

CINÉTICA DE MOLIENDA DE UNA MEZCLA DE ARCILLA CALCINADA Y MATERIAL CARBONATADO PARA LA PRODUCCIÓN DE LA ADICIÓN MINERAL LC2

Tesis en opción al título de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Dasviel Silvera Castillo

Moa, 2023



CINÉTICA DE MOLIENDA DE UNA MEZCLA DE ARCILLA CALCINADA Y MATERIAL CARBONATADO PARA LA PRODUCCIÓN DE LA ADICIÓN MINERAL LC2

Tesis en opción al título de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Dasviel Silvera Castillo

TUTORES: M. Sc. Yunior Correa Cala

Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes

Moa, 2023

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo de diploma que me acredita como una futura profesional en primer lugar: A DIOS todopoderoso, que me guía en todas las decisiones de mi vida. A mis padres y mi hermano por su apoyo incondicional. A mis tutores Yunion y Roger por su dedicación, paciencia al brindarme de sus conocimientos. A mi familia que siempre han estado apoyándome. A mis profesores, amigos que me han brindado su mano amiga a lo largo de esta bella carrera. A todas aquellas personas que directa o indirectamente siempre estuvieron apoyándome.

Agradecimientos

Primero a Dios, por darme las fuerzas y la capacidad para llegar a esta etapa de la vida, haciéndome ver que para él no hay nada imposible. A mis padres por darme la vida y así formarme como un profesional. A nuestra grandiosa revolución que nos da la posibilidad para la formación como futuros profesionales. A mis tutores Yunion y Roger por convertirse en mi mentor, la persona que a lo largo de mi carrera me enseñó a dar pasos firmes y a formarme como un buen ingeniero.

A todos aquellos quienes me brindaron ayuda incondicional para realizar este trabajo y quedara impregnado en mi la base de su experiencia. A mis amistades por su colaboración a lo largo de la carrera.

Muchas gracias



Resumen

El presente trabajo está enmarcado en el estudio de la cinética de molienda de la caliza situada en el yacimiento Yaguaneque y las arcillas del yacimiento Cayo Guam, con el objetivo de determinar las regularidades del proceso de molienda con vistas a ser empleado para la formulación de la adición mineral LC2. A ambos materiales se le determinó la composición química y mineralógica. El proceso de molienda se realizó en el molino de bolas con una longitud de 24 cm y un diámetro de 19.5 cm, ubicado en el laboratorio de beneficio de la Universidad de Moa. Para llevar a cabo la investigación se confeccionó una mezcla de materiales de 2 partes de arcilla calcinada y 1 parte de caliza (2-1). Una vez elaborada la mezcla se sometió a la molienda en los tiempos 0; 0.5; 1; 3 y 5 minutos. Finalmente se determinó por vía húmeda el comportamiento granulométrico de la mezcla molida utilizando la serie de tamices de Taylor. Mediante los resultados se elaboró el modelo cinético acumulativo y los modelos de distribución granulométrica.

Palabras claves: modelo cinético acumulativo; serie de tamices de Taylor; mezcla de materiales; regularidades; distribución granulométrica.



Abstract

The present work is framed in the study of the grinding kinetics of the limestone located in the Yaguaneque deposit and the clays of the Cayo Guam deposit, with the objective of determining the regularities of the grinding process with a view to the LC₂ mineral addition. The grinding process was carried out in the ball mill with a length of 24 cm and a diameter of 19.5 cm, located in the UMOa processing laboratory. To carry out the research, a mixture of materials of 2 parts clay and 1 part limestone (2-1) was made; (334 g of clay and 166 g of limestone). The chemical and mineralogical composition of both materials was determined. Once the mixture was prepared, it was subjected to grinding at times 0; 0.5; 1; 3 and 5 minutes. Finally, the granulometric behavior of the ground mixture was determined wetly using the series of Taylor sieves. Using the results, the cumulative kinetic model and granulometric distribution models were developed.

Key words: cumulative kinetic model; series of Taylor sieves; mixture of materials; regularities; granulometric distribution.



ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	4
1.1. Fundamentos teóricos de molienda de materiales	4
1.1.1. Características de la cinética de molienda del material	5
1.2. Características y propiedades de las calizas y arcillas	7
1.2.1. Composición y propiedades de la caliza	7
1.2.2 Métodos de explotación de la caliza	9
1.2.3. Composición y propiedades de las arcillas	9
1.2.4 Métodos de explotación	10
1.3. Antecedentes de la investigación y aspectos generales	10
Conclusiones arciales	13
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1. Características generales y ubicación de los depósitos	14
2.2. Toma y preparación de las muestras para la molienda.....	16
2.3 Determinación de la composición granulométrica.....	18
2.4. Cálculo de la carga de bolas y masa de material para alimentar al molino.....	19
2.5 Obtención del modelo cinético acumulativo	22
2.6. Modelos de distribución granulométrico.....	22
2.7. Equipos e instrumentos utilizados en la investigación	23
2.7. Determinación de la composición química y granulométrica.....	25
Conclusiones parciales	26
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTUDOS	27
3.1. Composición química y mineralógica de los materiales que conforman la mezcla	27



3.2. Resultados de la caracterización granulométrica para el material obtenido en el proceso de molienda.....	30
3.3. Resultados de la determinación del modelo cinético acumulativo	30
3.4 Comparación de los modelos de distribución granulométrico Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras.....	32
Conclusiones parciales	40
CONCLUSIONES GENERALES	41
RECOMENDACIONES	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
ANEXOS.....	49

INTRODUCCIÓN

El cemento Portland es ampliamente usado a nivel global y destaca por su alta producción. Comparado con otros materiales de construcción como plástico, aluminio, madera, acero o vidrio, ofrece bajos costos energéticos y emite menos gases de efecto invernadero por unidad de peso. Sin embargo, debido a su gran volumen de fabricación, su producción implica un consumo energético elevado y genera altas emisiones de CO₂ a nivel mundial, especialmente durante la producción del clinker. Estos aspectos afectan negativamente su costo y sostenibilidad ambiental (Martirena Hernandez, 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. Esto es particularmente relevante en un momento en el que la conservación del medio ambiente y la eficiencia en el uso de los recursos energéticos son prioridades importantes para el país.

Una de las soluciones más comunes a este problema es utilizar adiciones minerales con características puzolánicas, conocidas como puzolanas, en el cemento Portland. Esto incrementa en general su resistencia mecánica y durabilidad frente a varios agentes ambientales (Sabir et al., 2001; Vizcaíno, 2014). Al reducir la cantidad de cemento Portland en la mezcla, se favorece la disminución del consumo de energía no renovable y las emisiones de gases de efecto invernadero por cantidad de material aglomerante (Scrivener, 2014; Vizcaíno, 2014). Esto conlleva beneficios significativos en términos de ingeniería, economía y medio ambiente.

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 clinker mediante el uso de materiales puzolánicos (Martirena et al., 2016).

En este contexto, es de vital importancia fomentar la investigación en el desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos que permitan producir aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo rentable desde el punto de vista económico, energético y ambiental (Alujas, 2010). Se debe prestar especial atención al uso de fuentes de materiales locales disponibles, especialmente aquellas que puedan ser utilizadas como materiales puzolánicos (Almenares,

2017). Dentro de la amplia variedad de materiales que se pueden utilizar como adiciones puzolánicas, hay un creciente interés en el uso de arcillas calcinadas y la caliza, que son materiales ampliamente disponibles en la región.

El surgimiento de los sistemas LC3 (*Limestone Calcinced Clay Cement*) o también conocido en Cuba como Cemento de Bajo Carbono, los cuales se consideran una familia de cemento que fue desarrollado por el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) en conjunto con la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), que es capaz de duplicar la producción de aglomerante (Martirena et al., 2016; Scrivener et al., 2018; Almenares-Reyes, 2020).

La ventaja evidente sobre la base del sistema clínquer – arcilla calcinada – caliza con respecto a los cementos mezclados tradicionales, radica en la posibilidad de elevar el nivel de sustitución de clínquer sin comprometer las propiedades finales del cemento, lo que incide directamente en la reducción de los costos ambientales, asociados a las emisiones de CO₂, sin que ello implique mayores valores de producción, los cuales pueden ser incluso menores sin grandes inversiones (Sánchez Berriel et al., 2016; Cancio Díaz et al., 2017).

En Moa se prevé la producción de este sistema (Fernández Pérez, 2019; Almenares-Reyes, 2020). El sistema cementante previsto para ser producido en Moa consiste en una mezcla de arcilla calcinada, caliza y yeso, con una finura del 90 % por debajo de 0,09 mm (y más del 70 % debe estar por debajo de la clase 0,045 mm). Sin embargo, se necesita establecer varios criterios técnicos para su procesamiento. En tal sentido, el estudio del proceso de molienda de estos materiales es una clave primordial para conseguir un producto con las características requeridas para su aplicación en la industria de materiales de construcción.

Teniendo en cuenta lo planteado hasta el momento se plantea como **problema a investigar**: Insuficiente conocimiento de las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de arcilla calcinada y el material carbonatado para la producción de la adición mineral LC2.

Se establece como **objeto de la investigación**: molienda conjunta de la arcilla calcinada y el material carbonatado para la producción de la adición mineral LC2.

Objetivo General: Determinar las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de arcilla calcinada y material carbonatado para producción de la adición mineral LC2.

Hipótesis: Si se determina la cinética del proceso de molienda conjunta de arcilla calcinada y material carbonatado es posible determinar las principales regularidades de la molienda de esta mezcla para la producción de la adición mineral LC2, 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 calcinada y el material carbonatado, previo a los estudios de molienda.
- Determinar la cinética de la molienda de la mezcla para la obtención del modelo cinético acumulativo.
- Determinar el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta a cada tiempo de molienda al es sometido la mezcla.

Campo de acción: Regularidades cinéticas de la molienda conjunta de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC2.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

Introducción

Con el objetivo de disponer de los elementos básicos y de las tendencias actuales que resultan esenciales para el desarrollo del trabajo se realiza un análisis de los diferentes aspectos relacionados con los temas que son discutidos en la bibliografía consultada. En el presente capítulo se realiza un análisis de los aspectos importantes para el desarrollo de la investigación, incluyendo los trabajos relacionados con el tema en cuestión.

Objetivos de Capítulo:

- Mostrar las generalidades del proceso de molienda del material.
- Contextualización de los antecedentes de la producción de cemento de tipo LC3.
- Caracterización general de los materiales que se emplean en la elaboración de la adición activa LC2.
- Exponer los fundamentos de la cinética de molienda.

1.1. Fundamentos teóricos de molienda de materiales

La molienda es la última etapa de las operaciones de reducción de tamaño; en estas operaciones 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. El término molino de bolas está restringido a la relación largo / diámetro del molino, esta proporción debe ser de 1 – 1,5. El tambor se llena aproximadamente hasta la mitad del volumen interior con los elementos moledores. Con la colocación cúbica de las bolas de iguales dimensiones cuando las bolas contiguas se sitúan en el espacio por los vértices del cubo, entonces llenan el 52 % del volumen ocupado por la carga de bolas. El restante 48 % del volumen corresponde a los espacios entre las bolas.

Con la colocación tetraédrica, cuando las bolas contiguas se sitúan en el espacio por los vértices del tetraedro, llenan el 74 % del volumen de la carga de bolas y los espacios entre las bolas constituyen el 26 % del volumen. Para una carga de bolas de dimensiones variadas, que se encuentran colocadas sin orden en el interior del molino, se determinó por vía de pruebas que la mezcla de tales bolas llena cerca del 60 – 62 % de todo el volumen de la carga de bolas lo que constituye el punto medio entre el llenado del volumen con la colocación cúbica

y tetraédrica de las bolas de iguales dimensiones. A la parte de los espacios entre las bolas corresponde el 38 – 40 % del volumen (Andreiev et al., 1980).

Durante la rotación del tambor, los elementos moledores, gracias 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 molienda 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 los cuerpos de molienda son proyectados 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. Los molinos se caracterizan por las dimensiones del diámetro interior y el largo del tambor.

La carga de bolas es uno de los factores que influyen de forma considerable en el proceso de molienda ya que define el área superficial de los medios moledores. El trabajo efectivo del molino de bolas requiere que la carga de bolas contenga bastante cantidad no sólo de las bolas grandes para triturar pedazos grandes del material, sino también de las bolas de tamaño medio y pequeñas para el rompimiento de granos pequeños.

1.1.1. Características de la cinética de molienda del material

Se denomina cinética de molienda a 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.

Si dentro de lapsos determinados de tiempo durante el trabajo del molino de bolas se toman muestras del material desmenuzado y se determinan en ellas la masa de la clase gruesa, es posible representar los resultados en un gráfico obteniéndose líneas curvas que indican la dependencia de la masa de la clase gruesa de la duración del desmenuzamiento. La forma de las curvas depende de

las propiedades del material que se desmenuza y de las condiciones del desmenuzamiento. Por eso Andreiev y otros (Andreiev et al., 1980), recomiendan la investigación de las curvas como parte del estudio de la cinética del proceso de molienda.

Para dirigir el proceso de molienda en el molino de bolas para escoger condiciones de trabajo más útil es necesario conocer cómo se efectúa el proceso dado en el tiempo, es decir conocer su cinética (Andreiev et al., 1980). El propio autor plantea que la cinética es la regularidad de la variación de la composición granulométrica del material que se somete a la molienda, o sea, es la regularidad de la disminución de la clase gruesa de tamaño en el proceso de molienda.

E. Davis (1939) propuso que la velocidad de variación de la clase gruesa es proporcional (directamente) 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:

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

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.

Esta proporcionalidad se debe en parte a que según va disminuyendo el contenido de la clase gruesa en el interior del molino, se va haciendo más difícil el contacto o la probabilidad de choques de los elementos moledores con el material, trayendo como consecuencia que el proceso se haga más lento y viceversa. Las características del material es otro factor que va a influir en la velocidad de la molienda.

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

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

donde:

R₀- contenido inicial de la clase gruesa, %, unidades.

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

Zagustin en 1935 propuso la siguiente ecuación:

$$R(X_1t) = R_0(X)e^{-axt} \quad (1.3)$$

donde:

$R(x_1)$ y $R_0(x)$ son las características granulométricas del producto molido a un tiempo W e inicial respectivamente,

x - tamaño de las partículas,

a - constante de Rittinger.

Lo interesante en la ecuación de cinética de Zagustin radica en que para $W = \text{const}$, la ecuación describe la característica granulométrica del producto y para la x constante describe la cinética del proceso.

Sin embargo, su principal insuficiencia está relacionada con la gran dispersión de los datos estimados por el modelo y los datos experimentales en la molienda por vía húmeda, Zagustin desarrolló la ecuación sobre la base de la molienda seca del cuarzo, obteniendo una buena correspondencia entre los datos empíricos y teóricos, modelados por su ecuación. Por lo visto, en la molienda de un material e isomorfo como el cuarzo, la molibilidad (moliendabilidad) se mantiene constante en el tiempo; la desviación de los resultados experimentales y los teóricos aumentan con el aumento del tiempo de molienda.

La constante α se puede calcular logaritmirizando la ecuación (1.3)

$$\alpha = \ln[R_0(X)/R(X_1t)]/Xt \quad (1.4)$$

1.2. Características y propiedades de las calizas y arcillas

Los materiales objeto de estudio poseen una serie de características y propiedades que los convierten en fuentes de materias primas para la elaboración de cementos LC3. A continuación, se describen algunas de las mismas.

1.2.1. Composición y propiedades de la caliza

La caliza es una roca compuesta por lo menos de 50 % de carbonato cálcico, (CaCO_3), con porcentajes variables de impurezas. Sin embargo, generalmente se considera que la caliza es una roca calcárea estratificada compuesta principalmente del mineral calcita, que por calcinación da la cal viva del comercio. En esta forma, se encuentran en todo el mundo calizas de diversos grados de pureza. Las rocas clasificadas como calizas comerciales contienen cantidades variables de carbonato de magnesio; cuando éste se halla en cantidad inferior a

5 %, se dice que la caliza es rica en calcio; si está en proporción mayor de 5 %, se dice que la piedra es magnesiana (Yanes Ruiz, 2014).

Las rocas calizas pueden tener un origen biológico o químico (este último menos común). En ambos casos se trata de rocas sedimentarias. El origen biológico se produce por depósito de fósiles mientras que el químico se origina por precipitación del carbonato cálcico. Características petrográficas: La caliza es una roca que tiene origen químico y orgánico. Los carbonatos de origen químico se formaron por precipitación de disoluciones bicarbonatadas o carbonatadas con dióxido de carbono y agua. A este grupo pertenecen las pisolitas, calizas litográficas, calizas fibrosas y tobas calcáreas.

Una caliza que contenga entre 30 y 45 % de magnesio se clasifica como dolomítica. La verdadera caliza dolomítica se compone del mineral dolomita, carbonato doble de magnesio y calcio ($\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$), que contiene aproximadamente 46 % de carbonato de magnesio. La dolomita pura es 54.3 % CaCO_3 y 45.7 % MgCO_3 , o, descrito de otra manera, está compuesta de 30.4 % de óxido de calcio (CaO), 21.8 % de óxido de magnesio (MgO) y 47.8 % de dióxido de carbono (CO_2).

Para fines prácticos, las calizas ricas en calcio de alta calidad contienen 97 – 99 % CaCO_3 y las dolomíticas 40 – 43 % MgCO_3 con un contenido de CaCO_3 levemente mayor al teórico y con 1 – 3 % de impurezas. Se ha discutido mucho si $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ es un compuesto químico, una solución sólida o una mezcla mecánica. Las investigaciones realizadas han reunido pruebas contradictorias y no ha sido posible explicar satisfactoriamente la naturaleza de esta sustancia cristalina. Los carbonatos no son ni cercanamente tan reactivos como los óxidos e hidróxidos de calcio, por lo tanto, excepto por su papel como materia prima para la obtención de cal, sus propiedades físicas son mucho más significativas que sus características químicas. Su propiedad química predominante es que se pueden descomponer térmicamente en cal. Las calizas altas en calcio y dolomíticas se encuentran entre las sustancias más estables químicamente. La descomposición nunca ocurre a temperaturas ordinarias (de hecho, en un amplio rango de temperatura desde el cero absoluto hasta aproximadamente 600°C).

La caliza se encuentra dentro de la clasificación de recursos naturales entre los recursos no renovables (minerales) y dentro de esta clasificación, en los no metálicos, como el salitre, el aljez y el azufre. Este material se forma al hornear

a una temperatura de 2000 °C la piedra caliza recolectada en las canteras de la empresa. Luego de que el clínquer pasa por un proceso de enfriamiento, se almacena en grandes tanques de almacenamiento llamados tolvas.

En la metalurgia es utilizada en: Los minerales calcáreos como calizas y dolomitas se utilizan en procesos metalúrgicos en forma directa o como cal. En esta industria se consume más del 30 % del total de la producción de caliza. En la fabricación de cementos mezclados, fundamentalmente con arcillas calcinadas.

Son empleadas como aglomerante que hace de unión y proporciona mayor consistencia a los aglomerados y morteros, de aquí su gran importancia en la fabricación de cementos. Son neutralizante, las que anulan las propiedades de los ácidos. Son escorificante y se deshace de espumas en la ebullición de algunos sulfuros metálicos. Son empleadas como fundente en la fundición de metales.

1.2.2 Métodos de explotación de la caliza: La explotación de caliza se realiza principalmente a cielo abierto, este sistema consiste en la eliminación de las capas superiores del suelo para la extracción de minerales de yacimientos cercanos a la superficie, por lo que existe un orden lógico en el sentido de la explotación, es decir una secuencia de extracción del mineral de arriba hacia abajo, a medida que se vaya agotando el mineral en cada capa. La remoción del material tronado se realiza mediante el uso de palas mecánicas y el transporte en camiones hasta la planta chancadora.

1.2.3. Composición y propiedades de las arcillas

Propiedades de las arcillas:

- Plasticidad: Pueden ser moldeadas y manipuladas fácilmente cuando están húmedas, por lo que son un material excelente para la cerámica y los ladrillos
- Contracción al secar: se contraen al perder humedad.
- Capacidad de intercambio catiónico: Intercambian iones con soluciones circundante, lo que las hace útil en la retención de nutrientes, en el suelo y en purificación de agua.
- Cohesión: Sus partículas tienden a unirse entre sí, lo que las hace útiles para la formación de masas coherentes y como agente aglutinante
- Expansión con el agua: pueden expandirse al ser hidratadas

Composición química de las arcillas: Se basa en una red de (O), silicios y aluminios con posibles inclusiones de otros elementos como el hierro, magnesio, calcio, potasio y sodio. Es principalmente compuesta por silicatos de aluminio hidratados, es decir, minerales formados por tetraedros de SiO_4 y octaedros AlO_6 , dispuestos de manera estructural de láminas. Los minerales de arcillas más comunes contienen caolinita, ilita, montmorillonita, esmectita y otros.

1.2.4 Métodos de explotación

La exploración de las arcillas, generalmente se efectúa a cielo abierto, utilizando medios mecánicos convencionales. La potencia del recubrimiento a remover varía de unos yacimientos a otros, desde varios centímetros hasta unos cuantos metros. El procesado industrial del producto de la cantera viene fijado por la naturaleza y uso a que destine, generalmente es sencillo, reduciéndose a una trituración previa. Los procesos posteriores dependen de la utilización de la arcilla (Jojoa M., 2008; Junior and Aguilera-Terrero, 2020).

1.3. Antecedentes de la investigación y aspectos generales

El incremento de la demanda de los materiales de la construcción en los últimos años tiene su fundamento en el desarrollo y crecimiento de las llamadas “economías emergentes” que necesitan construir la infraestructura de base para la industrialización y urbanización en sus países. En 2010, países de Suramérica, África y Asia generaron el 85 % de la producción anual de cemento (Drits, 2003). La producción de cemento con el empleo de materiales de la región es una de las alternativas que emplean las naciones en busca de resolver el problema de la construcción de viviendas y otras infraestructuras.

Las arcillas calcinadas se comportan como puzolanas en presencia de agua, reaccionan con el hidróxido de calcio procedente de la hidratación del cemento Portland a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos insolubles y estables que actúan como conglomerantes hidráulicos (Tironi et al., 2013; Alujas et al., 2015; Hollanders et al., 2016).

Basado en las investigaciones previas donde se encuentra que existe un efecto sinérgico de la caliza con otros materiales (De Weerdt et al., 2011a, 2011b). El Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) en conjunto con la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), desarrollaron un tipo de cemento que es capaz de duplicar la producción de aglomerante,

dando origen al llamado Cemento de Bajo Carbono o Limestone Calcined Clay Cement (LC3) (Martirena et al., 2016; Scrivener et al., 2018).

Los cementos ternarios sobre la base del sistema clínquer - arcilla calcinada - caliza tienen gran ventaja con respecto a los cementos mezclados tradicionales, que radican en la posibilidad de elevar el nivel de sustitución de clínquer sin comprometer las propiedades finales del cemento. Esto incide directamente en la reducción de los costos ambientales asociados a las emisiones de CO₂, sin que ello implique mayores costos de producción ni grandes inversiones (Sánchez-Berriel, 2017).

Una de las claves para la obtención de este cemento es garantizar una adecuada distribución de tamaño de partículas para lograr efectos positivos en las propiedades físico-mecánicas, de lo contrario presenta baja reactividad y si está sobremolido conlleva a un aumento de la demanda de agua (Vizcaíno et al., 2015). 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 para luego mezclarla con cemento Portland, logrando de esta manera una optimización de la molienda.

La inclusión de un material de alta superficie específica como las arcillas calcinadas en los sistemas cementantes, mejora la hidratación de los productos de clínquer a edades muy tempranas, pero también puede aumentar la demanda de agua, por lo que la búsqueda de un hormigón fluido puede exigir un aumento de la dosis de súper plastificantes (Zunino and Scrivener, 2021). El régimen de molienda puede tener gran influencia en las propiedades del sistema cementante y podría ayudar a mitigar el problema de la demanda de agua (Pérez et al., 2018; Pérez and Martirena-Hernandez, 2020).

Garcés, (Garces-Vargas et al., 2022) analiza el impacto de la molienda para la producción de un cemento ternario compuesto por clínquer, arcilla calcinada, caliza y yeso. Se fabricaron dos productos: (i) LC3, un cemento con una formulación de 47 % de clínquer, 31.5 % de arcilla calcinada, 15 % de caliza y 6.5 % de yeso molidos conjuntamente, (ii) LC2 una adición mineral con 63 % de arcilla calcinada, 30 % de caliza, 7 % de yeso molidos por separado y posteriormente mezclados con cemento Portland en una base 1:1 (masa). La experimentación se llevó a cabo en tres etapas: (1) el aglomerante, para medir el impacto de la molienda en la distribución del tamaño de las partículas y la

composición mineral de las fracciones, (2) las pastas de cemento para medir el impacto en la demanda de agua y el calor de hidratación del aglomerante, (3) los morteros estándar para evaluar el impacto en la demanda de agua y la resistencia a la compresión, así como otras propiedades físicas.

En otra investigación, este autor (Vargas et al., 2020), estudió los intensificadores de molienda para potenciar la misma y se evaluó su impacto.

En la propia investigación la combinación de 50 % Cemento Pórtland + 50 % LC3 produce mejores resultados de resistencia a edades tempranas que el LC3 producido a través de la molienda conjunta, principalmente a las 24 horas y 3 días; esto podría indicar un clínquer mal molido. La causa podría estar relacionada con el revestimiento de las bolas de acero que impiden que las partículas de clínquer se molturen correctamente. Sin embargo, el LC3 produce mejores resultados de resistencia a edades tardías que la molienda separada, principalmente a los 28 días. Esto se debe a que las partículas más finas como la arcilla calcinada y la caliza (materiales más blandos y molturables) cubren los cuerpos moledores y las partículas de clínquer, amortiguando la molienda de este, que provoca un incremento del contenido de arcilla calcinada y caliza en las fracciones finas y un mayor contenido de clínquer en las fracciones gruesas (Garces-Vargas et al., 2022).

Durante el proceso de intermolienda de cementos con arcillas calcinadas, no es posible controlar la finura de cada constituyente (Zunino and Scrivener, 2021) 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 clínquer amortiguando la molienda de este, 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.

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 (Pérez and Martirena-Hernandez, 2020).

Vizcaino (Vizcaíno, 2014; Vizcaíno-Andrés et al., 2015), demuestran que las arcillas caoliníticas de bajo grado resultan un excelente potencial como material cementicio suplementario (MCS) en la producción de cemento debido a su alta

reactividad y mayor abundancia en comparación con las arcillas caoliníticas puras usadas en la fabricación de metacaolín; y que la combinación clínquer–arcilla calcinada–caliza permite una reacción puzolánica más completa a partir de la sinergia producida entre los aluminatos y los carbonatos. A escala de laboratorio, reducciones de hasta el 40 % del contenido de clínquer fueron logradas sin detrimento de las propiedades mecánicas.

Conclusiones arciales

- 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 adición mineral LC2, la que arrojó buenas referencias en la utilización de los materiales para estos fines.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La adecuada selección de los métodos y de los materiales es fundamental en todo trabajo investigativo, para garantizar su desarrollo eficaz y la veracidad de los resultados. Para ello es preciso prestar fundamental atención en cuanto a la toma y preparación de las muestras, los análisis granulométricos, así como el análisis de los resultados obtenidos. En el presente capítulo se exponen los principales métodos y técnicas aplicados a los materiales estudiados.

2.1. Características generales y ubicación 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 m² de extensión y una potencia promedio de 15 m. La génesis del yacimiento está determinada por la alteración de los feldespatos producto de la meteorización de los gabroides (Njila et al., 2010a; Njila and 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 and Leyva, 1996; Pons et al., 1997; Njila et al., 2010a, 2010b; Njila and 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 cuanto 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 km², 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 calcaronitas 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 arcuolitas de color pardoso, con huellas de plantas carbonizadas, areniscas arcillosas y amarillas grisáceas, aleurolitas 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 intemperismo ferroniquelífero.

En general la caracterización geológica del área de estudios es:

Afloran hacia el extremo SE, ultramafitas serpentinizadas con diferentes grados de alteración, caracterizándose por presentar texturas masivas, las rocas más frescas se observan bastante agrietadas y fracturadas. Un amplio desarrollo de esta zona lo tienen las rocas de la Mucaral, compuestas por calizas margosas y órgano-detriticas de color crema, estratificadas y con espesor variables. Raramente se ven intercalaciones de areniscas tobáceas. Los ángulos de buzamiento son de 0-30 grado hacia la superficie y hasta 13 m de profundidad se observan margas de color crema, arcillosas de granos finos y medios, estratificación gruesa y con un ángulo de buzamiento de 25 grado.

La parte intermedia del corte está compuesta por una secuencia de caliza, arenisca y de marga, la que fue cortada completamente por los pozos. Hacia el sur el agua salada en las rocas cambia gradualmente a dulce, por eso dan diferentes resultados las aberturas perpendiculares. La capa superior de marga es muy homogénea y es de materia prima (marga crema), la resistividad es relativamente elevada debido a la menor saturación de agua.

2.2. Toma y preparación de las muestras para la molienda.

Las muestras de arcillas fueron tomadas de los yacimientos Cayo y fueron preparadas de la siguiente forma:

Durante el proceso de investigación geológica del depósito de Cayo Guam llevado a cabo por la Empresa Geominera Oriente (proyecto de prospección exploración) en el que se practicaron varios pozos (Figura 2.1). Se tomaron 10 kg de 10 pozos, los cuales se trasladaron a la planta de beneficio en la Universidad de Moa, donde se colocaron en una manta de hule al sol durante

una semana para eliminar la humedad natural al aire, luego fue homogenizado, para así trabajar con la muestra compósito, reducida a 12.5 kg por el método clásico del cono y el anillo (Figura 2.2).



Figura 2.1. Pozos de perforación en la etapa de exploración geológica

El método de cono y anillo consistió en lo siguiente:

Primeramente, se amontona el material hasta conformar una pila, luego de esa misma pila se derivan cuatro pilas más, seguidamente se vuelve a conformar una sola pila, esta operación se realiza tres veces con el objetivo de homogeneizar bien el material. Después de la homogeneización se dispone a dividir la muestra en dos partes, se selecciona una de ellas y es sometidas al cuarteo a través del cono y anillo, según Mitrofánov (Mitrofánov, 1982) consiste en la deposición del material en forma de cono y con la ayuda de una pala se conforma un talud distribuyéndolo uniformemente por todos sus lados, el material restante se recoge minuciosamente y se arroja en el vértice del talud, después se aplasta con una tabla hasta obtener un cono truncado.

Luego se selecciona una tabla delgada y se introduce de forma horizontal en el material, aproximadamente a una profundidad equivalente al ancho de la tabla, se realizan dos cortes a todo lo largo hasta obtener una división de cuatro partes iguales. Después a simple vista se enumeran cada una de las partes y se recogen los cuadrantes 1 y 3 para depositarlo uno encima del otro en otra área. Seguidamente se realiza la operación tres veces, y se obtiene una reducción y homogeneización de la muestra.



Figura 2.2. Método de cuarteo para la preparación de la muestra.

Con la muestra de 12,5 kg se trabajó, se realizaron los análisis posteriores: ensayo granulométrico, químicos y mineralógicos, y el resto se calcinó para ser sometida luego a la evaluación de la cinética de molienda.

Por su parte, las muestras de material carbonatado fueron preparadas de la siguiente manera:

La selección de la materia prima se produjo 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), del cual se tiene información previa. 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 hasta el laboratorio de beneficio para ser preparadas para los posteriores ensayos previstos. Las muestras se homogenizaron y redujeron mediante el método del cono y el anillo (Figura 2.2).



Figura 2.3. Afloramiento de material carbonato de Yaguaneque

2.3 Determinación de la composición granulométrica

La caracterización granulométrica del material se realizó 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 granulometrías, para determinar las características parciales y acumulativas del material. Las clases de tamaño obtenidas son secadas y pesadas en una balanza digital.

2.4. Cálculo de la carga de bolas y masa de material para alimentar al molino

La carga de bola consiste en colocar al azar las bolas de distintos tamaños hasta cubrir aproximadamente la mitad del volumen del tambor. Para que el funcionamiento del molino sea efectivo deberán cargarse tanto bolas gruesas para triturar bloques gruesos del material, como también bolas de tamaño medio y pequeño para reducir por abrasión el grano de menor dimensión. 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 (Kasatkin, 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 (Andreiev et al., 1980).

El número de choque de las bolas en el molino crece al disminuir su tamaño, debido a que permaneciendo la misma masa total de bolas su número crece. Por lo tanto, es recomendable la aplicación de un tamaño mínimo cuando estas todavía son capaces de moler bien un tamaño de grosor y resistencia dada. Para

determinar el diámetro de la bola máxima en la carga de bola se utiliza la fórmula de Razumov y Perov (Rázumov and Perov, 1982).

$$D = 28 \cdot \sqrt[3]{d} \quad (2.1)$$

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 se obtiene:

$$D = 28 \cdot \sqrt[3]{3,15} \quad (2.2)$$

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

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

$$V_{mol} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot L}{4}, \text{ cm}^3 \quad (2.3)$$

Donde:

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

L: longitud del molino, (24 cm)

Al sustituir en la expresión 2.3 se obtendrá:

$$V_{mol} = \frac{3,14 \cdot (19,5)^2 \cdot 24}{4} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}$$

$$V_{mol} = 7163,9 \text{ cm}^3$$

La masa total de bolas a añadir fue 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:

$$M_{c.b} = \gamma \cdot \theta \cdot V \quad (2.4)$$

donde: θ , es el grado de llenado del molino con la carga de bolas

γ , es la densidad de las bolas, kg/m^3

V , es el volumen interior del molino (cm^3)

Para $V=71639 \text{ cm}^3$ y $\epsilon = 0,45$ se obtiene $McB = 14 \text{ kg}$

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

Tabla 2.1. 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	32	2,97	21,20
20	88	1,64	11,71
TOTAL	144	14,02	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:

$$V_{eb} = V_{cb} - V_{tb} \quad (2.5)$$

Donde:

V_{cb} : volumen que ocupa la carga de bolas en el molino (45 % del volumen total del molino de bolas)

V_{tb} : volumen total de la masa de bolas

Así para un volumen total de la masa de bolas de $1934,26 \text{ cm}^3$ obtenido a partir del principio de que las bolas de dimensiones variadas y colocadas sin orden en el interior del molino ocupan el 60 % de todo el volumen de la carga de bolas, 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^3 (arcilla calcinada) y de 2.3 g/cm^3 (caliza), se obtiene 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).

2.5 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, 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 and Ramirez-Castro, 1981) y Akasani y otros (Ersayin et al., 1993).

2.6. 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

W_p = % en peso que pesa

x = tamaño

k = módulo de tamaño (tamaño en $W_p = 100$)

m = módulo de distribución = pendiente del gráfico log-log de W_p 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.

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

2.7. Equipos e instrumentos utilizados en la investigación

A continuación, se relacionan los equipos e instrumentos empleados en la investigación. Para la molienda del material a los distintos tiempos se utilizó un molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud (Figura 2.4).



Figura 2.4. Molino de bolas

El análisis granulométrico se realizó por vía húmeda mediante la serie de tamices de Taylor (Figura 2.5).



Figura 2.5. Juego de tamices

Para el secado de las muestras se empleó una estufa con rango de temperatura de 0 – 450 °C (Figura 2.6).



Figura 2.6. Estufa

Para el pesaje de las muestras se utilizó una balanza digital EUROPE (Figura 2.7).



Figura 2.7. Balanza digital

Para la homogenización de las muestras se empleó un cuarteador de rifles (Figura 2.8).



Figura 2.8. Cuarteador de rifle

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

2.7. Determinación de la composición química y granulométrica

La composición química de la arcilla natural fue determinada utilizando fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro OLYMPUS Terra 476 en el laboratorio químico de la UNAM. El contenido de carbonato de calcio fue estimado mediante análisis estequiométrico, asumiendo que el CaO presente se encuentra asociado únicamente a la calcita. Esta forma está reportada en la NC 1340 (NC/CTN22, 2021).

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 2θ de 4° a 80° , con un incremento de 0.003° 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 parciales

- 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.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos mediante la caracterización granulométrica del material en estudio, tanto durante su etapa preparatoria, como para el material producto del proceso de molienda en un tiempo variable. A través de la base de datos obtenida, se obtiene y valida mediante pruebas estadísticas 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 caliza antes del proceso de molienda.

Tabla 3.1. Composición química promedio de los materiales que conforman la mezcla, en %.

Muestras	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Otros	PPI
Arcilla Natural	8.951	0.085	0.176	0.51	42.55	30.58	0.09	0.21	3.268	13.58
Arcilla Calcinada	10.973	0.125	0.204	0.62	53.5	32.1	0.19	0.28	0.048	1.96
Material carbonatado	1.34	0.04	ND	ND	3.02	1.77	52.22	0.15	1.44	40.02

Como se observa en la Tabla 3.1, el contenido total de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, 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 y otros (Almenares-Reyes et al., 2016). Los altos valores de Al₂O₃ y SiO₂ 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 Díaz et al., 2018; Díaz et al., 2020; Alujas Diaz et al., 2022). El contenido de carbonato de calcio es superior a 75%, por lo tanto se considera que es un material que también cumple los requisitos establecidos para ser

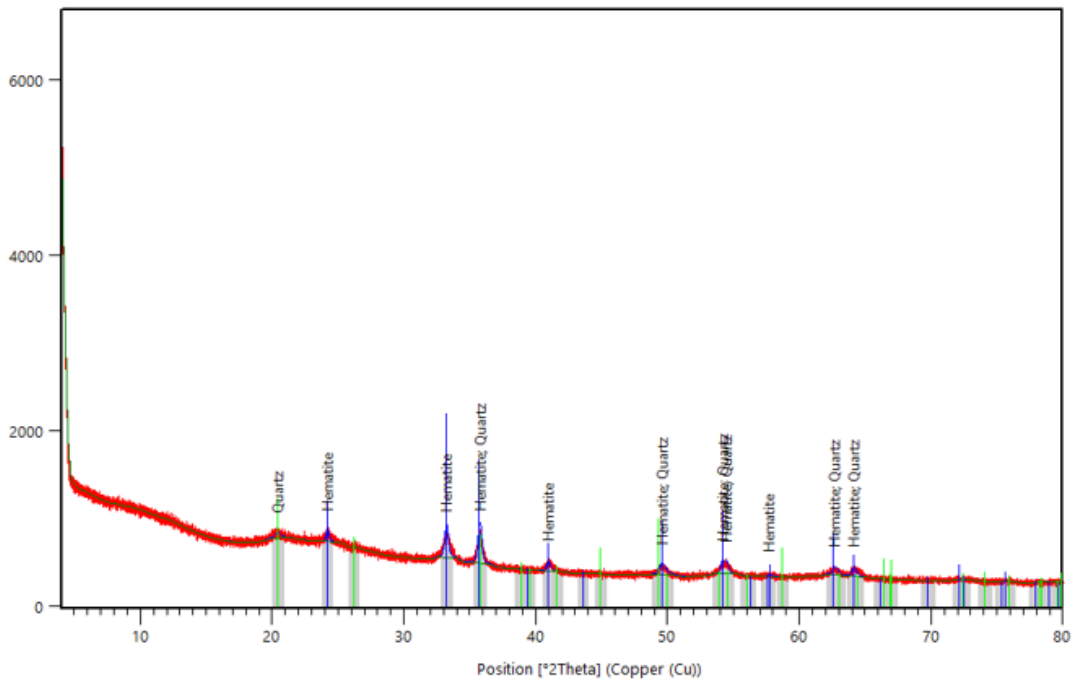


Figura 3.2. Difractograma de la muestra de arcilla calcinada

La Figura 3.3 muestra la composición mineralógica del material carbonatado empleado para la elaboración de la mezcla en estudio, se reporta como fase mineralógica principal la calcita con un 93 %, que está en correspondencia con el valor calculado mediante composición química y como fases secundarias el cuarzo con un 2 %, la montmorillonita y la albita con 5%.

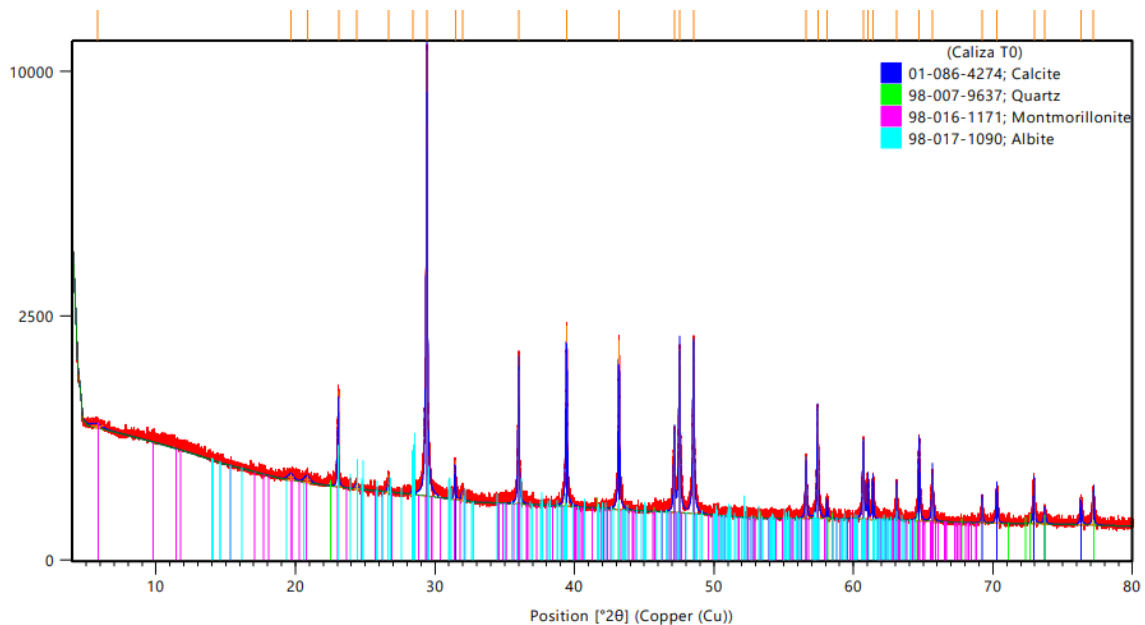


Figura 3.3. Difractograma de la muestra de material carbonatado de Yaguaneque

3.2. Resultados de la caracterización granulométrica para el material obtenido en el proceso de molienda

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.

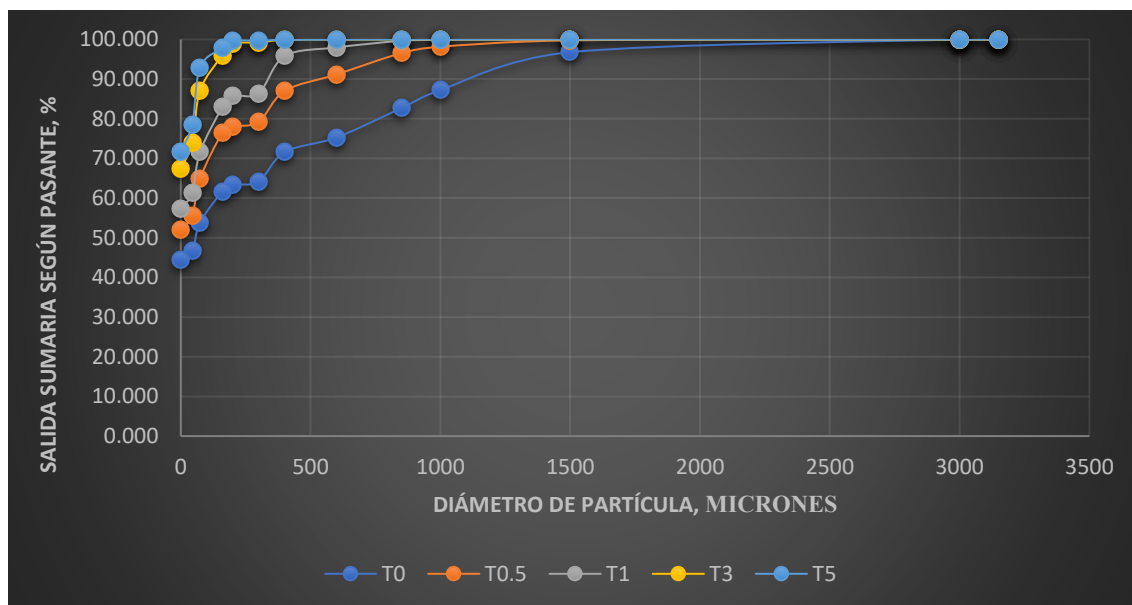


Figura 3.4. Características de tamaño del material para los distintos tiempos de molienda

En la figura se observa que para un tiempo de molienda T0 la fracción de 74 micrones posee una salida sumaria según el pasante de 53,81 %; para un tiempo T0.5 es de 64,91 %; para un tiempo T1 es 71,60 %; para T3 es 87,13 % y para T5 la salida sumaria es 92,96 %. Con este comportamiento se comprueba la buena actitud de los materiales en la intermolienda, ya que existe una reducción del tamaño de las partículas con respecto a las características granulométricas del material alimentado al proceso de un 39.15 puntos porcentuales teniendo en cuenta los tiempos T0 y T5. A partir del tiempo T3 es considerada una buena intermolienda de los materiales, lo que se puede asegurar que la caliza en estas proporciones ayuda considerablemente la molienda de la arcilla calcinada.

3.3. Resultados de la determinación del modelo cinético acumulativo

Mediante la teoría mostrada en el epígrafe 2.4 se determinó el modelo cinético acumulativo de la mezcla empleada. 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 (μm)	W (x, t)				
	0 min	0.5 min	1 min	3 min	5 min
0.3	1	0.59869085	0.38764489	0.02904677	0.00957316
0.2	1	0.61361027	0.44590857	0.1033556	0.05547438
0.16	1	0.75969429	0.61474008	0.27851993	0.15222898
74	1	0.8328801	0.72551152	0.48847546	0.40160537
44	1	0.86013295	0.76507366	0.58652533	0.50921667

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 (μm)	k (min^{-1})
44	0.151
74	0.202
160	0.442
200	0.936
300	0.995

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 $\ln x$

$\ln k$	$\ln x$
-1.89047544	3.78418963
-1.59948758	4.30406509
-0.8164454	5.07517382
-0.0661398	5.29831737
-0.00501254	5.70378247

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).

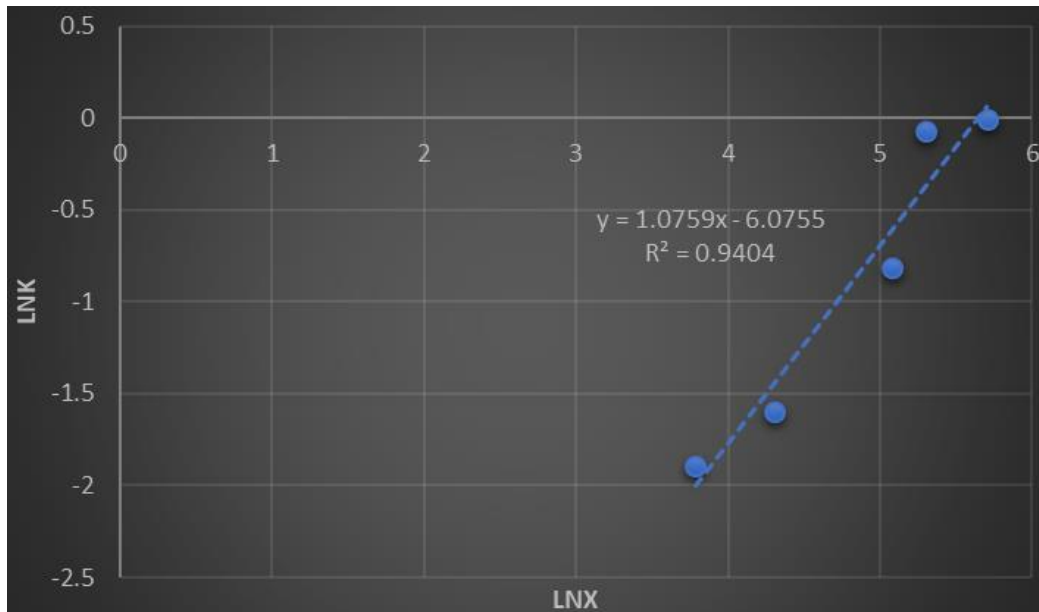


Figura 3.5. Modelo cinético de la intermolienda de la mezcla estudiada.

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 2:1 son -6,0755 y 1,0759 respectivamente. El valor de C es 0.0022985, el coeficiente de determinación es de 0,94.

De esta manera el modelo cinético acumulativo para la mezcla 2:1 (arcilla calcinada y caliza), queda de la forma.

$$W(x,t) = W(x,0) \cdot e^{-0.0022985 \cdot x^{1.0759} \cdot t}$$

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 muestran el comportamiento granulométrico de la mezcla estudiada para un tiempo T_0 vinculado a los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

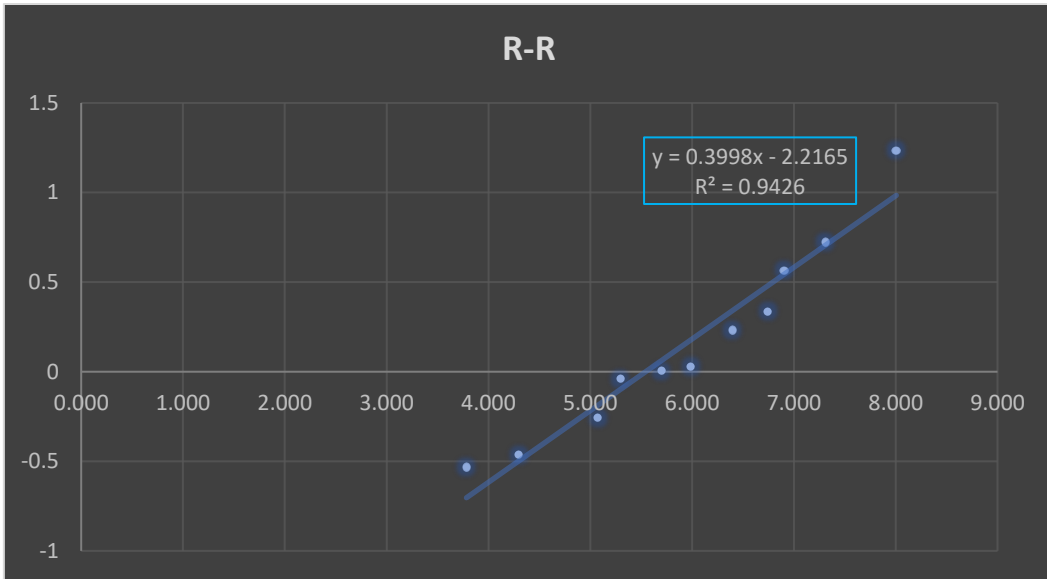


Figura 3.6. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0

Tabla 3.5 Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	14.23488439	
Error Residual, %	3.772914575	
N	0.3998	pendiente
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.000328	Y
Intercepto	-2.2165	
Y- Intercepto	2.2161723	
A	255.49	

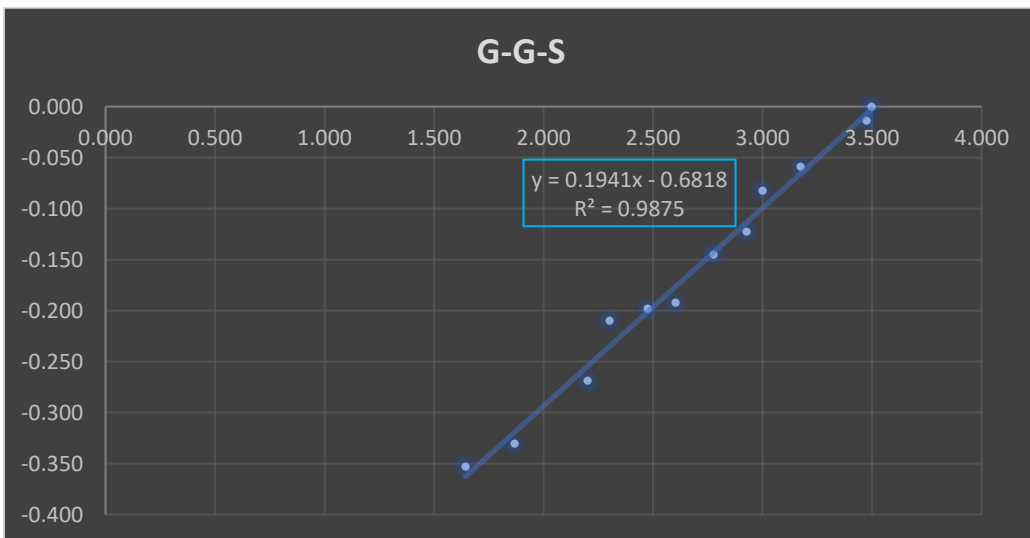


Figura 3.7. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T0

Tabla 3.6. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	3.680824215
Error Residual, %	1.918547423
k	3150.000
m	0.1941

La distribución de las partículas para el t=0 min se ajusta más al modelo G-G-S con un error de residual de 1.91 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo R-R, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(\frac{x}{3150} \right)^{0,1941}$$

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 de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

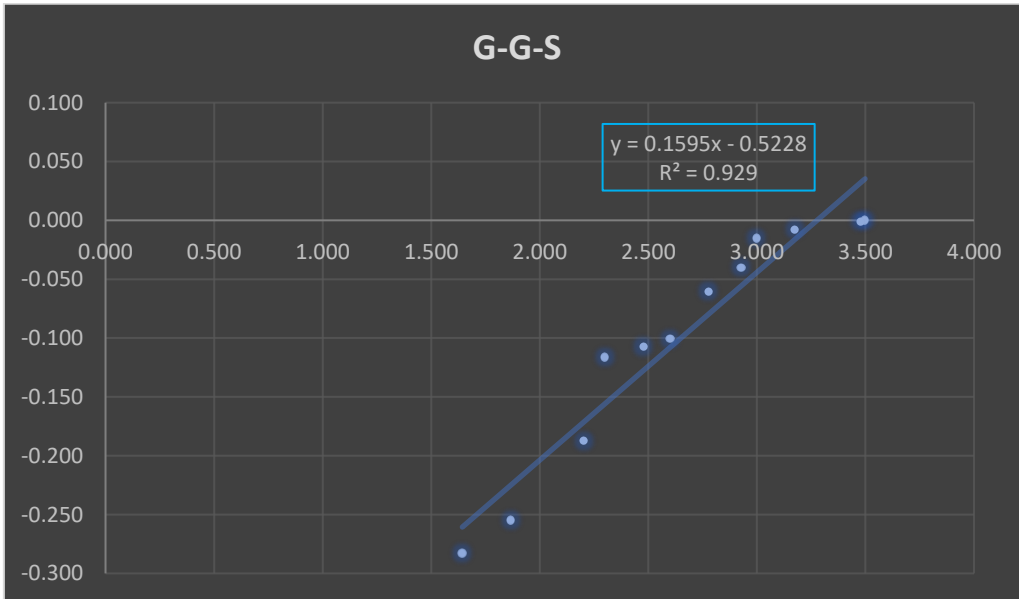


Figura 3.8. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T0,5

Tabla 3.7. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	63.77528182
Error Residual, %	7.985942763
k	3150.000
m	0.1595

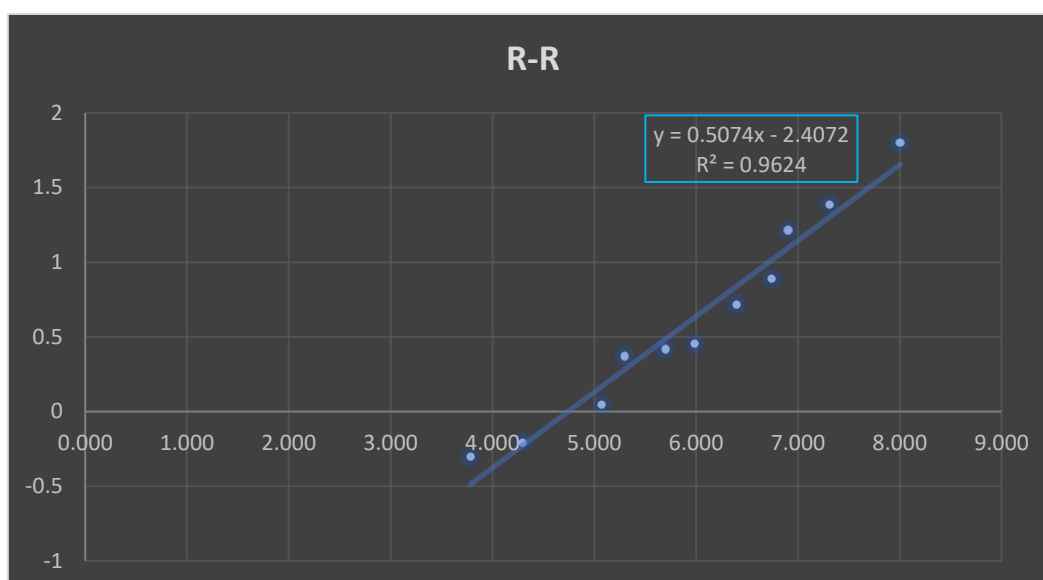


Figura 3.9. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0,5

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	10.27575311	
Error Residual, %	3.205581556	
n	0.5074	pendiente
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00033	Y
Intercepto	-2.4072	
Y- Intercepto	2.406872	
a	114.84	

La distribución de las partículas para el $t=0.5$ min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 3.21 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,96 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(\frac{x}{3150} \right)^{0,1595}$$

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 de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

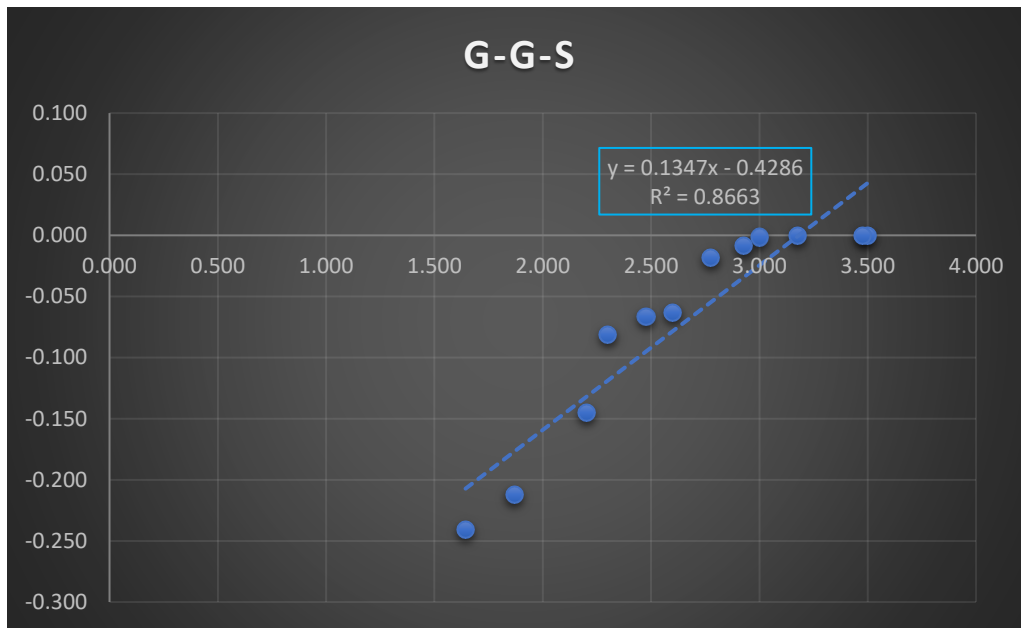


Figura 3.10. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T1

Tabla 3.9. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	102.9121224
Error Residual, %	10.14456122
k	3150.000
m	0.1347

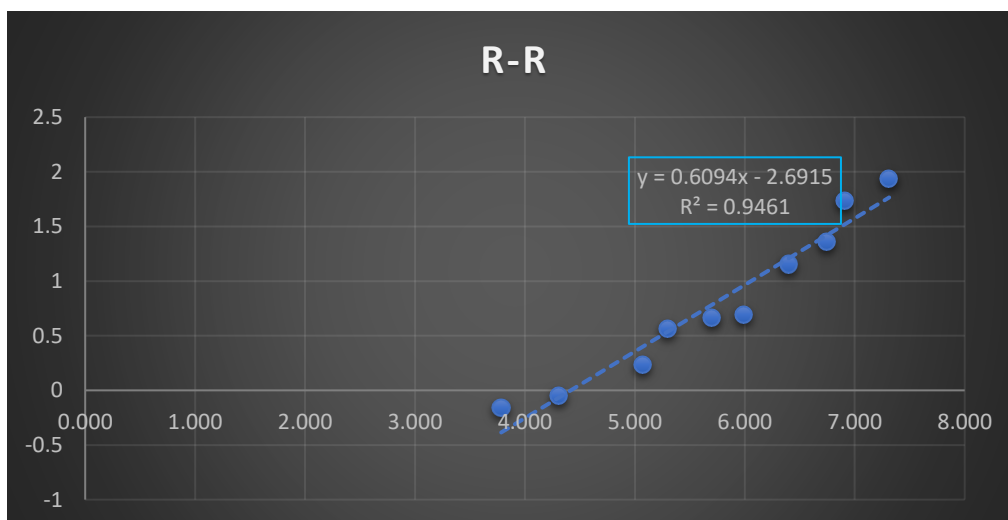


Figura 3.11. Modelo de distribución granulométrico R-R para T1

Tabla 3.10. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	12.57550472	
Error Residual, %	3.54619581	
n	0.6094	pendiente
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00033	Y
Intercepto	-2.6915	
Y- Intercepto	2.691172	
a	82.77	

La distribución de las partículas para el t=1 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 3.54 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,94 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{82.77}\right)^{0.6094}} \right)$$

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 de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

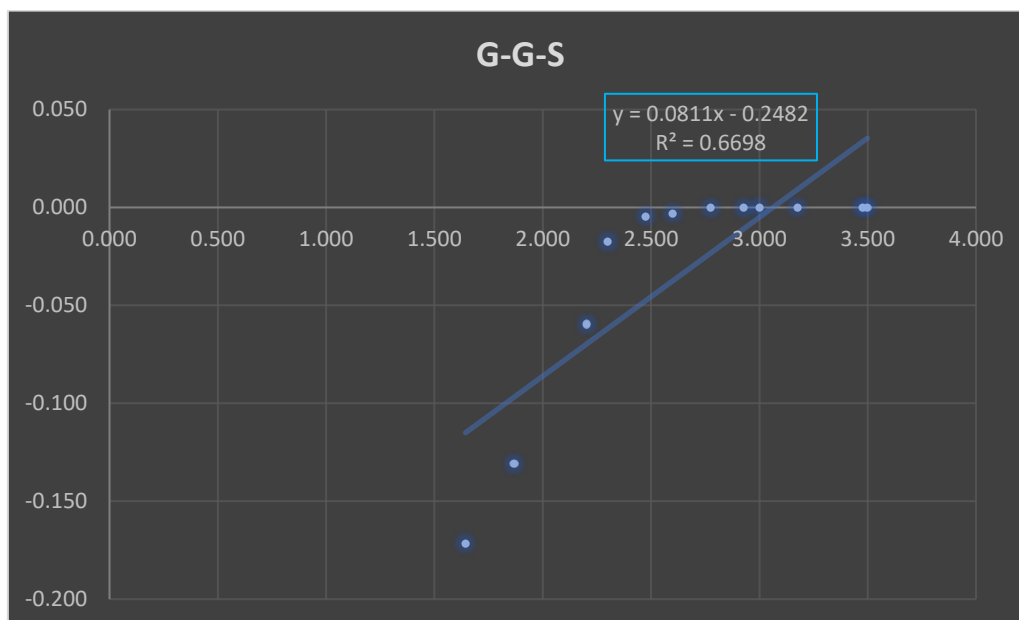


Figura 3.12. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T3

Tabla 3.11. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	99.53851167
Error Residual, %	9.976898901
k	3150.000
m	0.0811

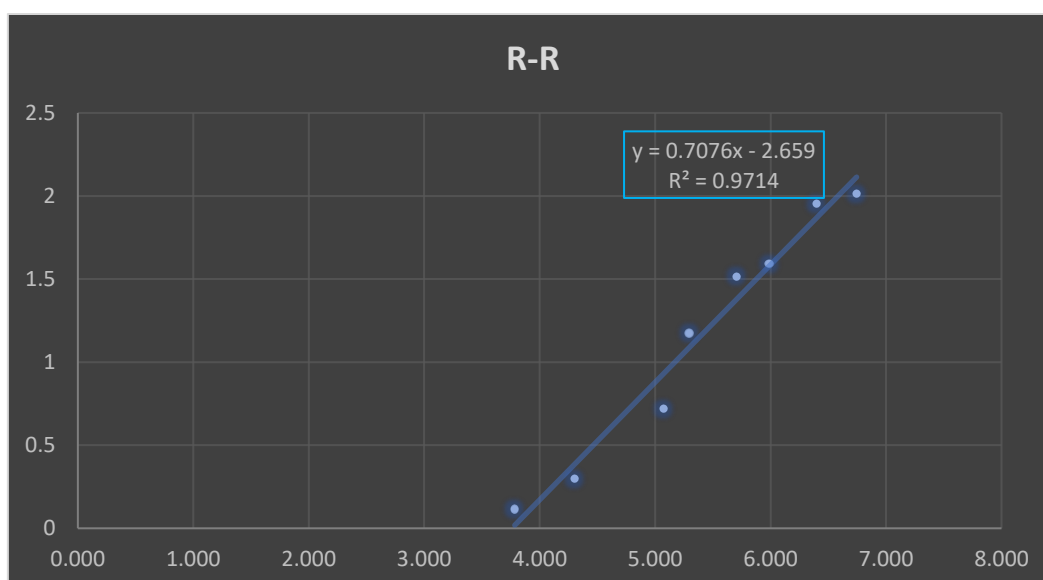


Figura 3.13. Modelo de distribución granulométrico R-R para T3

Tabla 3.12. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	4.029906859	
Error Residual, %	2.007462791	
n	0.7076	pendiente
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.000328	Y
Intercepto	-2.659	
Y- Intercepto	2.658672	
a	42.83	

La distribución de las partículas para el t=3 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 2.00 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,97 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{42.83}\right)^{0.7076}} \right)$$

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 de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

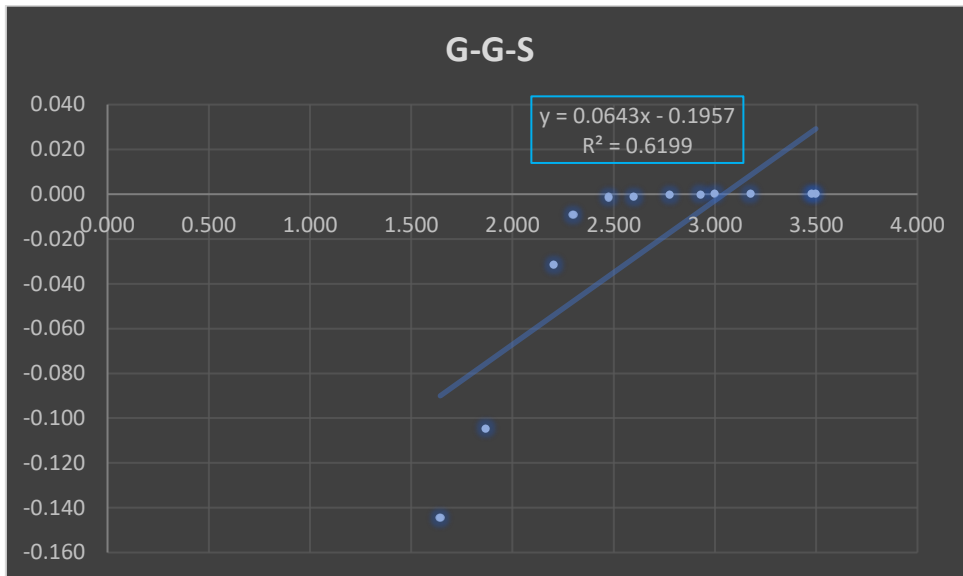


Figura 3.14. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T5

Tabla 3.13. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	74.79388167
Error Residual, %	8.648345603
k	3150.000
m	0.0643

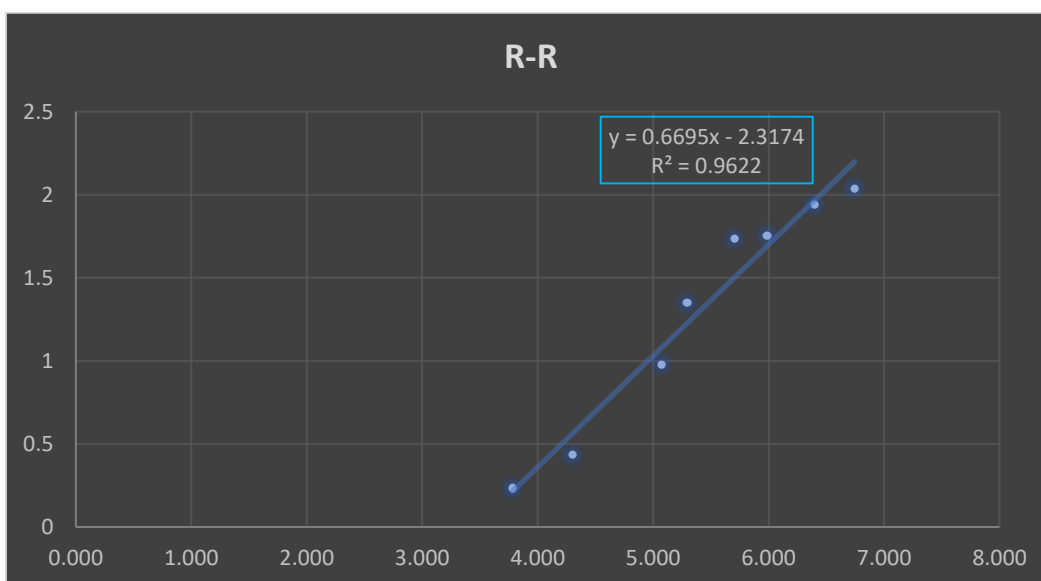


Figura 3.15. Modelo de distribución granulométrico R-R para T5

Tabla 3.14. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	1.907961798	
Error Residual, %	1.381289904	
n	0.6695	pendiente
Ln(-ln (1-63.2/100))	-0.000328	Y
Intercepto	-2.3174	
Y- Intercepto	2.317072	
a	31.85	

La distribución de las partículas para el t=5 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.38 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,96 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{31.85}\right)^{0.6695}} \right)$$

Conclusiones parciales

- Se determinó la composición química y mineralógica de los materiales objeto de estudio.
- A partir de los resultados experimentales de la caracterización granulométrica de los materiales para los diferentes tiempos de molienda, se determinó el modelo cinético acumulativo.
- Se definieron los modelos de distribución granulométrico con los mejores ajustes para cada tiempo de molienda.

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 LC2. De este proceso se especifica lo siguiente:

- La arcilla natural y la calcinada tiene un contenido total de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , 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 feldespato.
- Se demuestra una buena actitud de los materiales en la intermolienda, para un tiempo T_0 , la fracción $74 \mu\text{m}$ posee una salida sumaria según el pasante de 53,81 % y para un tiempo T_5 es 92,96 %, esto demuestra una reducción del tamaño de las partículas de un 39.15 puntos porcentuales. El tiempo T_3 posee una salida de 87,13 %, 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. El modelo cinético acumulativo para la mezcla 2-1 (arcilla calcinada y caliza), con un coeficiente de determinación de 0,94, queda de la forma:

$$W(x, t) = W(x, 0) \cdot e^{-0.0022985 \cdot x^{1.0759} \cdot t}$$

- Para un tiempo T_0 el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta con un error residual de 1.91 % 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.
- Evaluar la cinética de molienda las mezclas 1:1 y 1:2 de los materiales estudiados para determinar la variante más adecuada desde el punto de vista tecnológico.
- Validar estadísticamente el modelo cinético acumulativo establecido para esta molienda.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almenares-Reyes, R.S., 2020. Potencialidades, alternativas y retos para la producción de cemento LC3 en la provincia Holguín. *Boletín Sapiencia* 1, 21–23.
- 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, R.S., 2017. Potencialidades de arcillas caoliníticas cubanas para la obtención de materiales cementicios suplementarios (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Alujas, A., 2010. 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, Santa Clara, Cuba.
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K., Martirena, F., 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Appl. Clay Sci.* 108, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>
- Alujas Díaz, A., Almenares Reyes, R.S., Arcial Carratalá, F., Martirena Hernández, J.F., 2018. Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic clay deposits as a source of SCMs, in: Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, pp. 29–34. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_5
- 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.* 55, 139. <https://doi.org/10.1617/S11527-022-01972-2>
- Andreiev, Perov, Zverievich, 1980. Trituración, desmenuzamiento y cribado de

- minerales. MIR, Moscú, Rusia.
- Cancio Díaz, Y., Sánchez Berriel, S., Heierli, U., Favier, A.R., Sánchez Machado, I.R., Scrivener, K.L., Martirena Hernández, J.F., Habert, G., 2017. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Dev. Eng.* 2. <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>
- Colectivo de autores, 1988. Informe de reconocimiento de las margas de Yaguaneque. Moa.
- De Weerd, K., Haha, M. Ben, Saout, G. Le, Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B., 2011a. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cem. Concr. Res.* 41, 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>
- De Weerd, K., Kjellsen, K.O., Sellevold, E., Justnes, H., 2011b. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cem. Concr. Compos.* 33, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006>
- Díaz, A.A., Reyes, R.S.A., Carratalá, F.A., García, L.A.P., Rodríguez, C.A.L., Hernández, J.F.M., 2020. The Experience of Cuba TRC on the Survey of Kaolinitic Clay Deposits as Source of SCMs---Main Outcomes and Learned Lessons, in: Bishnoi, S. (Ed.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Singapore, pp. 1–8. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_1
- Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Miner.* 38, 403–432. <https://doi.org/10.1180/0009855033840106>
- 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.
- 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.
- Fernández Pérez, J., 2019. Producción de cemento LC3 en Cuba: El camino de la autarquía [WWW Document]. *Cubadebate*. URL <http://www.cubadebate.cu/especiales/2019/05/24/produccion-de-cemento-lc3-en-cuba-el-camino-de-la-autarquia/> (accessed 8.10.23).
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>
- 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.
- Garces-Vargas, J.F., Díaz-Cardenas, Y., Zunino, F., Ribalta-Quesada, J., Scrivener, K., Martirena, F., 2022. The Challenge of Grinding Ternary Blends Containing Calcined Clays and Limestone. *Minerals* 12, 1170.
- Hollanders, S., Adriaens, R., Skibsted, J., Cizer, Ö., Elsen, J., 2016. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Appl. Clay Sci.* 132–133, 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>
- Jojoa M., J.W., 2008. Diseño del método de explotación para la mina de arcilla Asoguayabal. ED Fuentes Pacheco.
- Junior, A.J.J., Aguilera-Terrero, L., 2020. Proyecto de explotación del yacimiento La Loma de la provincia de Ciego de Ávila. *Cienc. Futur.* 10, 1–22.
- Kasatkin, A.G., 1971. Operaciones básicas y aparatos en la tecnología química. Editorial Pueblo y Educación, La Habana, Cuba.
- Laborde Brown, R., 2006. Modelación y simulación del proceso de molienda del mineral laterítico, con composición sustancial variable.
- 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.
- Martirena Hernandez, F., 2004. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas.
- Mitrofánov, S.I., 1982. Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Editorial Mir, Moscú, Rusia.
- NC/CTN22, 2021. NC 1340: 2021. Cement — Specifications.
- NC/CTN22, 2013. NC TS 528:2013. Hydraulic cement-Pozzolans-Specifications.
- Njila, T., Díaz-Martínez, R., 2016. Estudio químico-mineralógico de los perfiles lateríticos ferrosialíticos en los sectores Téneme, Farallones y Cayo Guam

- en el noreste de Cuba. *Rev. Geológica América Cent.* 54, 67–83.
<https://doi.org/10.15517/rgac.v54i0.21149>
- 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.
- 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.
https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_58
- Pérez, A., Martirena-Hernandez, J.F., 2020. Influence of limestone content and PSD of components on properties of clinker-calcined clay-limestone cements produced by intergrinding, in: *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete: ICSPCC 2019*. Springer, pp. 31–37.
- 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.
- Prasher, C.L., 1987. *Crushing and Grinding Process Handbook*. Wiley.
- Rázumov, K.A., Perov, V.A., 1982. *Proyecto de fabricas de preparacion de minerales*. MIR, Moscú, Rusia.
- Rosin, P., Rammler, E., 1933. The laws governing the fineness of powdered coal. *J. Inst. Fuel* 7, 29–36.
- Sabir, B., Wild, S., Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. *Cem. Concr. Compos.* 23, 441–454.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)
- Sánchez-Berriel, S., 2017. *Modelo de evaluación integrada de impactos aplicado al proceso de introducción del cemento de bajo carbono en la industria cementera en Cuba*. UCLV.

- Sánchez Berriel, S., Favier, A., Domínguez, E.R., Sánchez Machado, I.R., Heierli, U., Scrivener, K., Martirena Hernández, F., Habert, G., 2016. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. *J. Clean. Prod.* 124, 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.125>
- Schuhmann Jr, R., 1940. Principles of comminution, I-size distribution and surface calculations. *Am. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Pub.* 1189, 1–11.
- Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., Maity, S., 2018. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cem. Concr. Res.* 114, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- Scrivener, K.L., 2014. Options for the future of cement. *Indian Concr. J.* 88, 11–21.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cem. Concr. Compos.* 37, 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>
- 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-Andrés, L.M., Sánchez-Berriel, S., Damas-Carrera, S., Pérez-Hernández, A., Scrivener, K.L., Martirena-Hernández, J.F., 2015. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Mater. Constr.* 65, e045. <https://doi.org/10.3989/mc.2015.00614>
- Vizcaíno, L., Antoni, M., Martirena, F., Scrivener, K., 2015. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements . *Accept. Adv. Cem. Res.*
- Vizcaíno, L.M., 2014. *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer - arcilla calcinada - caliza (Tesis Doctoral)*. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Yanes Ruiz, Y., 2014. *Influencia de la composición química y mineralógica de las calizas en su empleo para la producción de cementos de base clínker-arcilla calcinada-caliza-yeso (Trabajo de Diploma)*. Fac. Construcciones. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Zunino, F., Scrivener, K., 2021. Assessing the effect of alkanolamine grinding

aids in limestone calcined clay cements hydration. Constr. Build. Mater. 266, 121293.

ANEXOS

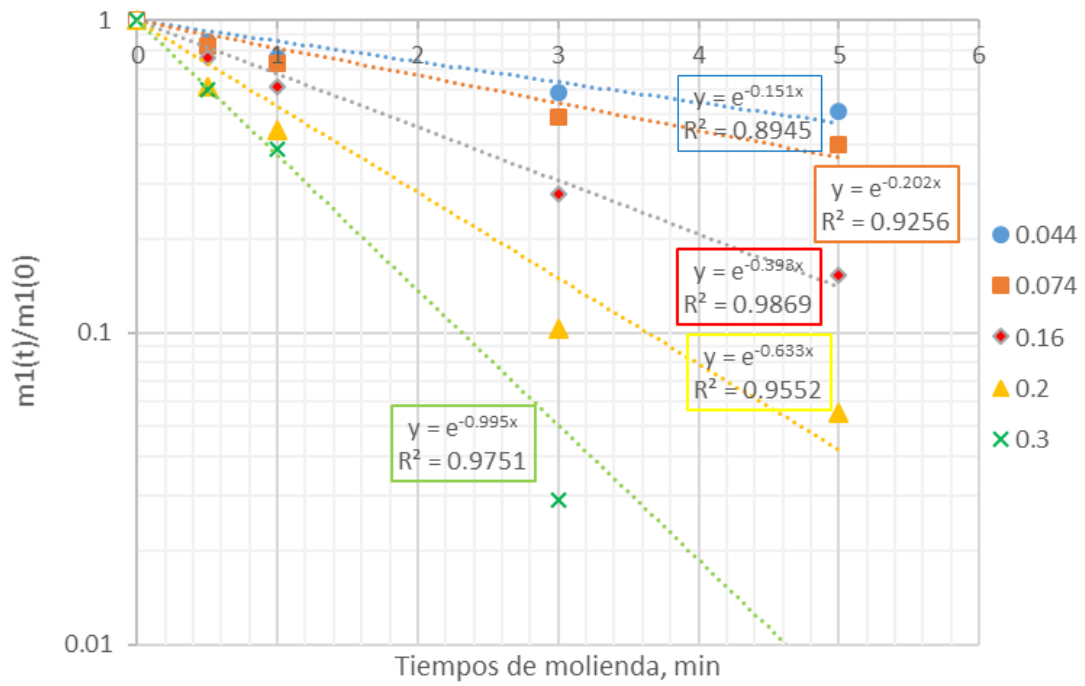


Anexo 1. Representa una muestra de caliza



Anexo 2. Representa una muestra de arcilla

Anexo 3. Resultados obtenidos del parámetro cinético k a partir de la regresión lineal para cada clase de tamaño.



Anexo 4. Representa el Espectrómetro de masa utilizado

