulométrica del material en estudio. A través de la base de datos obtenida, se obtiene el modelo cinético acumulativo, el cual constituye una herramienta útil para la estimación de las clases de tamaño en función del tiempo de molienda.

#### 3.1. Composición química y mineralógica de los materiales que conforman la mezcla

En la Tabla 3.1 se muestra la composición química de la arcilla natural, arcilla calcinada y material carbonatado antes del proceso de molienda.

Tabla 3.1. Composición química promedio de los materiales, en %.

Muestras	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Otros	PPI
Arcilla Natural	8.95	0.085	42.55	30.58	0.09	0.21	3.268	13.58
Arcilla Calcinada	10.97	0.125	53.5	32.1	0.19	0.28	0.048	1.96
Material carbonatado	1.34	0.04	3.02	1.77	52.22	0.15	1.44	40.02

Como se observa en la Tabla 3.1, el contenido total de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, superior al 70 %, permite asegurar que la arcilla natural caracterizada cumple con las recomendaciones expresadas en la especificación técnica NC TS (NC/CTN22, 2013) para materiales puzolánicos, resultados similares fueron obtenidos por (Almenares et al., 2016). Los altos valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> se asocian a la presencia de fases arcillosas y el alto contenido de hierro reportado indica la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Se reporta un alto contenido de alúmina, corroborando de esta manera lo planteado por (Alujas et al., 2018; Díaz et al., 2020; Alujas et al., 2022).

El contenido de carbonato de calcio es superior a 50%, por lo tanto se considera que es un material que también cumple los requisitos establecidos para ser empleados en este tipo de sistema cementicios según la norma (NC/CTN22, 2021).

La Figura 3.1 muestra la composición mineralógica de la arcilla natural, donde se demuestra la presencia de caolinita como fase principal que corresponde al



el valor calculado mediante composición química y como fases secundarias el cuarzo con un 2 %, la montmorillonita y la albita con 5%.

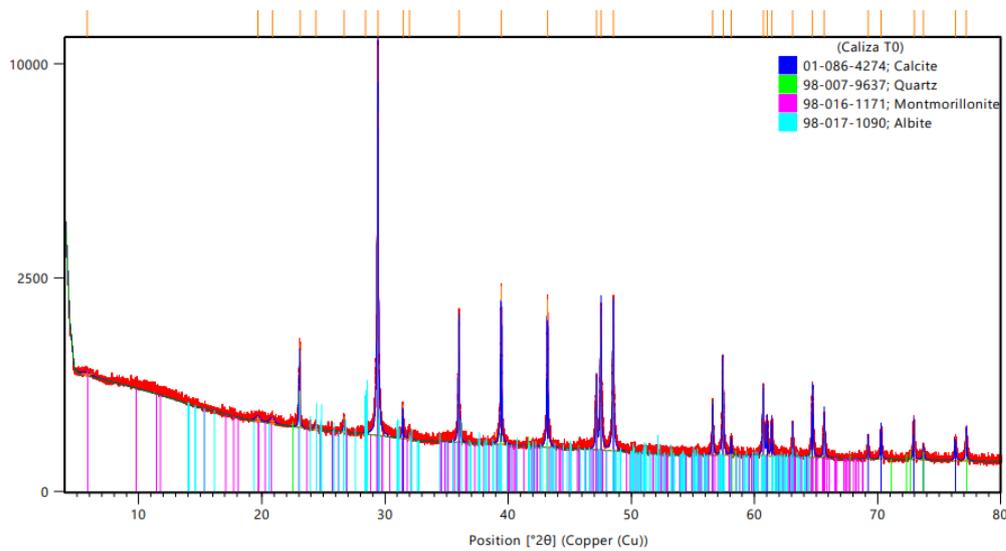


Figura 3.3. Difractograma de la muestra de material carbonatado de Yaguaneque

### 3.2. Resultados de la caracterización granulométrica

Los resultados de la caracterización granulométrica del material sometido a la etapa de molienda para los tiempos 0; 0.5, 1; 3 y 5 min se muestran en la Figura 3.4.

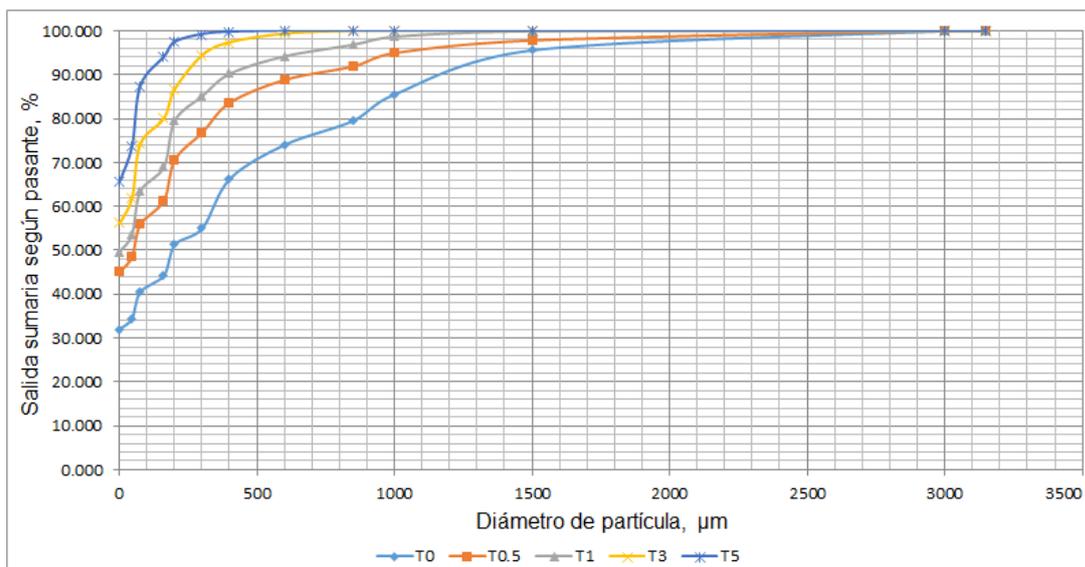


Figura 3.4. Características de tamaño del material para los distintos tiempos de molienda

En la figura se observa que para un tiempo de molienda T0 la fracción de 44 micrones posee una salida sumaria según el pasante de 34,45 %; para un tiempo T5 es de 73,73 %; con este comportamiento se comprueba una buena actitud de los materiales en la molienda conjunta, ya que existe una reducción del tamaño de las partículas con respecto a las características granulométricas del material alimentado al proceso de un 38,98 puntos porcentuales.

Para el tiempo T5 se cumple lo planteado por la NC TS 528: 2017, donde existe una salida sumaria según pasante de 73.73 % en el tamiz de 44 micrones, en tanto en el tamiz de 90 micrones la salida sumaria según pasante es de aproximadamente 90 %, por lo tanto, a partir de este tiempo se considera una buena molienda, lo que se puede asegurar que la caliza en estas proporciones ayuda considerablemente la molienda de la arcilla calcinada.

Estableciendo una comparación con la mezcla 2:1 estudiada por Silvera 2023, se obtiene que la mezcla objeto de estudio no posee una mejor actitud ante dicha mezcla, ya que la misma alcanza los parametros de granulomería según NC TS 528: 2017 a los 3 minutos de molienda.

### 3.3. Determinación del Modelo Cinético Acumulativo

Analizada la teoría descrita en el epígrafe 2.6 se determinó el modelo cinético acumulativo de la mezcla empleada, el que puede ser aplicado para simular y optimizar el proceso de molienda a escala industrial y para realizar comprobaciones del índice de Bond, lo que conyugaría a una reducción del costo energético del proceso.

Del análisis granulométrico realizado a las muestras para cinco clases de tamaño en los tiempos de molienda 0; 0.5; 1; 3 y 5 minutos se obtienen los valores  $W(x, t)$  que se muestran a continuación.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos para la molienda a diferentes tiempos.

Tamaño, x ( $\mu\text{m}$ )	W (x, t)				
	0 min	0.5 min	1 min	3 min	5 min
0.3	1	1.3962	1.5471	1.7158	1.8025

0.2	1	1.3792	1.5530	1.6929	1.9012
0.16	1	1.3867	1.5581	1.8084	2.1250
74	1	1.3811	1.5656	1.8342	2.1608
44	1	1.4114	1.5543	1.8009	2.1400

Los valores de  $k$ , obtenidos a partir de la regresión lineal para cada clase de tamaño, se muestran en la Tabla 3.3. Los resultados de la regresión lineal se muestran en el anexo 3.

Tabla 3.3. Valores del parámetro cinético  $k$  obtenidos

Tamaño, $x$ ( $\mu\text{m}$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
44	0.1754
74	0.1782
160	0.1746
200	0.1530
300	0.1466

Partiendo de los resultados mostrados en la Tabla 3.3 se determinan los valores de  $\ln k$  y  $\ln x$  que se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores de  $\ln k$  y  $\ln x$

$\ln k$	$\ln x$
-1.7429	3.7841
-1.7259	4.3040
-1.7486	5.0751
-1.8773	5.2983

-1.9241	5.7037
---------	--------

Graficando los resultados mostrados en la Tabla 3.4, es posible determinar los valores de C y n mediante la regresión lineal (Figura 3.5).

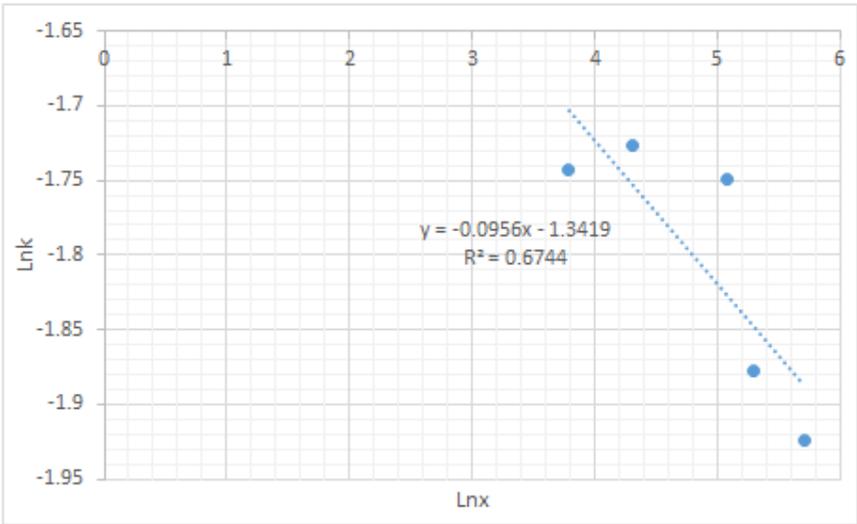


Figura 3.5. Modelo cinético de la intermolienda de la mezcla estudiada.

El valor de n, es la pendiente de la ecuación de las rectas mostrada en la figura 3.5, y teniendo en cuenta que  $\ln(K) = \ln(C) + n\ln(x)$ , se obtiene el valor de C. Finalmente los valores de los parámetros  $\ln C$  y n del modelo para la mezcla 1:1 son -1.3419 y -0.0956 respectivamente. El valor de C es 0.2613, el coeficiente de determinación es de 0,67, dicho coeficiente de determinación es inferior al obtenido por la mezcla 2:1.

De esta manera el modelo cinético acumulativo para la mezcla 1:1 (arcilla calcinada y caliza), queda de la forma.

$$W(x, t) = W(x, 0) \cdot e^{-0.261348 \cdot x^{0.095} \cdot t}$$

**3.4. Comparación de los modelos de distribución granulométrico Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras.**

En las figuras 3.6 y 3.7 se muestra el comportamiento granulométrico de la mezcla 1:1 para un tiempo T0 vinculado a los modelos Gaudin-Schumann (G-G-S) y Rosin-Rammler (R-R).

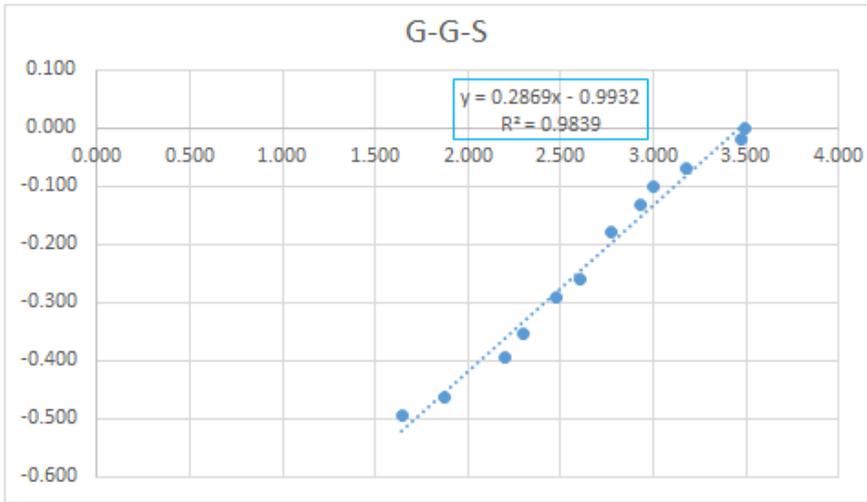


Figura 3.6. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T0

Tabla 3.5. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	10.4195
Error Residual, %	3.22
k	3150
m	0.2676
Coefficiente de determinación	0.98

El comportamiento según modelo Rosin-Rammler es el siguiente:

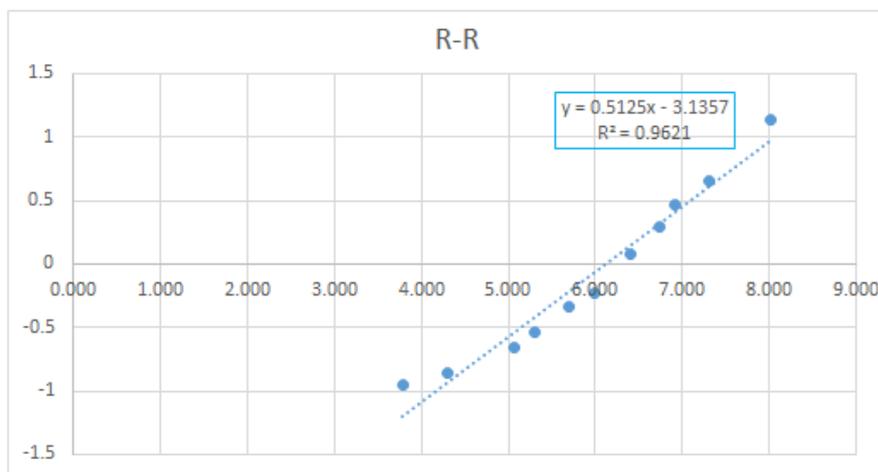


Figura 3.7. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0

Tabla 3.6. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	15.2671
Error Residual, %	3.90
N	0.5125
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00032
Intercepto	-3.1357
Y- Intercepto	3.1353
A	453.86
Coefficiente de determinación	0.96

La distribución de las partículas para el t=0 min se ajusta más al modelo G-G-S con un error de residual de 3.22 %, dicho error es superior al obtenido en la mezcla 2:1, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo R-R, obteniéndose el modelo:

$$\%P(x) = 100 \times \left( \frac{x}{3150} \right)^{0,2676}$$

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran los comportamientos granulométricos de la mezcla estudiada para un tiempo T0,5 vinculado a los modelos Gaudin-Schumann (G-G-S) y Rosin-Rammler.

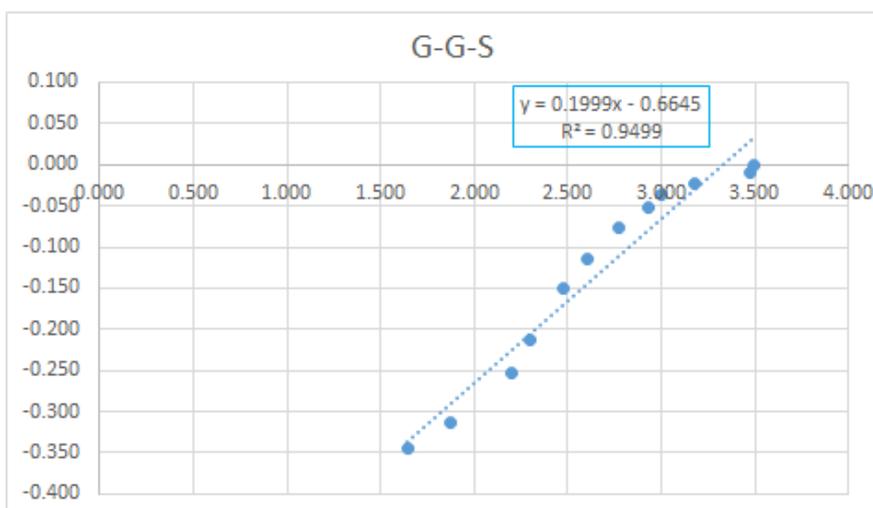


Figura 3.8. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T0.5

Tabla 3.7. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	59.77
Error Residual, %	7.73
k	3150.00
m	0.1999
Coefficiente de determinación	0.94

El comportamiento según modelo Rosin-Rammler es el siguiente:

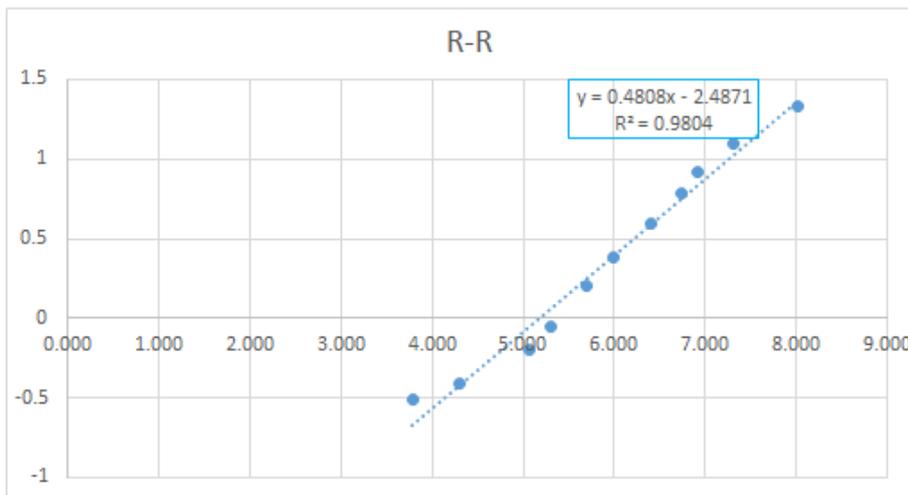


Figura 3.9. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0,5

Tabla 3.7. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	7.0574
Error Residual, %	2.65
N	0.4808
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00033
Intercepto	-2.4871

Y- Intercepto	2.4867
A	176.29
Coefficiente de determinación	0.98

La distribución de las partículas para el t=0.5 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 2.65 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left( 1 - e^{-\left(\frac{x}{176.29}\right)^{0,4808}} \right)$$

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los comportamientos granulométricos de la mezcla estudiada para un tiempo T1 vinculado a los modelos Gaudin-Schumann (G-G-S) y Rosin-Rammler.

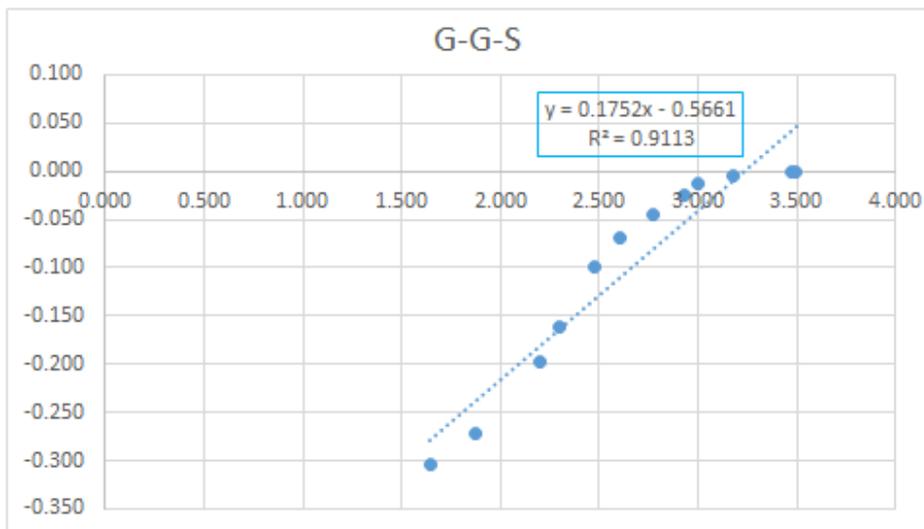


Figura 3.10. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T1

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	108.64
Error Residual, %	10.42
k	3150.00

m	0.1752
Coefficiente de determinación	0.91

El comportamiento según modelo Rosin-Rammler es el siguiente:

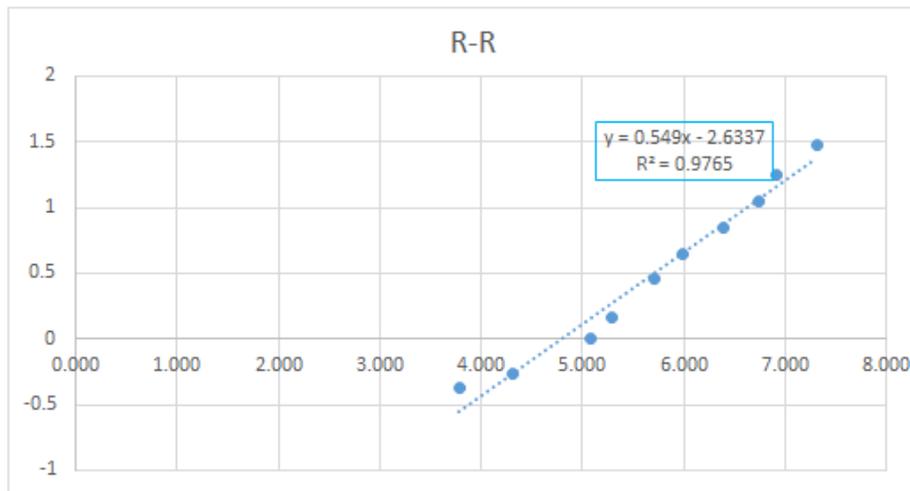


Figura 3.11. Modelo de distribución granulométrico R-R para T1

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	7.18
Error Residual, %	2.68
N	0.5490
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00033
Intercepto	-2.6337
Y- Intercepto	2.63
A	121.11
Coefficiente de determinación	0.97

La distribución de las partículas para el t=1 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 2.68 %, la magnitud del coeficiente de

determinación es de 0,97 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left( 1 - e^{-\left(\frac{x}{121.11}\right)^{0,5490}} \right)$$

En las Figuras 3.12 y 3.13 se muestran los comportamientos granulométricos de la mezcla estudiada para un tiempo T3 vinculado a los modelos Gaudin-Schumann (G-G-S) y Rosin-Rammler.

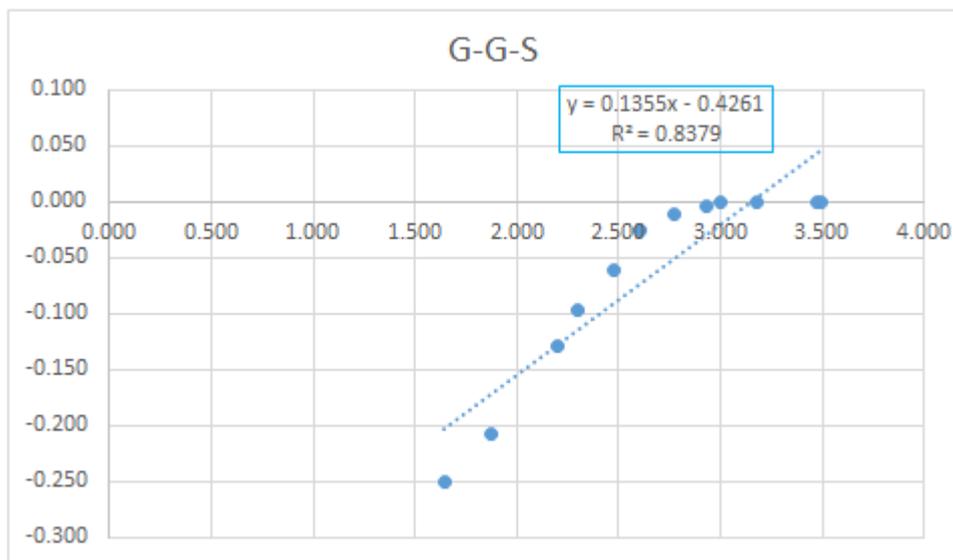


Figura 3.12. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T3

Tabla 3.9. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	132.26
Error Residual, %	11.50
k	3150
m	0.1355
Coefficiente de determinación	0.83

El comportamiento según modelo Rosin-Rammler es el siguiente:

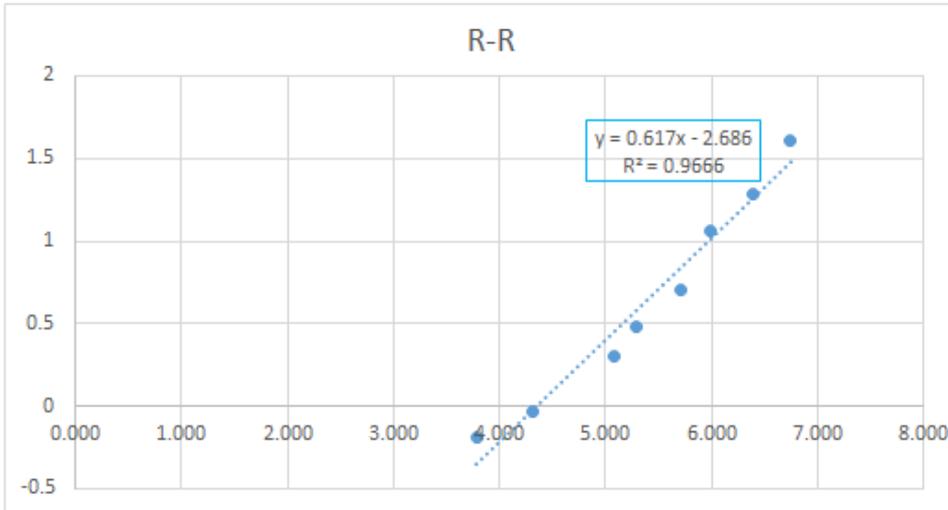


Figura 3.12. Modelo de distribución granulométrico R-R para T3

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	6.4878
Error Residual, %	2.54
N	0.6170
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00032
Intercepto	-2.686
Y- Intercepto	2.6856
A	77.70
Coefficiente de determinación	0.96

La distribución de las partículas para el t=3 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 2.54 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,96 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left( 1 - e^{-\left(\frac{x}{77.70}\right)^{0.6170}} \right)$$

En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran los comportamientos granulométricos de la mezcla estudiada para un tiempo T5 vinculado a los modelos Gaudin-Schumann (G-G-S) y Rosin-Rammler.

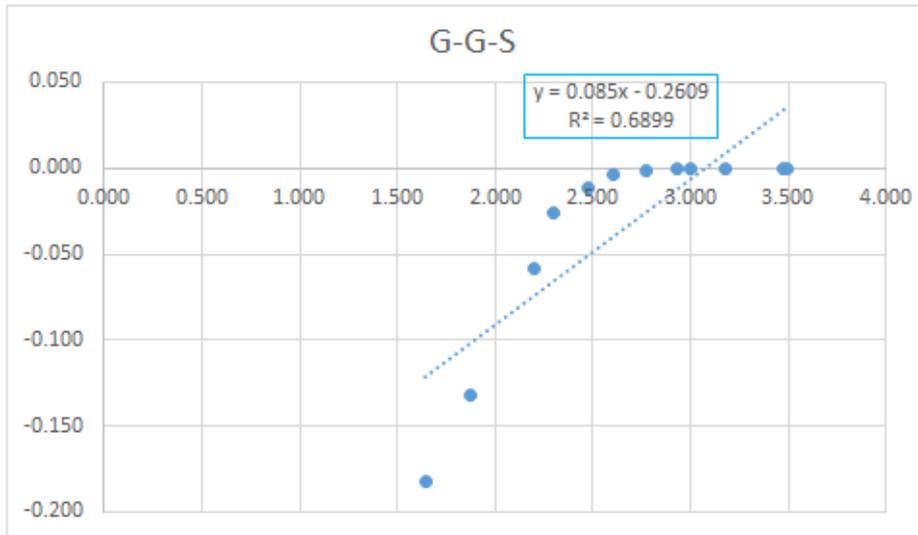


Figura 3.14. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T5

Tabla 3.10. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	101.29
Error Residual, %	10.06
k	3150
m	0.085
Coefficiente de determinación	0.68

El comportamiento según modelo Rosin-Rammler es el siguiente:

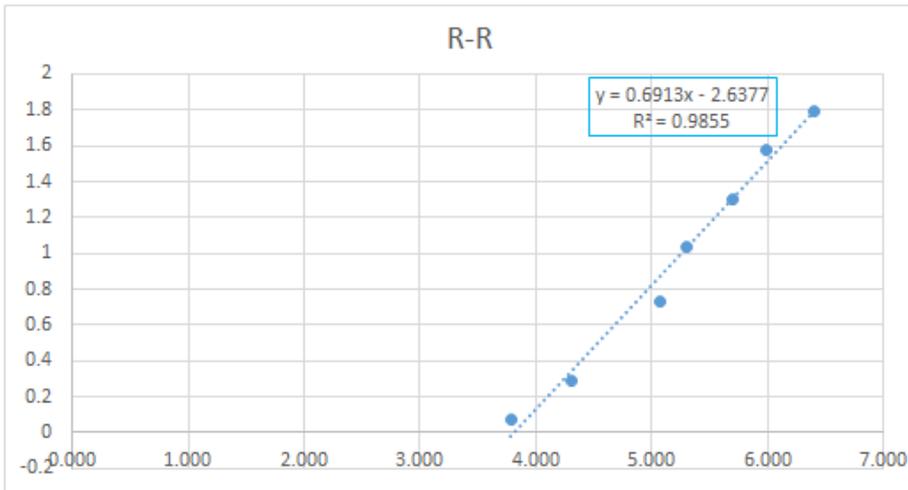


Figura 3.15. Modelo de distribución granulométrico R-R para T5

Tabla 3.11. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	2.12
Error Residual, %	1.45
N	0.6913
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-.000328
Intercepto	-2.6377
Y- Intercepto	2.6373
A	45.38
Coefficiente de determinación	0.98

La distribución de las partículas para el t=5 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.45 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left( 1 - e^{-\left(\frac{x}{45.38}\right)^{0.6913}} \right)$$

Estableciendo una comparación con la mezcla 2:1 estudiada por Silvera 2023, se tiene que, granulométricamente ambas mezclas tienen un comportamiento similar basados en los modelos G-G-S y R-R; para T0 se ajusta más el modelo G-G-S y para el resto de los tiempos de molienda se ajusta más el modelo R-R.

### **Conclusiones del capítulo 3**

- Se determinó la composición química y mineralógica de los materiales que componen la mezcla.
- Con la determinación del comportamiento granulométrico del material se puede estimar el tiempo de molienda acorde al consumo energético del proceso.
- Con la obtención del modelo cinético acumulativo y los modelos de distribución granulométrico es posible simular a escala industrial el proceso de molienda, así como conocer la distribución del tamaño de las partículas que componen la adición mineral.

## CONCLUSIONES GENERALES

En el trabajo se determinaron las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de arcilla calcinada y material carbonatado para producción de la adición mineral LC<sup>2</sup>. De este proceso se especifica lo siguiente:

- La arcilla natural y la calcinada tiene un contenido total de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, superior al 70 %, lo que permite asegurar que las mismas cumplen con las recomendaciones expresadas en la norma NC TS 528 para materiales puzolánicos.
- El contenido de calcita en el material carbonatado de Yaguaneque cumple los requisitos establecidos para ser empleados en este tipo de sistema cementicios según la norma (NC/CTN22, 2021), con contenido de 93 %.
- En la arcilla natural se reporta la caolinita como fase principal y minerales de hierro como minerales secundarios, con contenidos discretos de cuarzo. En la arcilla calcinada se identifica hematita y bajo contenido de cuarzo.
- La caliza presenta como fase principal la calcita y como fases secundarias con máximos de baja intensidad de cuarzo, minerales arcillosos y feldespatos.
- Se demuestra una buena actitud de los materiales en la intermolienda, para un tiempo T<sub>0</sub>, la fracción 44 µm posee una salida sumaria según el pasante de 34,45 % y para un tiempo T<sub>5</sub> es 73,73 %, esto demuestra una reducción del tamaño de las partículas de 38,98 puntos porcentuales. El tiempo T<sub>5</sub> cumple con la NC TS 528: 2017, la salida sumaria según pasante en el tamiz de 44 µm es de 73,73%, en tanto, en el de 90 µm es de aproximadamente 90 %, por lo que a partir de ese tiempo es considerada una buena intermolienda, se puede asegurar que la caliza en estas proporciones ayuda la molienda de la arcilla calcinada.
- Estableciendo una comparación con la mezcla 2:1, se obtiene que la mezcla objeto de estudio no posee una mejor actitud ante la molienda,

ya que esa mezcla alcanza los parámetros de granulometría según NC TS 528: 2017 a los 3 minutos de molienda.

- El modelo cinético acumulativo para la mezcla 1-1 con coeficiente de determinación de 0.67 % es:

$$W(x, t) = W(x, 0) \cdot e^{-0.261348 \cdot x^{0.095} \cdot t}$$

Este coeficiente de determinación es inferior al obtenido por la mezcla 2:1.

- Para un tiempo T0 el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta con un error residual de 3.22% (superior a la mezcla 2:1) y coeficiente de determinación de 0,98 % es el G-G-S. Para los demás tiempos de molienda el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta es el R-R.

## **RECOMENDACIONES**

- Realizar el estudio energético del proceso de intermolienda basado en el índice de Bond.
- Validar estadísticamente el modelo cinético acumulativo establecido para la molienda de los minerales estudiados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. A. Díaz, R. S. Almenares Reyes, F. A. Carratalá, y J. F. Martirena Hernández, «Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic clay deposits as a source of SCMs», RILEM Bookseries, vol. 16, pp. 29-34, 2018

A. A. Ramezaniyanpour y H. Bahrami Jovein, «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes», Constr. Build. Mater., vol. 30, pp. 470-479, 2012.

A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K. L. Scrivener, y F. Martirena, «Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration», Appl. Clay Sci., vol. 108, pp. 94-101, 2015.

A. Licor Cebey, «Título Evaluación de la carbonatación en hormigones elaborados con cemento de bajo carbono LC 3. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.», 2016.

A. P. Hernández, «Influencia de los procedimientos de molienda del cemento de bajo carbono sobre la distribución de tamaño de partículas y su impacto en las propiedades del cemento y del hormigón en estado fresco y endurecido», UNIVERSIDAD CENTRAL MARTA ABREU DE LAS VILLAS, 2019.

A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, y E. F. Irassar, «Incorporation of Calcined Clays in Mortars: Porous Structure and Compressive Strength», Procedia Mater. Sci., vol. 1, pp. 366-373, 2012.

Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Díaz, A., Poll-Legrá, L., Bassas-Noa, P.R., Betancourt-Rodríguez, S., Martirena-Hernández, J.F., Leyva-Rodríguez, C.A., 2016. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza (LC3). Minería y Geol. 32, 63–76.

Almenares-Reyes, R.S, Leng M. Vizcaínob, Salvador Damasc, Antoni Mathieud, Adrian Alujase, Fernando Martirena. 2017. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cscm](http://www.elsevier.com/locate/cscm).

Alujas Diaz, A., Almenares Reyes, R.S., Hanein, T., Irassar, E.F., Juenger, M., Kanavaris, F., Maier, M., Marsh, A.T., Sui, T., Thienel, K.-C., Valentini, L., Wang, B., Zunino, F., Snellings, R., 2022. Properties and occurrence of clay resources for use as supplementary cementitious materials: a paper of RILEM TC 282-CCL. Mater. Struct.

ALUJAS, A.; ALMENARES, R. S.; BETANCOURT, S. & LEYVA, C. 2015b: Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Mineralogical Composition. In: K. SCRIVENER & A. FAVIER (editors). Calcined Clays for Sustainable Concrete RILEM Book. Springer Netherlands, Lausanne, p. 339–345.

Alujas, Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente, Tesis Doctoral, Universidad Central «Marta Abreu» de las Villas, 2010.

Andreiev, Perov, Zverievich, 1980. Trituración, desmenuzamiento y cribado de minerales. MIR, Moscú, Rusia.

Austin, G. L., Concha, A. F. 1994. Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación. ED CYTED.

Barcárcel, Guerrero, A., 2023. Cinética de Molienda de Arcillas del Depósito Cayo Guam Calcinadas (Trabajo de Diploma). Universidad de Moa, Moa, Cuba.

BICH, C.; AMBROISE, J. & PÉRA, J. 2009: Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. Applied Clay Science 44(3): 194–200.

E. Cabrera, R. Almenares, y A. Alujas, «Assessment of the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays by a rapid alkaline solubility test», RILEM Bookseries, vol. 16, pp. 98-104, 2018.

Ersayin, S., Sonmez, B., Ergun, S.L., Aksani, B., Erkal, I.F., 1993. Simulation of Grinding Circuit at Gumuskoy Silver Plant, Turkey. Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C(UK) 102.

F. Zunino y K. Scrivener, «Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration», Constr. Build. Mater., vol. 266, ene. 2021.

Fadel, M., 2005. Evaluación preliminar y caracterización de la manifestación de caolinitas en la zona de Cayo Guam, Moa (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.

Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.* 41, 113–122.

Finch, J.A., Ramirez-Castro, J., 1981. Modelling mineral size reduction in the closed-circuit ball mill at the Pine Point Mines concentrator. *Int. J. Miner. Process.* 8, 61–78.

Garcés, Vargas, J., 2022. Uso de adiciones minerales arcilla calcinada-caliza para la producción de hormigones en zonas costeras (Tesis doctoral). Universidad Central de las Villas, Villa Clara, Cuba.

J. J. Assaad y C. A. Issa, «Research Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials», *Cem. Concr. Res.*, vol. 63, pp. 1-11, 2014.

K. De Weerdt, «Separate grinding versus intergrinding», 2007.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S. & BADOGIANNIS, E. 2001: Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20(1): 73–80.

L. M. V. Andrés y A. A. Díaz, SISTEMA CEMENTICIO TERNARIO CLINQUER – ARCILLA CALCINADA – CALIZA. Editorial Universitaria, 2015.

L. M. V. Andres, M. G. Antoni, J. F. M. Hernandez, A. Alujas Diaz, y K. L. Scrivener, «Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements», *Adv. Cem. Res.*, 2015.

M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, y K. Scrivener, «Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research.*», *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n.o 12, pp. 1579-1589, 2012.

M. Katsioti, P. E. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki, y J. Marinos, «Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance», *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n.o 5, pp. 1954-1959, 2009.

- Martirena, F., Alujas, A., Vizcaino, L., Berriel, S., Díaz, E., Abdel, P., Almenares, R., Scrivener, K., Antoni, M., Habert, G., Favier, A., 2016. Desarrollo y producción industrial de un cemento de bajo carbono en Cuba. *An. la Acad. Ciencias Cuba* 6, 1–8.
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., Rojas, L.A., 2010a. An overview of non\_nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba. *Minería y Geol.* 26, 14–34.
- Njila, T., Díaz, R., Proenza, J., Orozco, G., 2010b. Semi-quantitative mineralogical valuation of the non-nickeliferous weathering crusts in the northeast of Cuba. *Minería y Geol.* 26, 1–15.
- Njila, T., Díaz-Martínez, R., 2016. Estudio químico-mineralógico de los perfiles lateríticos ferrosialíticos en los sectores Téneme, Farallones y Cayo Guam 46 en el noreste de Cuba. *Rev. Geológica América Cent.* 54, 67–83.
- Pérez, A., Favier, A., Scrivener, K., Martirena, F., 2018. Influence grinding procedure, limestone content and psd of components on properties of clinker-calcined clay-limestone cements produced by intergrinding, in: Martirena, Fernando, Favier, Aurelie, Scrivener, Karen (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, pp. 358–365.
- Poll, L, L., 2013. Actividad puzolánica de las arcillas caoliníticas calcinadas del afloramiento Zona 2 de la manifestación Cayo Guam (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Poll, L, L., Almenares, R, R.S., Romero, R, Y., Alujas, A., Leyva, R, C.A., Martirena, H, J.F., 2016. Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta Moa, Cuba. *Minería y Geol.* 32, 15–27.
- Pons, J., Leyva, C., 1996. Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geol.* 13, 93–97.
- Pons, J., Pérez, O., Ramírez, B., Ramírez, M., 1997. Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. *Minería y Geol.* 14, 19–23.

R. Castillo, R. Fernández, M. Antoni, K. Scrivener, A. Alujas, y J. F. Martirena, «Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas Activation of low grade clays at high temperatures», vol. 25, pp. 329-352, 2010.

R. Fernandez, F. Martirena, y K. L. Scrivener, «The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research.», Cem. Concr. Res., vol. 41, n.o 1, pp. 113-122, 2011.

Rázumov, K.A., Perov, V.A., 1982. Proyecto de fábricas de preparación de minerales. MIR, Moscú, Rusia.

Rosin, P., Rammler, E., 1933. The laws governing the fineness of powdered coal. J. Inst. Fuel 7, 29–36.

RUSSELL, J. D. & FRASER, A. R. 2012: Infrared methods. In: M. H. REPACHOLI (editor). Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Springer Netherlands, p. 11–67.

Schuhmann Jr, R., 1940. Principles of comminution, I-size distribution and surface calculations. Am. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Pub. 1189, 1–11.

Silvera, Castillo, D., 2023. Cinética de molienda de una mezcla de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC2. (Trabajo de Diploma). Universidad de Moa, Moa, Cuba.

TODOR, D. 1976: Thermal Analysis of Minerals. 1st edition. Abacus press, Tunbridge Wells, Kent, 255 p.

Vargas, J.F.G., Espinosa, M., Cárdenas, Y.D., Diaz, A.H., Martirena-Hernandez, J.F., 2020. Use of grinding aids for grinding ternary blends Portland cement\_calcined clay-limestone, in: Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete: ICSPCC 2019. Springer, pp. 11–21.

Vizcaíno, L., Antoni, M., Martirena, F., Scrivener, K., 2015. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements . Accept. Adv. Cem. Res

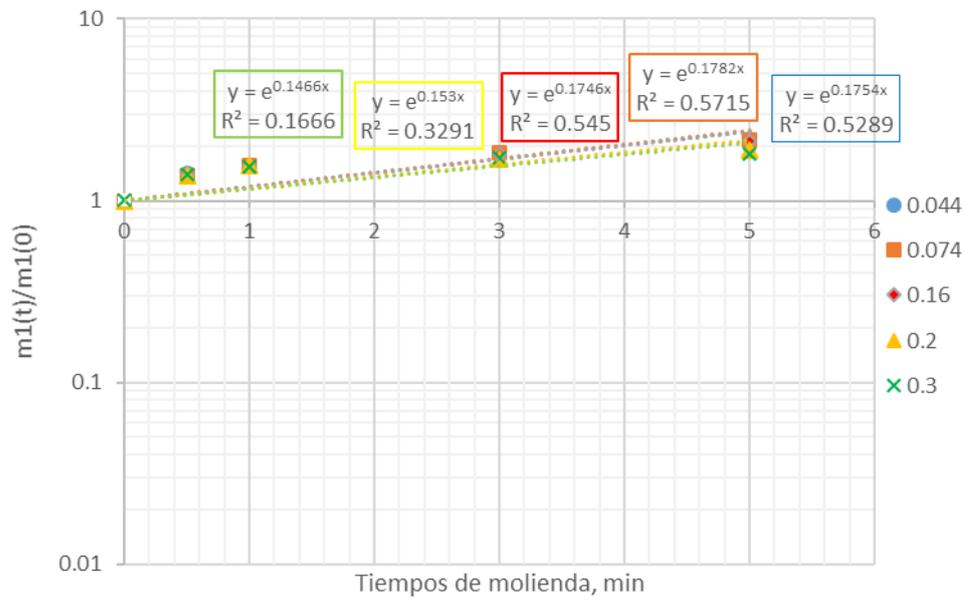
YUSIHARNI, B. E. & GILKES, R. 2010: Do heated gibbsite, kaolinite and goethite rehydroxylate? In: 21 St Australian Clay Minerals Conference. Brisbane, Australia, p. 131–134.

## ANEXOS

### Anexo 1. Material carbonatado y Arcilla Calcinada



Anexo 2. Resultados obtenidos del parámetro cinético  $k$  a partir de la regresión lineal para cada clase de tamaño.



Anexo 3. Representa el Espectrómetro de masa utilizado

