

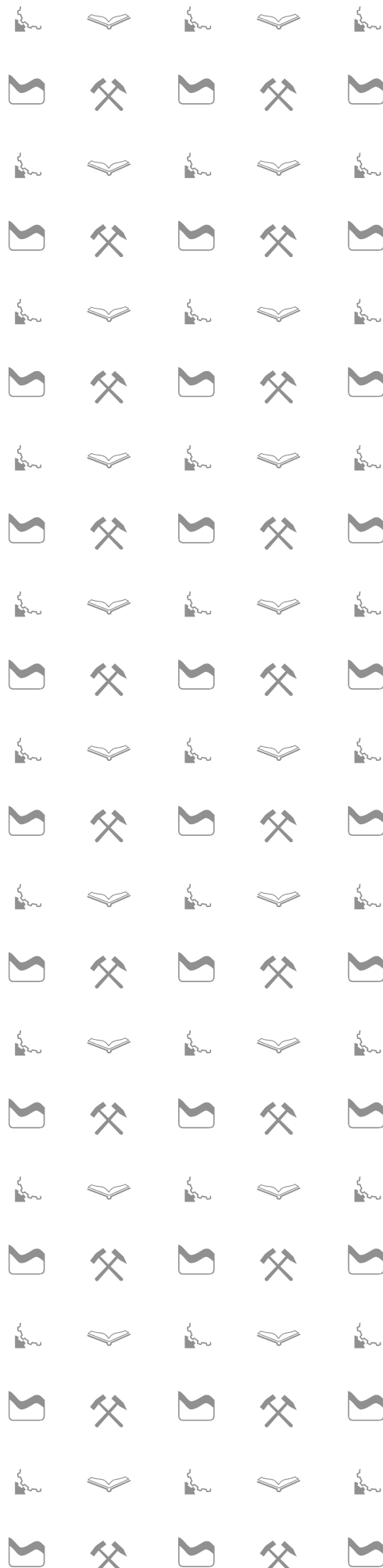


Cinética de Molienda de Arcillas del Depósito Cayo Guam Calcinadas

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Ana Bárbara Barcárcel Guerrero

TUTORES: M. Sc. Yunior Correa Cala
Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes



Cinética de Molienda de Arcillas del Depósito Cayo Guam Calcinadas

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

AUTOR: Ana Bárbara Barcárcel Guerrero

TUTOR: M. Sc. Yunior Correa Cala
Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes

Moa, 2023

Dedicatoria

Dedico este trabajo de diploma:

A mi familia en especial a mi querida abuela Exilda de la Caridad Bauzá Cuesta y a mi mamá Katia Balcarcel Bauzá por la educación desde niño y su enseñanza de ser culto y bien educado, por el amor incondicional y por todo el apoyo que me han dado.

A mis compañeros de aula y a todos mis amigos que con el tiempo se han convertido en parte de mi familia.

A todas aquellas personas que han contribuido de una forma u otra a mi formación profesional y porque de alguna forma han estado a mi lado.

Agradecimientos

Al tutor Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes y M. Sc. Yunior Correa Cala por todo su apoyo en la realización de esta tesis.

A los profesores que me impartieron clase y a los que consejos sanos supieron darme.

A todos los aquellos que de una y otra forma, hicieron realidad este sueño.

Pensamiento

“La Educación es el pasaporte hacia el futuro, el mañana pertenece a aquellos que se preparan para el en el día de hoy”.

✓ Malcolm X

“Todos y cada uno de nosotros paga puntualmente su cuota de sacrificio consciente de recibir el premio en la satisfacción del deber cumplido, consiente de avanzar con todos hacia el hombre nuevo que se vislumbra en el horizonte”.

✓ El Che

“Serás lo que debas ser o no serás nada”.

✓ San Martin

Resumen

El conocimiento existente sobre las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas del depósito Cayo Guam limita la obtención de las características granulométricas adecuadas para su uso como material cementicio suplementario. Por lo tanto, el objetivo de este estudio es determinar las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas del depósito Cayo Guam para su aplicación como material cementicio suplementario. El proceso de desmenuzamiento se llevó a cabo en un molino de bolas con una longitud de $L = 24$ cm y un diámetro de $d = 19.5$ cm. Las características granulométricas del material antes y después del proceso de molienda se determinaron mediante análisis de tamices en condiciones húmedas. Las características químicas y mineralógicas de las arcillas muestran que son adecuadas para ser utilizadas como puzolanas en la producción de cemento. Se observa un aumento en el tamaño de partículas cuando la arcilla natural es calcinada. La distribución granulométrica de la muestra inicial ($t=0$) sigue el modelo de distribución de tamaño de partículas de Gaudin-Schumann, mientras que para los tiempos de 0.5 a 5 minutos, la distribución de partículas sigue el modelo de Rosin-Rammler. Con base en los resultados de la caracterización granulométrica de la arcilla calcinada molida en diferentes tiempos, se determinó el modelo cinético acumulativo.

Palabras clave: desmenuzamiento, arcilla, molienda, tamices, modelo cinético acumulativo.

Abstract

The existing knowledge about the kinetics regularities of the grinding process of calcined clays from the Cayo Guam deposit limits the obtainment of suitable particle size characteristics for their use as supplementary cementitious material. Therefore, the aim of this study is to determine the kinetics regularities of the grinding process of calcined clays from the Cayo Guam deposit for their application as supplementary cementitious material. The comminution process was carried out in a ball mill with a length of $L = 24$ cm and a diameter of $d = 19.5$ cm. The particle size characteristics of the material before and after the grinding process were determined through wet sieve analysis. The chemical and mineralogical characteristics of the clays show that they are suitable for use as pozzolans in cement production. An increase in particle size is observed when natural clay is calcined. The particle size distribution of the initial sample at $t=0$ follows the Gaudin-Schumann particle size distribution model, while for time intervals of 0.5 to 5 minutes, the particle distribution follows the Rosin-Rammler model. Based on the results of the particle size characterization of the calcined clay ground at different times, the cumulative kinetic model was determined.

Índice	Pág.
Introducción	1
Capítulo 1. Marco Teórico – Conceptual	4
1.1. Arcilla calcinada como materiales cementicios suplementarios	4
1.1.1. Activación térmica de las arcillas	4
1.2. Actualización sobre el estudio de arcillas como materiales cementicios suplementarios en el territorio de Moa	5
1.3. Contexto de la producción de cemento en Moa	6
1.4. Fundamentos del proceso de molienda.....	8
1.4.1. Característica del proceso de molienda	9
1.4.2. Cinética de molienda	10
1.5. El problema de la molienda de las arcillas calcinadas.....	12
Conclusiones del capítulo 1	14
Capítulo 2. Materiales y Métodos	15
2.1. Selección de la materia prima.....	15
2.2. Descripción y localización de los depósitos arcillosos.....	15
2.3. Caracterización de los materiales arcillosos.....	16
2.4. Toma y preparación de las muestras.....	16
2.5. Descripción de los análisis realizados	18
2.5.1. Análisis granulométrico.....	18
2.5.2. Modelos de distribución granulométrica	18
2.5.2. Análisis químico y mineralógico.....	20
2.6. Determinación de la cinética la molienda.....	21
2.6.1. Determinación de la carga de bolas y masa de material.....	21
2.6.2. Modelo cinético acumulativo	23
Conclusiones del capítulo 2.....	24

Capítulo 3. Análisis y Discusión de los Resultados	25
3.1. Resultados de la caracterización química y mineralógica.....	25
3.2. Resultados de la caracterización granulométrica.....	28
3.2.1. Resultados de la caracterización granulométrica de material natural y calcinado ..	28
3.3. Resultados de la cinética de la molienda.....	29
3.4. Resultados de los modelos de Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras	29
3.4. Obtención del modelo cinético acumulativo	37
Conclusiones del capítulo 3.....	39
Conclusiones	40
Recomendaciones	41
Referencias Bibliográficas	42

INTRODUCCIÓN

Las arcillas son ampliamente empleadas como material cementicio suplementario cuando son activadas. En su estado natural no pueden ser empleadas como puzolanas debido a que presentan estructuras cristalinas estables que impiden la liberación de especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica (sílice y alúmina) (A. Alujas, 2010). Por su capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie pueden afectar de forma negativa la reología y la resistencia mecánica del sistema cementicio, mientras que su alta capacidad de adsorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas, afectando las propiedades tecnológicas del hormigón (Drits, 2003) por ello, es que se debe activar las arcillas para modificar su estructura para ser empleadas como materiales cementantes suplementarios.

Existen varios métodos para activar las arcillas, los cuales incluyen la molienda prolongada, la calcinación, el curado a elevadas temperaturas y la activación por medio de soluciones alcalinas (Day, 1990; Cantu, 2001; Shi and Day, 2001; Castillo, 2010), dentro de los cuales, y aparentemente por motivos de disponibilidad, temas energéticos y económicos, la calcinación es la forma más común y efectiva para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Day, 1990; Vizcayno et al., 2009).

Sin embargo, posterior a este proceso es necesario que el material tenga una granulometría adecuada, lo cual se lleva a cabo mediante la molienda. Por esta razón, cuando se estudia un material de este tipo hay que estudiar las regularidades del proceso de molienda, fundamentalmente, el tiempo al que se debe someter para evitar que el proceso no conlleve a consumos energéticos elevados o a obtener un producto con granulometría gruesa, lo cual impactaría en su reactividad (Hernandez et al., n.d.; Vizcaíno et al., 2015) y por otra parte, se observan consecuencias que provoquen el encarecimiento del producto ya que el costo de operación va a ser mayor porque se demanda de mayor energía.

En Moa se han realizado varios estudios con arcillas (Almenares-reyes and Martirena-hernández, 2016; Njila and Díaz-Martínez, 2016; Poll-Legrá et al., 2016; Rodríguez Moreno, 2018), aunque es muy escaso encontrar investigaciones que tomen en consideración la molienda como factor fundamental que afecte su aplicación como material cementante suplementario.

Por esta razón, el estudio de las regularidades del proceso de molienda de arcillas de la región de Moa es necesario someterlo a estudios. En este sentido, el tiempo en que puedes conseguir

el tamaño adecuado de partículas, es una de las necesidades primordiales para esta industria, el incluye el estudio cinético y para luego poder automatizar el proceso obtener un modelo cinético resultaría de gran importancia.

A partir de esta necesidad se formula el siguiente **problema de investigación**:

El insuficiente conocimiento de las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam, limita la obtención de las características granulométricas adecuadas para su utilización como material cementicio suplementario.

Que tiene como **objeto de estudio**:

Las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam.

Y como **objetivo general**:

Determinar las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam para su utilización como material cementicio suplementario.

Para ella se establece la siguiente **hipótesis**:

La determinación de las regularidades de la cinética de molienda de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam, permitirá establecer las condiciones granulométricas adecuadas para su utilización como material cementicio suplementario.

Los **objetivos específicos** que se presentan son:

- Caracterizar el material arcilloso natural y calcinado desde el punto de químico, mineralógico y granulométrico.
- Determinar el modelo cinético acumulativo para la estimación del contenido de las clases de tamaño de las arcillas calcinadas en el tiempo.
- Determinar el modelo de distribución granulométrica más adecuado para cada producto de molienda a los tiempos estudiados.

El **campo de acción** donde se enmarca la investigación es:

Comportamiento de la composición granulométrica de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam durante el proceso de molienda.

Las **tareas de la investigación** que ayudan a cumplir con los objetivos planteados son las siguientes:

- Recopilación y análisis sistemático de los trabajos relacionados con las arcillas calcinadas como material cementicio suplementario, las limitantes encontradas para su implementación y generalización, cinética de molienda y los modelos de distribución granulométricas.
- Caracterización de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam desde el punto de vista químico, mineralógico y granulométrico.
- Estudio de la cinética de molienda para establecer el modelo cinético acumulativo.
- Evaluación de los modelos de distribución granulométricas que se ajusten a las calcinadas a los diferentes tiempos de molienda estudiados.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO – CONCEPTUAL

En este capítulo se exponen la revisión bibliográfica sobre el empleo de arcillas como materiales cementicios suplementarios, el problema de la molienda de estos materiales. También se exponen los fundamentos teóricos del proceso de molienda de forma general.

1.1. Arcilla calcinada como materiales cementicios suplementarios

1.1.1. Activación térmica de las arcillas

Las arcillas constituyen una numerosa familia de minerales que pertenecen al grupo de los silicatos, junto a diversas impurezas en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables. Desde el punto de vista químico son aluminosilicatos hidratados de hierro, magnesio, metales alcalinos y otros cationes, cuyas propiedades fisicoquímicas derivan de su composición y de su particular estructura interna en forma de capas (Nayak and Singh, 2007). Su estructura en forma de láminas, los principales minerales y los compuestos acompañantes, así como su gran área específica, es lo que define su comportamiento y reactividad (A. Alujas, 2010).

Los minerales arcillosos no pueden ser empleados como puzolanas en su estado natural por su baja reactividad en sistemas cementicios y por el efecto negativo sobre la reología y resistencia de estos sistemas. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Por lo tanto, las arcillas deben modificarse estructuralmente para ser empleadas como materiales puzolánicos. La activación de un mineral arcilloso se refiere al proceso de lograr, a partir de la remoción de los OH- estructurales, la ruptura de los enlaces químicos y la desestabilización resultante de la estructura cristalina, en un material con una reactividad química tal que le permita ser empleado como puzolana (A. Alujas, 2010). El proceso de activación puede hacerse a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales es la activación térmica la forma más efectiva y empleada para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Almenares, 2017).

La calcinación de arcillas tiene el propósito de conseguir la completa deshidroxilación del material para crear un material metaestable. El calentamiento del material hasta 250 °C provoca la pérdida del agua adsorbida (deshidratación). Entre los 350 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH- estructurales (deshidroxilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura

cristalina y la formación de fases metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química. En el caso de la caolinita, este intervalo de temperatura se encuentra entre 350 y 650 °C (Todor, 1976; Földvári, 2011) y luego una recristalización de la estructura alrededor de los 950 a 1000 °C.

El carácter puzolánico de una arcilla calcinada no está determinado solamente por el desorden estructural. A medida que se incrementa la temperatura ocurren también importantes cambios en la morfología del sistema, producto de los fenómenos asociados al crecimiento del grano, lo que provoca una disminución en la capacidad de reacción (Martin-Calle, 1989). La temperatura de calcinación de la caolinita y la illita, no siempre se corresponde con el máximo grado de desorden estructural y con la mayor reactividad puzolánica, pues a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se establece un compromiso entre el aumento del desorden estructural y el desplazamiento de la distribución granulométrica hacia tamaños de partícula superiores, conllevando a la disminución de la superficie específica (A. Alujas, 2010). Comúnmente, el material calcinado debe ser sometido a un proceso de molienda para lograr un material con finura y superficie adecuada.

1.2. Actualización sobre el estudio de arcillas como materiales cementicios suplementarios en el territorio de Moa

En los últimos años se incrementó el estudio de arcillas como MCS en Moa y se han realizado evaluaciones de las perspectivas de uso de estos materiales ricos en alúmina existentes en esta región para su empleo en la industria de la construcción.

En el año 2013, se realizaron tres trabajos de diploma, encaminados a la evaluación de áreas alrededor de Cayo Guam como fuente de material puzolánico, la influencia de la temperatura en la activación térmica y su potencial empleo como sustituto parcial del cemento Pórtland (Alvarez-Vidal, 2013; Poll-Legrá, 2013; Rodríguez Reyes, 2013). Del análisis realizado concluyeron que los materiales arcillosos del yacimiento Cayo Guam poseen potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

En el 2014 se realizaron otros trabajos que involucraron muestras de la región, los más significativos se exponen a continuación (Nazco Vives, 2014; Romero-Ramírez, 2014), realizaron una caracterización de la actividad puzolánica de la arcilla de la región de Cayo Guam para su utilización como material cementicio complementario. Del análisis realizado se concluye que el material arcilloso de la región de Cayo Guam posee potencialidades para su

utilización como material cementicio suplementario. Esta investigación pudo realizar un muestreo más amplio de la zona.

Méndez Herrada (Méndez-Herrada, 2015) y González Verdecia (González-Verdecia, 2015), evaluaron el material de Cayo Guam en sistemas compuestos de clínker – puzolana – caliza – yeso, lo que permitieron pronosticar que el material arcilloso calcinado, poseen características apropiadas para ser empleados como material cementicio suplementario en la producción de cemento de bajo carbono. Por su parte, Ramírez Juárez (Ramírez-Suárez, 2015), evaluó la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas del sector La Delta sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación. donde se concluye que el material arcilloso del sector la Delta posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario mientras que Reyes Silot (Silot Reyes, 2015) evaluó las propiedades físico – mecánicas de los prefabricados de pequeño formato elaborados con cemento de bajo carbono a partir de su formulación con adición de cemento P-35, caliza y arcilla del depósito Cayo Guam – La Delta calcinada para su utilización en la industria de materiales de la construcción en Moa. Se formularon cementos de bajo carbono criollo y se determinaron las propiedades físico – mecánicas de los prefabricados de pequeño formato elaborados con estos. La utilización del cemento de bajo carbono en la producción de bloques huecos de hormigón muestra un excelente potencial por la adecuada resistencia a compresión y la absorción, constituyendo así una viable alternativa para nuestro municipio y país. Las baldosas hidráulicas producidas, mostraron resistencia a flexión, absorción al agua y espesor adecuados según las especificaciones para su explotación.

Martínez de la Cruz (Martínez De la Cruz, 2017) evaluó la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de arcillas rojas de la región de Centeno en la producción de materiales cementicios suplementarios. Mientras que Rodríguez Moreno (Rodríguez Moreno, 2018) evaluó materiales de la zona de los Almacenes de Cayo Guam. En ambos casos, se concluye que el material arcilloso de estas regiones posee potencialidades para su utilización como material cementicio suplementario.

1.3. Contexto de la producción de cemento en Moa

Moa tiene un programa ambicioso de construcción de viviendas para satisfacer una problemática que se ha agravado en los últimos años. Sin embargo, la construcción de estas instalaciones se

ha retrasado, lo que significa que aún no se ha alcanzado la capacidad de producción necesaria para satisfacer la demanda.

Hoy, aunque a ritmo todavía muy lento, se intenta recuperar los planes a partir del aprovechamiento de los materiales a nivel local y el desarrollo de nuevas tecnologías de producción en la región. En este caso en particular, se tiene prevista la instalación de una planta de producción de la adición mineral LC2 en Moa (Figura 1.1), de acuerdo con el esquema de la Figura 1.2.

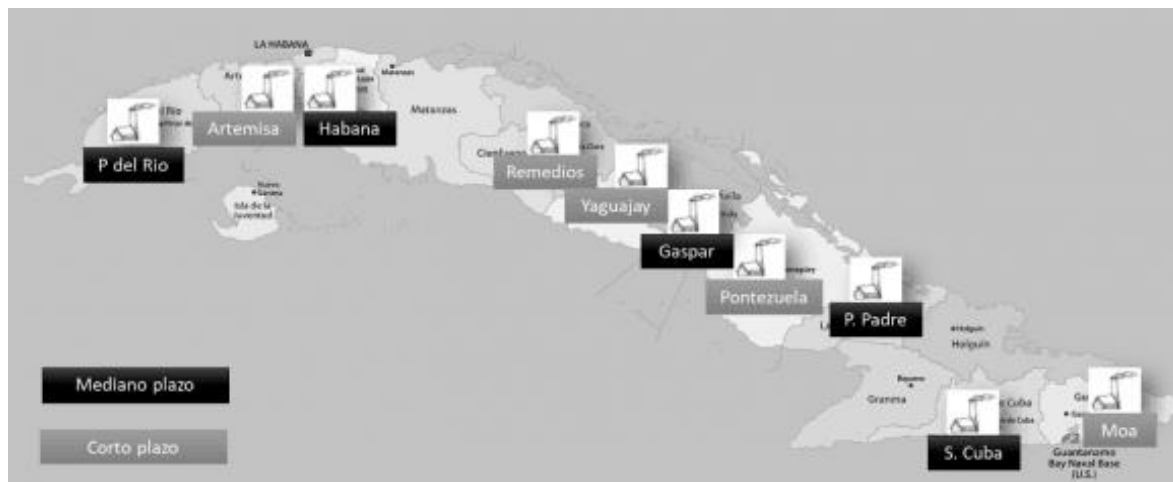


Figura 1.1. Propuesta de plantas para la producción de cemento basados en arcillas calcinadas. Tomado de (Fernández Pérez, 2019)

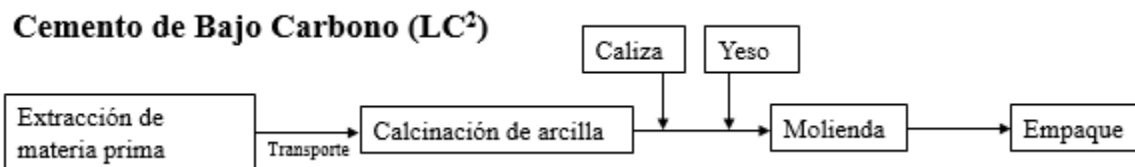


Figura 1.2. Esquemas de producción para la planta de Moa

La alternativa para desarrollar una producción de este sistema cementicio en el municipio de Moa está basado en los estudios técnicos preliminares reportado por (Almenares-Reyes et al., 2016; Almenares, 2017).

El esquema tecnológico propuesto comienza la extracción minera de la materia prima fundamental, que es la arcilla del depósito Cayo Guam y serán transportadas en camiones hacia en un patio de materia prima (interior o exterior) en forma de pila, luego se desmenuza mediante un triturador de cuchillas y luego se alimentará al horno de tambor rotatorio, en un esquema similar a la Planta Piloto de la Universidad Central de las Villas (Figura 1.3).

La arcilla calcinada, a una temperatura entre 800 y 850 °C en la zona de calcinación, con un tiempo de retención de alrededor de 40 minutos, será sometido a enfriamiento.

El material calcinado frío se envía a las tolvas distribuidoras de los materiales a mezclar para producir la adición mineral LC² (una tolva para arcilla calcinada, una para caliza, una para yeso y otra como reserva).

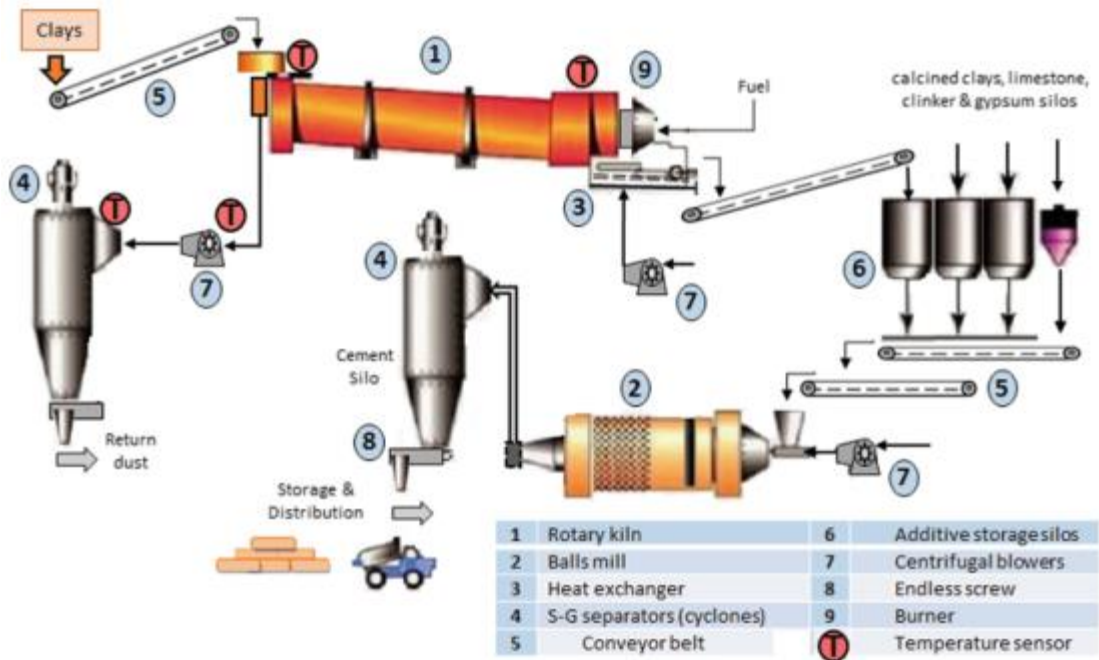


Figura 1.3. Esquema de la planta piloto de la Universidad Central de las Villas. Modificado a partir de Esperanza et al. (Esperanza et al., 2020)

Este material calcinado se somete a un proceso de molienda para garantizar una finura del 90 % por debajo de la clase 0,045 mm. Esta operación puede realizarse de forma conjunta de la mezcla de las materias primas: arcilla calcinada (63%), caliza (30%), yeso (7%). También se puede realizar una molienda separada de todos los componentes y luego realizar la mezcla según las proporciones mencionadas. Esta operación constituye un elemento clave para la alcanzar una producción con calidad.

1.4. Fundamentos del proceso de molienda

La molienda es una operación unitaria que reduce el volumen de las partículas de una muestra sólida. La reducción de la partícula se lleva a cabo dividiendo o fraccionando la muestra por medios mecánicos hasta el tamaño deseado. En el proceso de molienda la partícula llega a romperse ya que la acción del cuerpo molidor supera la fuerza de cohesión interna de la

partícula. Además, es una operación mediante la cual se llega a liberar el componente útil del estéril.

1.4.1. Característica del proceso de molienda

Para reducir el tamaño de las partículas con un elevado control se utilizan los molinos de bolas, manejándose tamaños intermedios y finos.

El molino de bolas lleva a cabo la mayor parte de la reducción de las partículas por impacto. Cuando éste gira sobre su propio eje, provoca que las bolas caigan en cascada desde la altura máxima del molino. Esta acción causa un golpeteo sobre el material a moler; además de un buen mezclado del material.

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 molidores. 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.

1.4.2. Cinética de molienda

La cinética de molienda se refiere a la regularidad de la variación de la composición granulométrica del material sometido al proceso de molienda, es decir, la regularidad de la reducción de la fracción de tamaño más grueso durante la molienda. 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. La velocidad de variación de la fracción de tamaño más grueso es directamente proporcional a la cantidad de esta fracción en el momento t dentro del molino.

Si se toman muestras del material desmenuzado en intervalos de tiempo específicos durante el proceso de trabajo del molino de bolas y se determina la masa de la fracción de tamaño más grueso en cada muestra, es posible representar los resultados en un gráfico que muestra curvas que indican la relación entre la masa de la fracción de tamaño más grueso y la duración del proceso 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. Por eso Andréiev 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 útiles es necesario conocer cómo se efectúa el proceso dado en el tiempo, es decir conocer su cinética. Se denomina cinética a 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.

De acuerdo con (Garrido Arias, 2018), 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:

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

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:

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

Ro- 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:

$$R(X_1 t) = R_0(X) e^{-a x t} \quad . \quad .$$

donde:

R(x1) y Ro(x) - característica granulométrica del producto molido a un tiempo W e inicial respectivamente,

x - tamaño del grano,

a - constante de Rittinger.

Lo interesante en la ecuación de cinética de Zagustin radica en que para W = 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 coincidencia 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:

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

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 la curva depende de las propiedades del material que se desmenuza y de las condiciones del desmenuzamiento. Por lo que se recomienda la investigación de las curvas como parte del estudio la cinética de la molienda (Andreiev et al., 1980).

1.5. El problema de la molienda de las arcillas calcinadas

En la actualidad los equipos para la molienda de arcillas calcinadas son los mismos que están diseñados para la industria cementera. 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). Para la producción de LC3, la molienda puede utilizarse para obtener una mezcla uniforme con clínker, piedra caliza y yeso (Scrivener et al., 2018) u también puede producirse mediante la mezcla de componentes después de la molienda por separado (Hanein et al., 2022).

Dado que uno de los principales objetivos de utilizar arcilla calcinada como un material cementicio suplementario es reducir la huella de carbono en la producción de cemento, es vital no ignorar las demás contribuciones basadas en el proceso a las emisiones. La conminución representan una parte significativa de la demanda eléctrica en la producción de cemento (Schneider, 2015). Un beneficio auxiliar potencial de los cementos combinados con arcilla

calcinada es una menor demanda de electricidad para la molienda debido a la mayor molibilidad de la arcilla calcinada en comparación con el clínker (CSI/ECRA, 2009), pero en la práctica esto plantea varios problemas debido a las configuraciones del circuito de molienda (Hanein et al., 2022).

En la mayoría de los estudios de investigación que involucran cementos combinados, los diferentes componentes se muelen por separado, es decir, en una configuración de molienda en circuito abierto. 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 and Alujas, 2020) o el uso de agentes de molienda (Vargas et al., 2020).

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 molienda 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 Weerdt, 2007).

Los aditivos de molienda (GA, por sus siglas en inglés) 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 and Issa, 2014), y reducir el recubrimiento en los medios de molienda, aumentando así la finura para un consumo de energía específico dado del molino de molienda (Sohoni et al., 1991; Katsioti et al., 2009; Assaad and 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 cual 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). Los GA basados en alcanosaminas también pueden promover la hidratación de las fases de aluminato del clínker (C_3A y ferrita) en sistemas del tipo LC3, lo cual conduce a una precipitación mejorada de carboaluminatos (Zunino and Scrivener, 2021a). Se ha demostrado que los carboaluminatos contribuyen al desarrollo de resistencia del LC3 (Zunino and Scrivener, 2021b).

A pesar de los ingentes esfuerzos, no se reporta estudios relacionados con la cinética de molienda de estos sistemas, lo cual es un elemento muy importante para delimitar los problemas que se crean en el proceso, además de racionalizar los consumos energéticos de este.

Conclusiones del capítulo 1

- Los resultados de las investigaciones realizadas aseguran un alto potencial de utilización de las arcillas de la región de Cayo Guam para su uso como material cementicio suplementario.
- En los trabajos investigativos desarrollados con arcillas calcinadas provenientes del depósito Cayo Guam no ha sido realizado el estudio de la cinética de molienda para adecuar las condiciones del proceso de desmenuzamiento para su utilización como material cementicio suplementario.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el capítulo se describe y localizan los materiales de estudios, así como los métodos de caracterización y procedimientos para la determinación de la cinética de molienda y los modelos de distribución granulométrica.

2.1. Selección de la materia prima

Las experiencias previas acerca de la producción a diferentes escalas de la familia de cementos ternarios conocidos a escala global como LC³, ha permitido ampliar el desarrollo de estudios de introducción y generalización de esta tecnología donde existan potencialidades en el país. Sobre la base de las investigaciones realizadas en Moa (Almenares Reyes et al., 2016, 2020; Poll-Legrá et al., 2016; Almenares, 2017), se tiene previsto el montaje de una planta para la producción de cemento mezclado de tipo LC³, LC² u otro aglomerante mezclado y/o como adición mineral activa en la producción de hormigón (Fernández Pérez, 2019), por esta razón fue seleccionada el área del sector Cayo Guam, en Moa.

2.2. Descripción y localización de los depósitos arcillosos

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 más de 15 m (Almenares, 2017) (Figura 2.1).

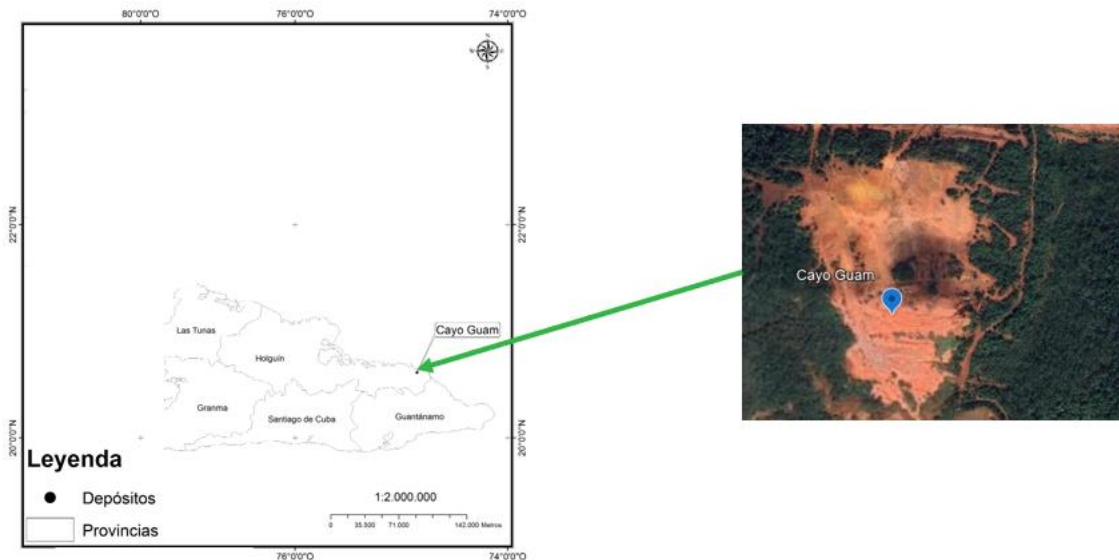


Figura 2.1. Mapa con la localización del depósito arcilloso objeto de estudio. Modificado a partir de (Almenares, 2017)

2.3. Caracterización de los materiales arcillosos

La génesis del depósito está determinada por la alteración de los feldespatos producto de la meteorización de los gabroides (Njila et al., 2010a; Njila and Díaz-Martínez, 2016), por lo que se considera que es un depósito de tipo genético residual. Las características químicas y mineralógicas del depósito se presentan en la Tabla 2.1 y 2.2, según (Almenares, 2017).

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).

Tabla 2.1. Composición química de las muestras compósitos

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	Otros	PPI
39,55	31,58	12,68	0,05	0,53	0,13	0,14	0,17	0,52	0,04	0,14	0,24	14,37

Tabla 2.2. Composición mineralógica de las muestras compósito

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.	gibbsita, hematita, goethite, cuarzo	caolinita, halloysita nacrita, dickita	Presencia de fases 2:1. Probablemente del grupo de las esmectitas.

2.4. Toma y preparación de las muestras

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 2.2). 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 2.3). 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.



Figura 2.2. Pozos de perforación en la etapa de exploración geológica

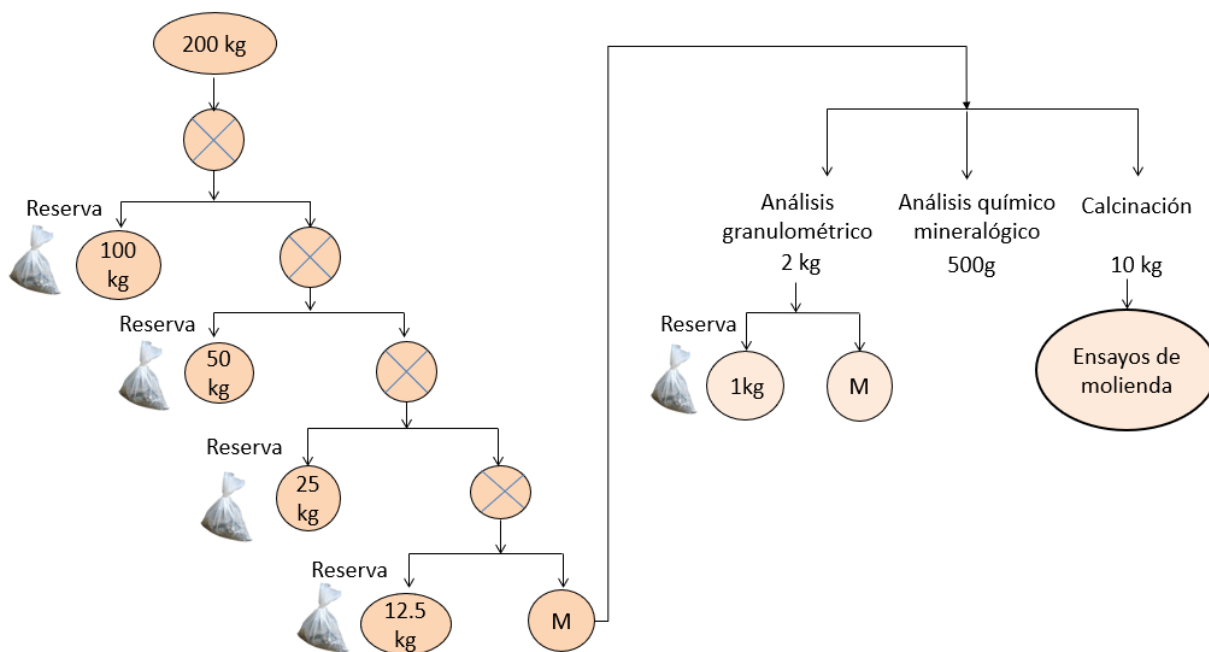


Figura 2.3. Esquema de preparación y reducción de la muestra

2.5. Descripción de los análisis realizados

2.5.1. Análisis granulométrico

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. La masa mínima de la muestra necesaria para los ensayos de granulometría se determinó de acuerdo con (Mitrofánov, 1982).

El juego de tamices fue seleccionado mediante la serie de Taylor $\sqrt{2}$. 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 fueron secadas y pesadas en una balanza digital.

2.5.2. Modelos de distribución granulométrica

El modelo de Gaudin-Schumann, describe la posibilidad, p , del proceso de partícula esférica a través de una abertura de un tamiz en un intento, sirve como base para la mayoría de los modelos probabilísticos. Es útil a menudo, representar las distribuciones de tamaño por medio de una función matemática, con el fin de dibujar una curva uniforme racional a través de los puntos experimentales o para encapsular la distribución de tamaño en un menor número de parámetros ajustados, los que pueden utilizarse en otros cálculos como modelado y simulación. Dos funciones de distribución de tamaño usadas comúnmente son las ecuaciones Gaudin-Schumann (Schumann Jr, 1940) y Rosin-Rammler (Rosin and Rammler, 1933).

Gaudin-Schumann

$$W_p = 100 \left(\frac{x}{k} \right)^m \dots\dots\dots (2.1)$$

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.

$$\ln \left(\frac{W_p}{100} \right)^m = m \ln x - m \ln k \dots \dots \dots (2.2)$$

Rosin-Rammler

$$W_r = 100 \exp \left[- \left(\frac{x}{k} \right)^b \right] \quad \% \dots \dots \dots (2.3)$$

Donde

W_r = % en peso que pasa

x = tamaño

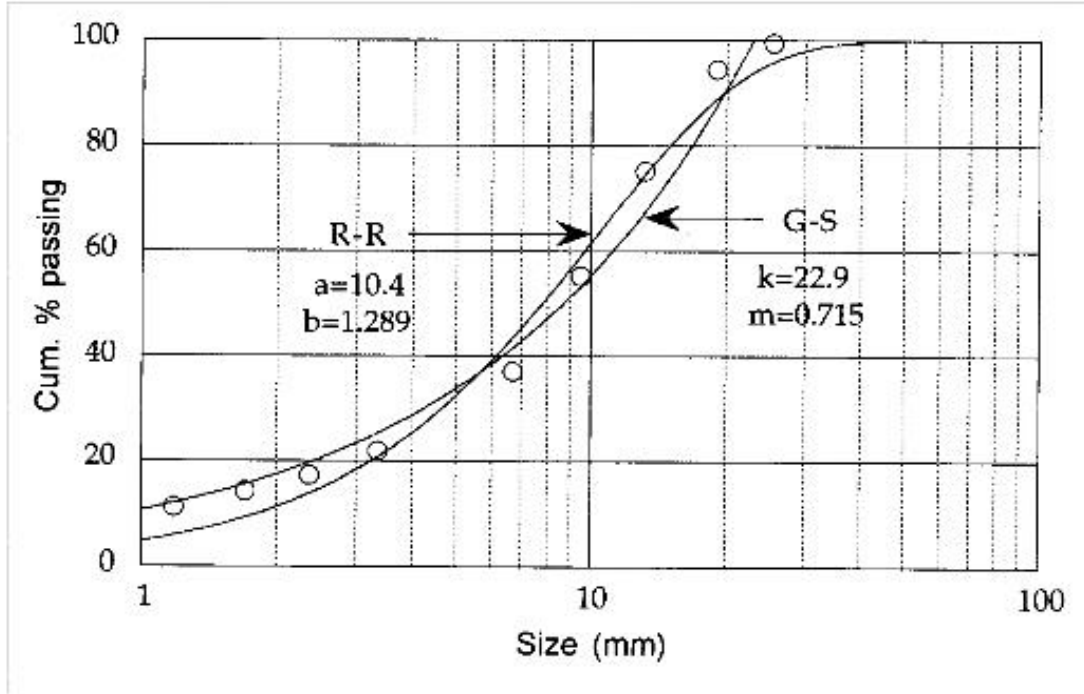
a = tamaño al cual hay un $(100/e) = 36.8\%$ de partícula retenidas

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

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

$$\ln \left(\frac{100}{W_r} \right)^m = b \ln x - b \ln a \dots \dots \dots (2.4)$$

La función 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.



Distribución de tamaño de un producto triturado, R-R; distribución Rosin-Rammler. G-S: distribución Gaudin- Schuhmann

2.5.2. Análisis químico y mineralógico

La composición química de la arcilla natural se determinó mediante fluorescencia de rayos X con un espectrómetro OLYMPUS Terra 476 en el laboratorio químico de la UNAM. El carbonato de calcio se estimó mediante análisis estequiométrico asumiendo que el contenido de CaO está asociado solo a la calcita.

La composición mineralógica se analizó mediante difracción de rayos X. Las muestras se homogeneizaron con un mortero de ágata y se midieron con un portamuestras de aluminio. Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN con filtro de Ni, tubo de cobre y detector PIXcel3D. Se realizó un escaneo en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° con un paso de 0.003° y un tiempo de integración de 40s por paso. La identificación y semicuantificación se realizó utilizando HighScore Plus 3.0.2 (2011) con las bases de datos COD (2014).

2.6. Determinación de la cinética la molienda

2.6.1. Determinación de la carga de bolas y masa de material

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 (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. 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 (1975).

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

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:

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

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

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

$$V_{mol} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot L}{4}, cm^3$$

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

L: longitud del molino, (24 cm)

Al sustituir en la expresión 2.3 se obtendrá:

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

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

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:

$$Mc.b = \gamma \cdot \theta \cdot V$$

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 $V = 7163,9 cm^3$ y $\theta = 0,45$ se obtiene $Mc.b = 14 kg$

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

Tabla 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:

$$V_{eb} = V_{cb} - V_{tb}$$

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

V_{mb} : volumen total de la masa de bolas kg / m^3

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 anterior 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 0.756 g/cm^3 , se obtiene que la masa de material a alimentar al molino de bolas es de 500 g. Para el estudio cinético de la molienda del material en estudio se toman muestras de 500 g de dicho material, las cuales son alimentadas al molino de bolas para ser desmenuzadas a diferentes tiempos.

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).

2.6.2. Modelo cinético acumulativo

El proceso de molienda en molinos de bolas es definido por la ecuación siguiente (Giralt Ortega and Téllez Rodríguez, 2006):

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

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 , es el parámetro cinético, min^{-1}

Los valores de k se obtienen por medio de la regresión lineal a partir de la expresión 2.7, resultado de la linealización de la expresión:

$$\text{Ln}(W(x,0)) - \text{Ln}(W(x,t)) = k \cdot t$$

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

$$k = C \cdot x^n$$

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:

$$\ln k = \ln C + n \cdot \ln x$$

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:

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

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 – Castro y Akasani y Sonmez.

Conclusiones del capítulo 2

- La caracterización se basa en técnicas y métodos adecuados para garantizar la confiabilidad de los resultados.
- A través de la metodología descrita es posible realizar el estudio cinético de la molienda de las arcillas calcinadas en molinos de bolas, así como obtener un modelo matemático de representación de la distribución granulométrica producto de la molienda.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El presente capítulo muestra los resultados de la composición química, mineralógica y granulométrica de la arcilla natural y calcinada. También se presenta la estimación del modelo cinético acumulativo y los modelos de representación de la distribución granulométrica.

3.1. Resultados de la caracterización química y mineralógica

La composición química de las muestras de arcilla natural y la muestra de arcilla calcinada se presentan en la Tabla 3.1. Se identifica como elementos mayoritarios el SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales son los de mayor importancia cuando se utiliza como fuente de material cementicio suplementario porque favorecen la activación y tributan a la reactividad puzolánica. La suma de estos compuestos es superior a 70 %, por lo que cumple con las recomendaciones de composición química de la norma cubana NC TS 528 (NC/CTN22, 2013) para materiales de clase N puzolanas naturales calcinadas y sin calcinar.

Tabla 3.1. Composición química

Muestras	Fe_2O_3	MnO_2	Cr_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	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

Las principales fases minerales identificadas por DRX (Figura 3.1) en la arcilla natural son la caolinita como principal mineral arcilloso y la hematita, goethita y el cuarzo como minerales asociados, lo que está en correspondencia con la composición química.

En la Tabla 3.2 se muestra una lista de picos de las fases presentes en la muestra. En este caso también se presentan los valores de “d”, a partir de los cuales se pueden identificar también las posibles fases minerales. Por su parte, la composición mineralógica del material calcinado se presenta en la Figura 3.2, donde se identifica la hematita como fase principal y valores discretos de cuarzo.

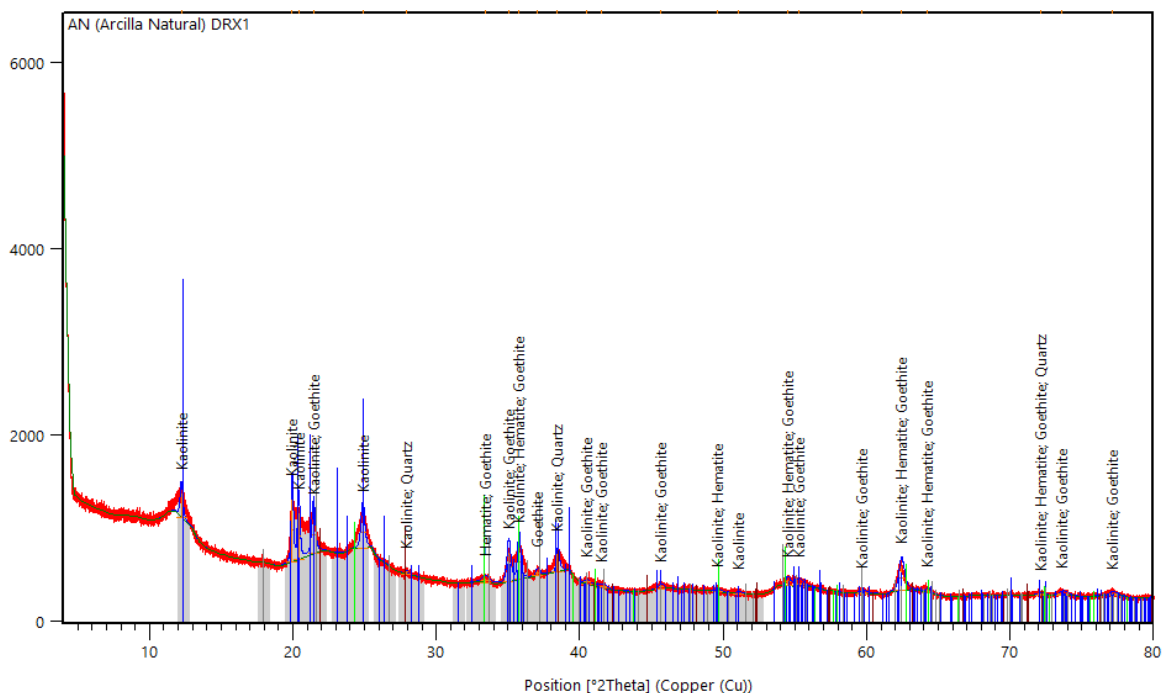


Figura 3.1. Difractograma del material arcilloso natural

Tabla 3.2. Lista de picos identificados del material natural

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
12.2275	271.86	0.2204	7.23869	39.63
19.9482	686.08	0.1574	4.45106	100.00
20.3966	516.03	0.1889	4.35422	75.21
21.4270	397.21	0.2834	4.14710	57.90
24.8617	359.52	0.2834	3.58141	52.40
27.9045	33.01	0.1889	3.19741	4.81
33.3947	50.78	0.6298	2.68323	7.40
35.0279	329.91	0.2834	2.56178	48.09
35.7482	382.18	0.2204	2.51180	55.71
37.0557	60.30	0.2834	2.42612	8.79
38.4541	196.96	0.2204	2.34105	28.71
40.4701	32.83	0.5038	2.22897	4.79
41.5521	28.48	0.7557	2.17339	4.15
45.6187	39.25	0.3779	1.98866	5.72
49.5979	20.55	0.4408	1.83803	3.00
51.0649	16.71	0.5038	1.78863	2.44
54.4684	72.31	0.3149	1.68463	10.54
55.2581	60.76	0.6298	1.66241	8.86
59.6831	21.90	0.6298	1.54930	3.19
62.4044	277.02	0.3779	1.48812	40.38
64.2028	40.91	0.3149	1.45071	5.96
72.1435	15.80	0.5038	1.30934	2.30
73.6398	39.71	0.6298	1.28639	5.79
77.0940	32.59	0.6298	1.23715	4.75

Tabla 3.3. Lista de patrones de difracción identificados en el material natural

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
96-900-9231	31	Kaolinite	0.000	0.404	Al ₂ O ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₂
96-901-4881	13	Hematite	0.000	0.147	Fe ₂ O ₃
96-900-3080	11	Goethite	0.000	0.186	Fe ₃ O ₄ (OH)
96-901-1496	3	Quartz	0.000	0.081	SiO ₂

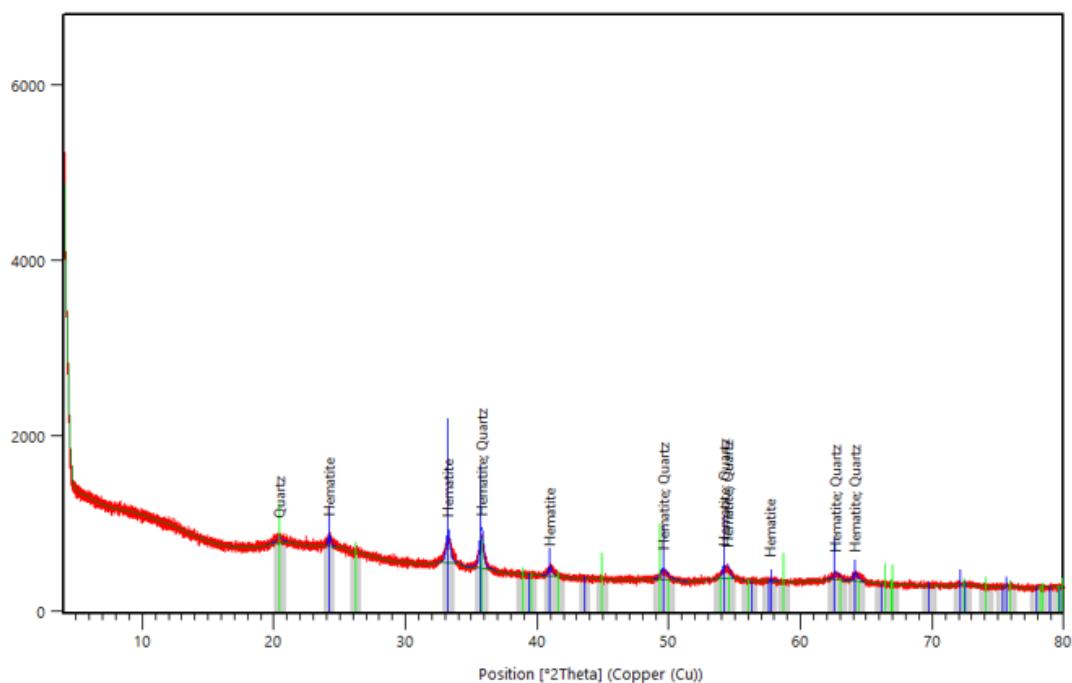


Figura 3.2. Difractograma del material arcilloso calcinado

Tabla 3.4. Lista de picos identificados del material calcinado

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
20.3782	43.65	0.5668	4.35811	12.83
24.1971	94.40	0.2519	3.67824	27.73
33.2144	264.93	0.3149	2.69739	77.84
35.7425	340.35	0.3149	2.51218	100.00
40.9363	83.50	0.3149	2.20465	24.53
49.5728	86.52	0.5668	1.83891	25.42
54.1490	109.29	0.2519	1.69381	32.11
54.4566	108.67	0.2519	1.68497	31.93
57.7293	17.90	0.5038	1.59700	5.26
62.6699	65.67	0.5038	1.48246	19.29
64.1316	75.57	0.3779	1.45215	22.20

Tabla 3.5. Lista de patrones de difracción identificados en el material calcinado

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [$^{\circ}2\theta$.]	Scale Factor	Chemical Formula
96-901-5066	60	Hematite	0.000	0.246	Fe ₂ O ₃
96-900-8094	1	Quartz	0.000	0.330	SiO ₂

3.2. Resultados de la caracterización granulométrica

3.2.1. Resultados de la caracterización granulométrica de material natural y calcinado

En la Figura 3.3 se presenta las características de tamaño de la arcilla natural y la arcilla calcinada (Anexo 1 y 2). Como se puede observar al calcinar la arcilla a 850 °C, se produce un engrosamiento del tamaño de partículas, fenómeno reportado con anterioridad este tipo de material (Adrián Alujas, 2010). En la figura se observa claramente el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de partículas. Este aumento de tamaño puede ser atribuido a fenómenos de aglomeración, mientras que entre 800 y 850 °C la sinterización parece ser el fenómeno dominante. En la arcilla cruda se observa un porcentaje de material cernido por el tamiz 44 μm de aproximadamente el 80 % mientras que para la arcilla calcinada, el material cernido es solo del 25 %.

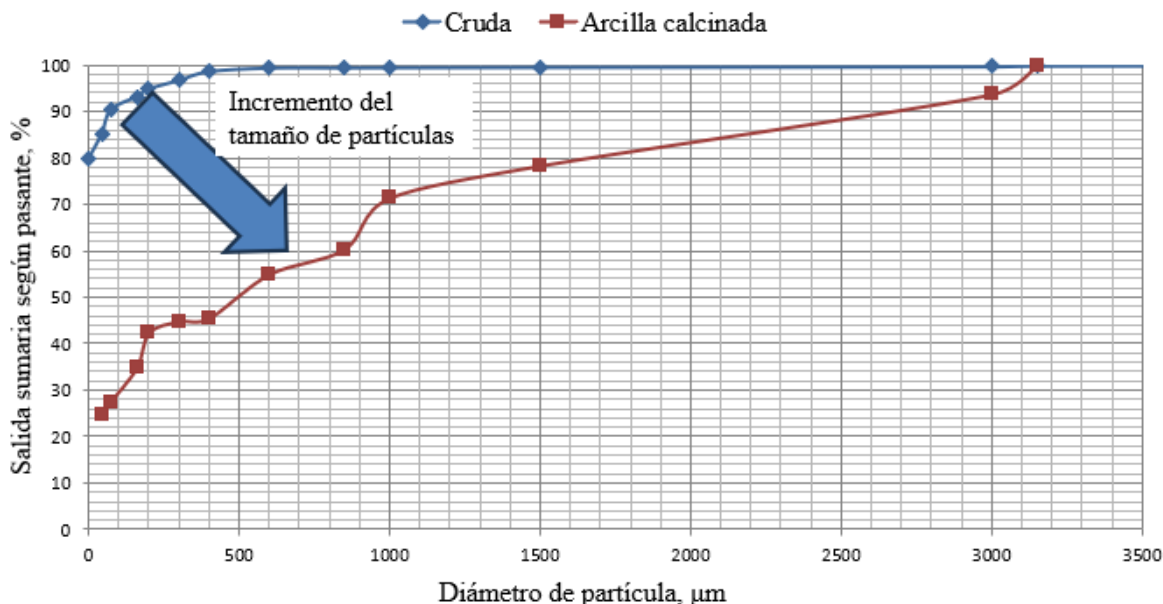


Figura 3.3. Característica de tamaño de la arcilla natural y calcinada

3.3. Resultados de la cinética de la molienda

La Figura 3.4 presenta los resultados de la caracterización granulométrica del material calcinado sometido a la molienda para los tiempos 0, 0.5, 1, 3 y 5 minutos se muestran en la Figura 3.4. En este gráfico se observa que para un tiempo de molienda de 0.5 minutos el material cernido se incrementa en 12 % en el tamiz 44 μm de forma similar al contenido de material que pasa por el tamiz 74 μm y a los 5 minutos se incrementa en 60 y 64 %, en el tamiz 44 y 74 μm , respectivamente.

Con un 90 % pasado por el tamiz 74 μm a los 5 minutos, se que la molienda consigue una adecuada reducción de tamaño con respecto a las características granulométricas del material alimentado al proceso. A medida que aumenta el tiempo se observa una disminución de la cantidad de material retenido en dichos tamices.

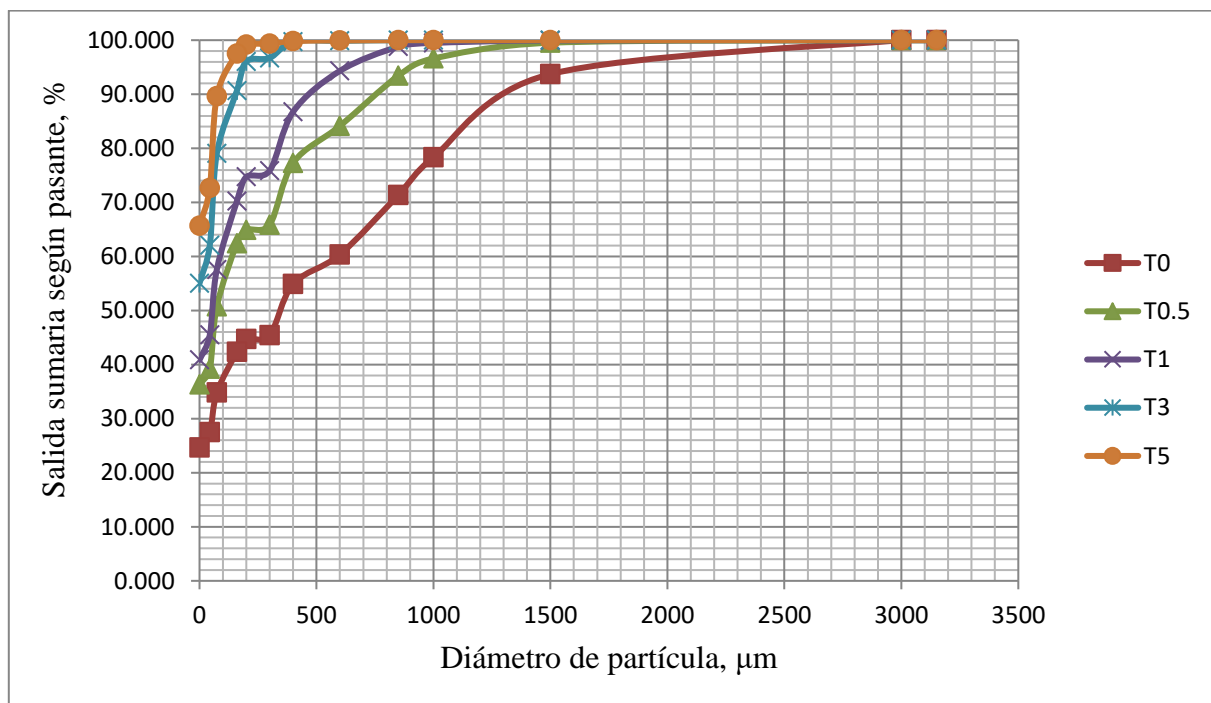


Figura 3.4. Características de tamaño del material para los distintos tiempos de molienda

3.4. Resultados de los modelos de Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras

En la Figura 3.5 y se muestran los resultados de los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S) para la molienda de la muestra con un $t=0$

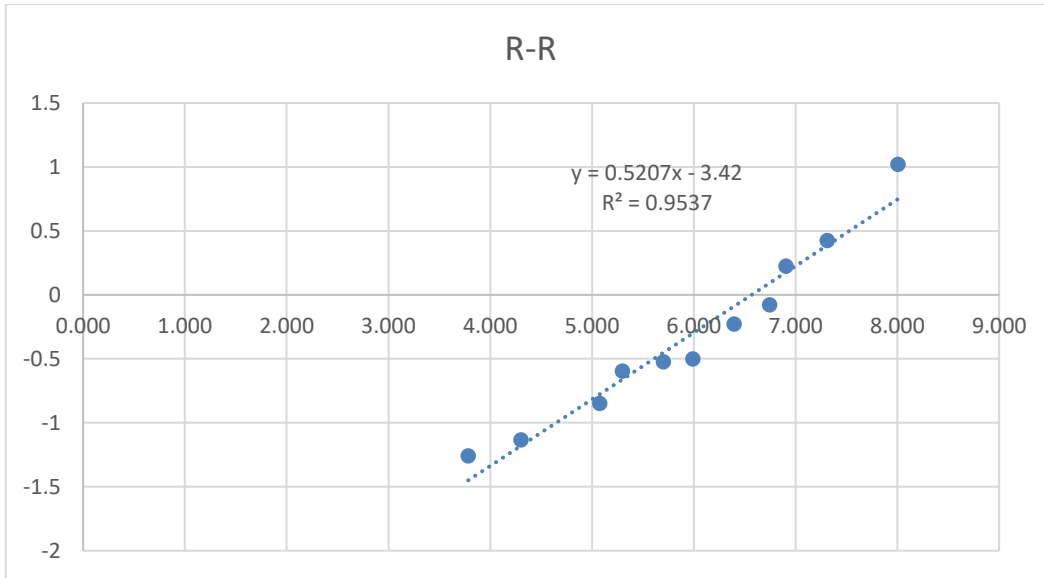


Figura 3.5. Modelo R-R para la arcilla calcinada para t=0.

Tabla 3.6. Datos necesarios para establecer el modelo R-R para t=0

Varianza Residual	25,81777021	
Error Residual	5,081118992	
n	0,5207	pendiente
ln(-ln(1-63.2/100))	-0,0003277	Y
Intercepto	-3,42	
Y- Intercepto	3,41967229	
a	711,55	

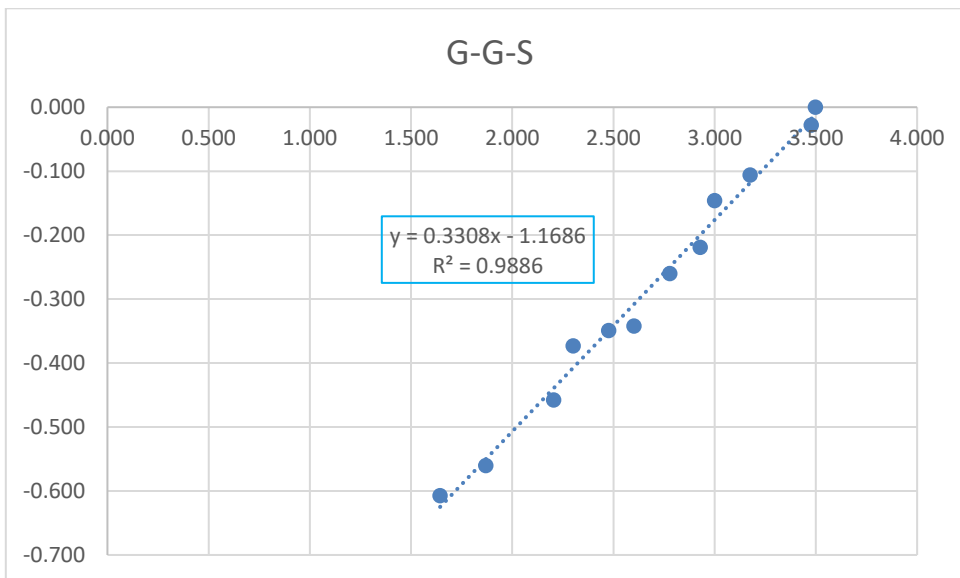


Figura 3.6. Modelo G-G-S para la arcilla calcinada para t=0

Tabla 3.7. Datos necesarios para establecer el modelo Modelo G-G-S para t=0

Varianza Residual	8,282953837
Error Residual	2,878012133
k	3150,000
m	0,3308

La distribución de las partículas para el tiempo inicial (t=0) obedece a la ecuación G-G-S con un error de residual de 2,88 y una varianza residual de 8,28, obteniéndose el modelo:

$$\%P(x) = 100 \times \left(\frac{x}{3150} \right)^{0,3308}$$

En la Figura 3.7 y 3.8 se muestran los resultados de los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S) para la molienda de la muestra con un t=0.5

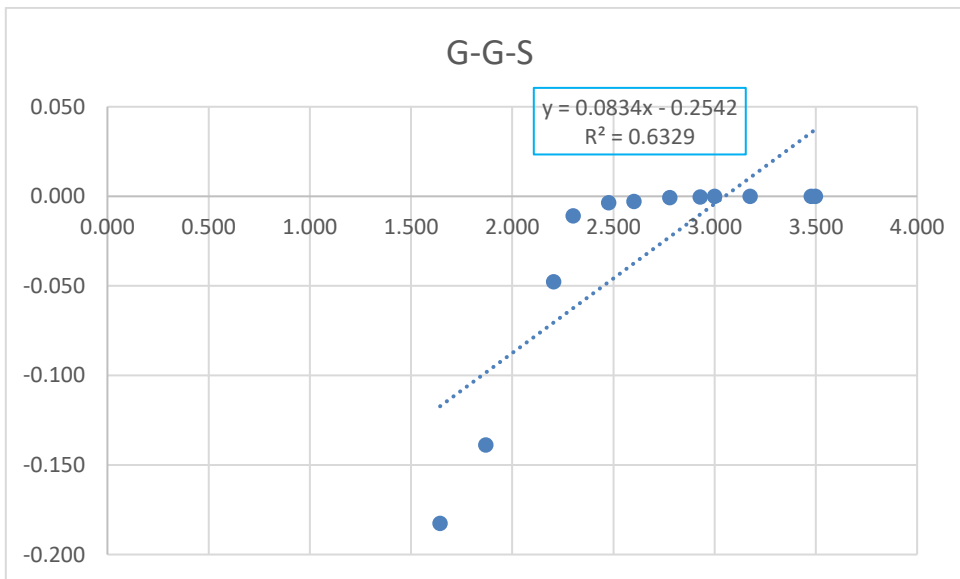


Figura 3.7. Modelo G-G-S para la arcilla calcinada para t=0.5

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el Modelo G-G-S para t=0.5

Varianza Residual	115,7136708
Error Residual	10,7570289
k	3150,000
m	0,0834

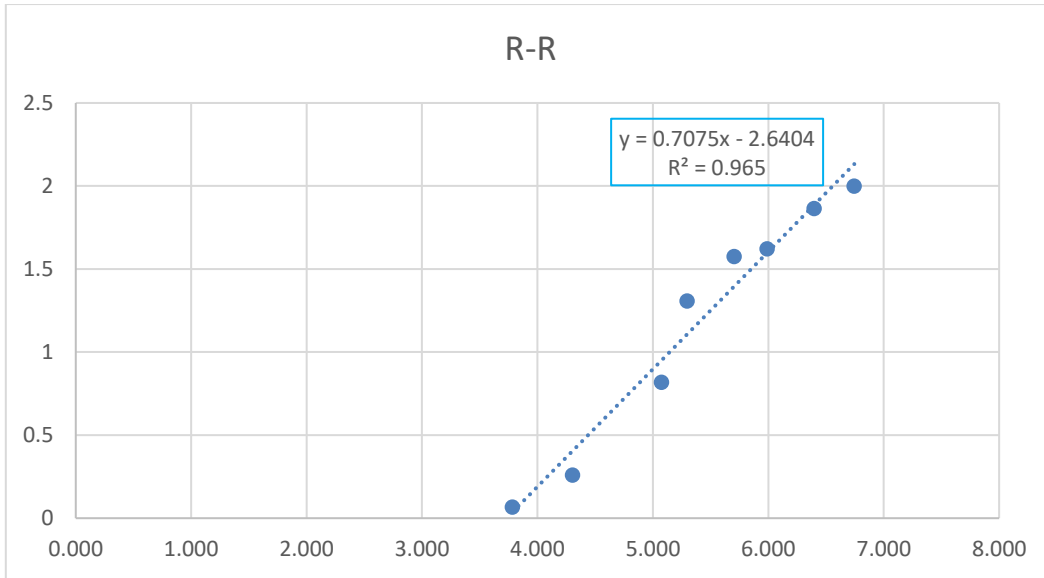


Figura 3.8. Modelo R-R para la arcilla calcinada para t=0.5

Tabla 3.9. Datos necesarios para establecer el modelo R-R para t=0.5

Varianza Residual		3,407034467
Error Residual		1,845815394
n	0,7075	pendiente
ln(-ln(1-63.2/100))	-0,00032771	Y
Intercepto	-2,6404	
Y- Intercepto	2,64007229	
a	41,74	

La distribución de las partículas para el t=0.5 obedece a la ecuación R-R con un error de residual de 1,85 y una varianza residual de 3,4 , obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{41.74}\right)^{0.7075}} \right)$$

En la Figura 3.9 y 3.10 y se muestran los resultados de los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S) para la molienda de la muestra con un t=1

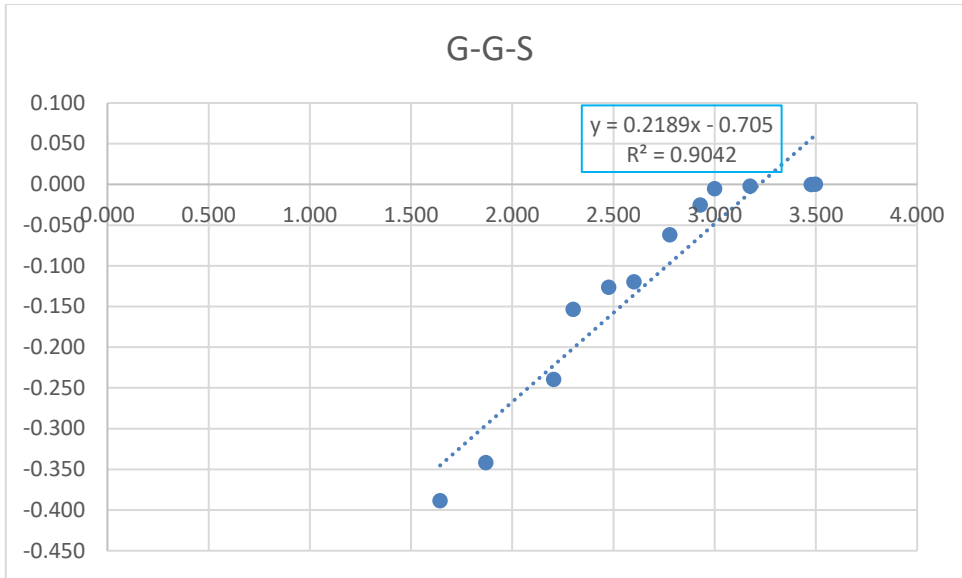


Figura 3.9. Modelo G-G-S para la arcilla calcinada para t=1.0

Tabla 3.10. Datos necesarios para establecer el modelo G-G-S para t=1.0

Varianza Residual	163,9032549
Error Residual	12,80247066
k	3150,000
m	0,2189

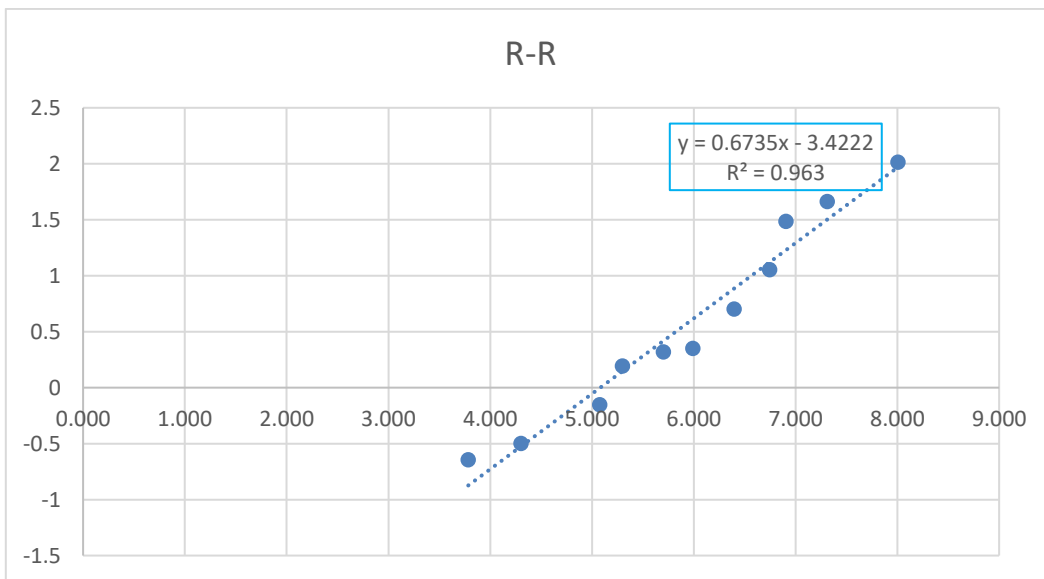


Figura 3.10. Modelo R-R para la arcilla calcinada para t=1.0

Tabla 3.11. Datos necesarios para establecer el modelo R-R para t=1.0

Varianza Residual	15,47233123	
Error Residual	3,93348843	
n	0,6735	pendiente
ln(-ln(1-63.2/100))	-0,00032771	Y
Intercepto	-3,4222	
Y- Intercepto	3,42187229	
a	160,89	

La distribución de las partículas para el t=1 obedece a la ecuación R-R con un error de residual de 3,93 y una varianza residual de 15,47 , obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{160.89}\right)^{0.6735}} \right)$$

En la Figura 3.11 y 3.12 se muestran los resultados de los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S) para la molienda de la muestra con un t=3.

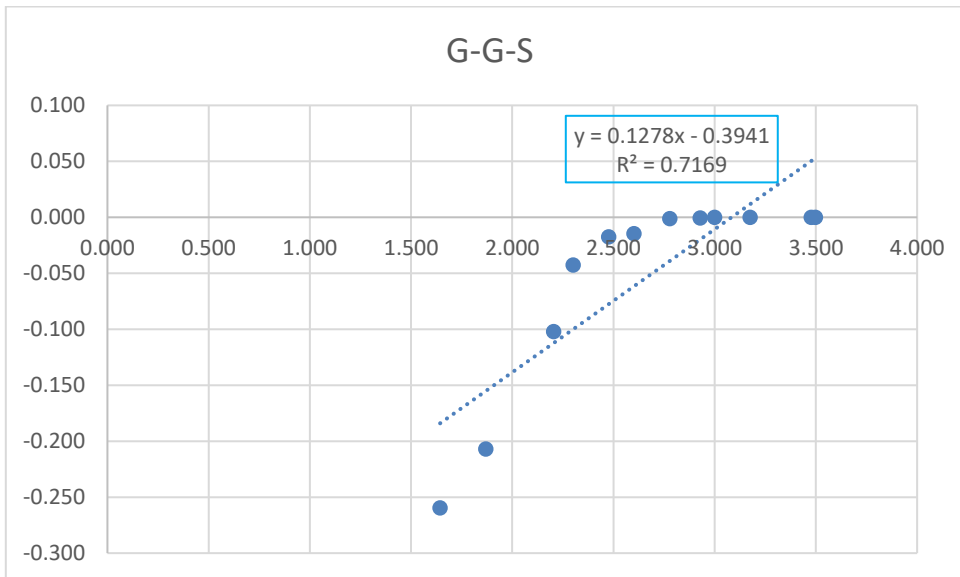


Figura 3.11. Modelo G-G-S para la arcilla calcinada para t=3.0

Tabla 3.12. Datos necesarios para establecer el modelo G-G-S para t=3.0

Varianza Residual	189,6017986
Error Residual	13,76959689
k	3150,000
m	0,1278

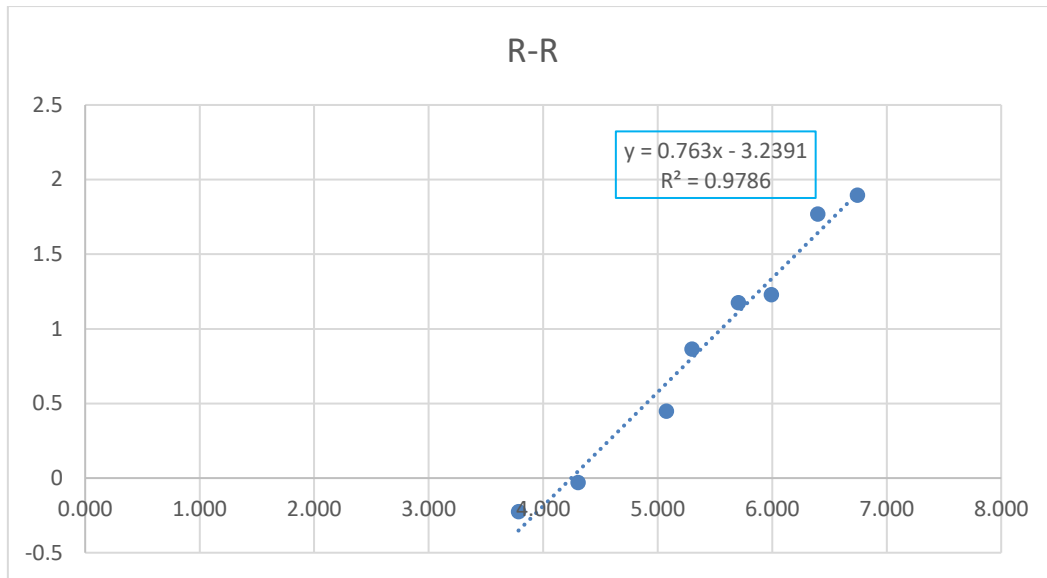


Figura 3.12. Modelo R-R para la arcilla calcinada para t=3.0

Tabla 3.13. Datos necesarios para establecer el modelo R-R para t=3.0

Varianza Residual	5,400701713	
Error Residual	2,323940987	
n	0,7631	pendiente
ln(-ln(1-63.2/100))	-0,00032771	Y
Intercepto	-3,2391	
Y- Intercepto	3,23877229	
a	69,70	

La distribución de las partículas para el t=3 obedece a la ecuación R-R con un error de residual de 2,32 y una varianza residual de 5,4 , obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{69.70}\right)^{0.7631}} \right)$$

En la Figura 3.13 y 3.14 se muestran los resultados de los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S) para la molienda de la muestra con un t=5

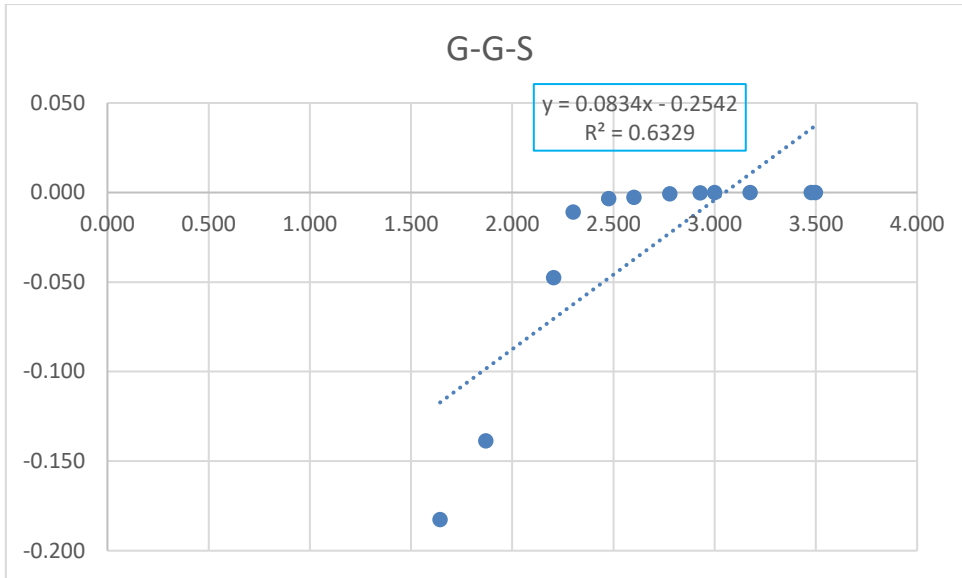


Figura 3.13. Modelo G-G-S para la arcilla calcinada para t=5.0

Tabla 3.14. Datos necesarios para establecer el modelo G-G-S para t=5.0

Varianza Residual	115,7136708
Error Residual	10,7570289
k	3150,000
m	0,0834

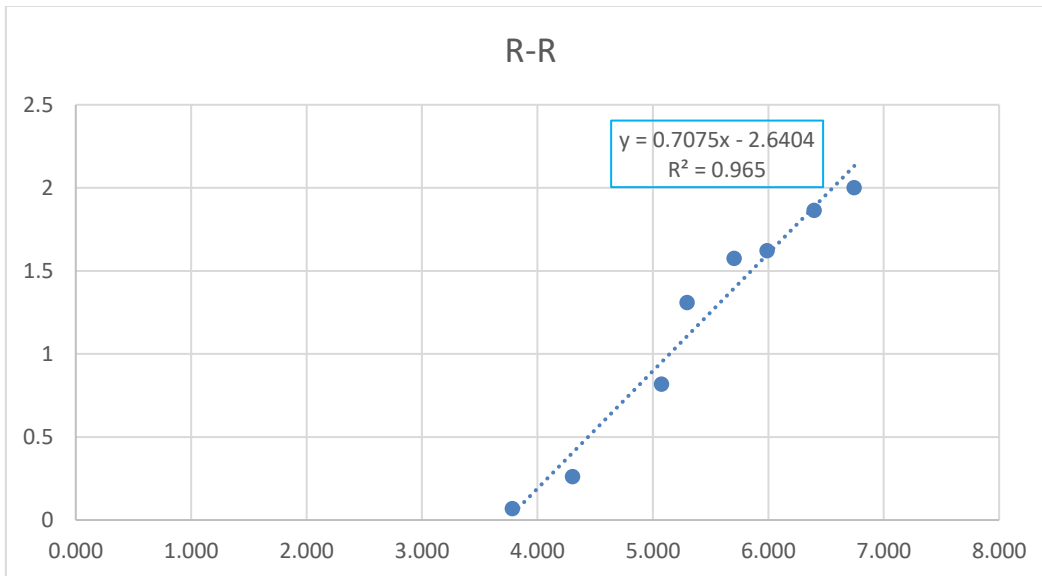


Figura 3.14. Modelo R-R para la arcilla calcinada para t=5.0

Tabla 3.15. Datos necesarios para establecer el modelo R-R para t=5.0

Varianza Residual	3,407034467	
Error Residual	1,845815394	
n	0,7075	pendiente
ln(-ln(1-63.2/100))	-0,00032771	Y
Intercepto	-2,6404	
Y- Intercepto	2,64007229	
a	41,74	

La distribución de las partículas para el t=5 obedece a la ecuación R-R con un error de residual de 1.85 y una varianza residual de 3,4, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{41.74}\right)^{0.7075}} \right)$$

3.4. Obtención del modelo cinético acumulativo

De los análisis realizados a t= 0, 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 minutos, luego de obtener la caracterización granulométrica para cada producto en cada caso, se obtiene la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Datos de la composición granulométrica para los diferentes tiempos de molienda

Tamaño micras	T0	T0.5	T1	T3	T5
	0	0,5	1	3	5
0,044	75,312	63,685	59,147	44,969	34,323
	1	0,84561557	0,78535957	0,59710272	0,4557441
0,074	72,5	60,79	54,5	37,91	27,33
	1	0,83848276	0,75172414	0,52289655	0,37696552
0,16	65,17	49,235	42,423	20,93	10,37
	1	0,75548565	0,65095903	0,32116004	0,1591223
0,2	57,655	37,564	29,753	9,333	2,475
	1	0,65153066	0,51605238	0,16187668	0,04292776
0,3	55,281	35,086	25,292	3,936	0,798
	1	0,63468461	0,45751705	0,07119987	0,01443534

A partir de la Tabla 3.16, se pueden realizar los cálculos de $\ln (W(x,t)) - \ln (W(x,0))$ recogidos en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resultados obtenidos para $\ln k$ y $\ln x$

k	x (micrómetros)	$\ln k$	$\ln x$
0,1646	44	-1,80423699	3,78418963
0,2042	74	-1,58865537	4,30406509
0,3735	160	-0,98483727	5,07517382
0,6264	200	-0,46776613	5,29831737
0,8547	300	-0,15700475	5,70378247

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.17, es posible determinar los valores de C y n mediante la regresión lineal.

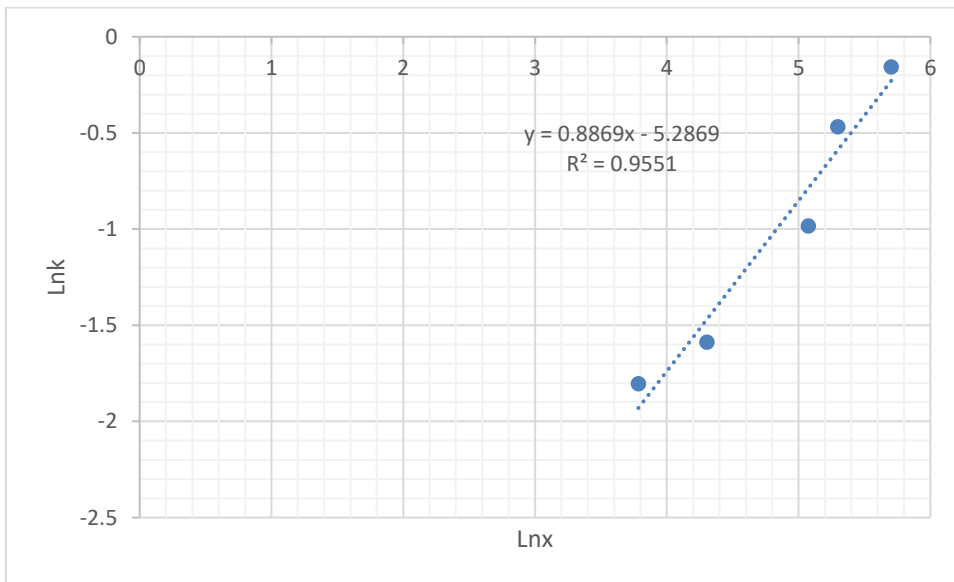


Figura 3.15. Análisis de región analizado

El valor de n, es la pendiente de la ecuación de la recta mostrada en la Figura 3.15, y teniendo en cuenta que $\ln(K) = \ln(C) + n\ln(x)$, se obtiene el valor de C. Finalmente los valores de los parámetros C y n del modelo son:

$$n=0,8869$$

$$C=0,0050574$$

El modelo cinético acumulativo queda definido por la expresión:

$$W(x, t) = W(x, 0) \cdot e^{-0.00506 \cdot x^{0.8869} \cdot t}$$

Conclusiones del capítulo 3

- La característica químicas y mineralógicas de las arcillas muestran un material adecuado para ser empleados como puzolanas en la producción de cemento.
- Se observa un incremento del tamaño de partículas cuando la arcilla natural se calcina.
- La granulométrica de la muestra inicial ($t=0$) obedece al modelo de distribución de tamaño de partículas G-G-S, la distribución de las partículas para el $t=0.5$ obedece a la ecuación R-R, la distribución de las partículas para el $t=1$ obedece a la ecuación R-R, la distribución de las partículas para el $t=3$ obedece a la ecuación R-R y la distribución de las partículas para el $t=5$ obedece a la ecuación R-R.
- Basado en los resultados de la caracterización granulométrica de la arcilla calcinada molida a los diferentes tiempos se determinó el modelo cinético acumulativo.

CONCLUSIONES

En el trabajo se determinaron las regularidades de la cinética del proceso de molienda de arcillas calcinadas procedentes del depósito Cayo Guam para su utilización como material cementicio suplementario, de lo cual se especifica lo siguiente:

- El material arcilloso natural y calcinado presenta relativamente elevados valores el SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales son los de mayor importancia cuando se utiliza como fuente de material cementicio. La arcilla natural está compuesta mayoritariamente por caolinita como mineral arcilloso y hematita, goetita y cuarzo como minerales asociados. En la arcilla calcinada solo se identifica hematita con indicios de presencia de cuarzo, lo que indica que el material fue adecuadamente calcinado.
- Cuando se calcina la arcilla a $850\text{ }^\circ\text{C}$, se produce un crecimiento del tamaño de partículas, Este aumento de tamaño puede ser atribuido a fenómenos de aglomeración y sinterización. Con el incremento del tiempo de molienda ocurre una disminución del tamaño de partículas. A los 5 minutos de molienda se obtiene un producto con un 90 % pasado por el tamiz $74\text{ }\mu\text{m}$ y 85 % por debajo del tamiz $44\text{ }\mu\text{m}$.
- El modelo cinético acumulativo estimado a partir de la molienda de las arcillas calcinadas está determinado por los parámetros $C= 0,0050574$ y $n = 0,8869$, con un coeficiente de determinación de 0,95.
- La distribución granulométrica de la muestra inicial ($t=0$) se ajusta al modelo de distribución de tamaño de partículas Gaudin-Schumann, mientras que para los tiempos de 0.5 a 5 minutos la distribución de las partículas obedece al modelo Rosin-Rammler.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda validar el modelo cinético acumulativo para otros tiempos de molienda y con ello disminuir aún más el error.
- Realizar la simulación del proceso a partir de los resultados obtenidos en el trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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., Martirena-hernández, J.F., 2016. Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta, Moa, Cuba. *Minería y Geol.* 32, 15–27.
- 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.
- Almenares Reyes, R.S., Alujas Díaz, A., Leyva Rodríguez, C.A., Poll Legrá, L., Pérez García, L.A., Betancourt Rodríguez, S., Arcial Carratalá, F., Martirena Hernández, J.F., 2020. Clay Deposits from the Northeastern of Cuba: Characterization, Evaluation, and Use as a Source of Supplementary Cementitious Materials. *RILEM Bookseries* 25, 49–56. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_6
- 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 (LC 3). octubre-diciembre 63–76.
- Alujas, A., 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponentes. Universidad Central "Marta Abreu de Las Villas.
- Alujas, Adrián, 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.
- Alvarez-Vidal, A., 2013. Activación térmica de arcillas de la región de Cayo Guam para su aprovechamiento como material puzolánico (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Andreiev, Perov, Zverievich, 1980. Trituración, desmenuzamiento y cribado de minerales. MIR, Moscú, Rusia.
- Assaad, J.J., Issa, C.A., 2014. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials.

- Cem. Concr. Res. 63, 1–11.
- Cantu, J.C., 2001. Activación mecánica de arcillas (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, España.
- Castillo, R., 2010. Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- CSI/ECRA, 2009. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead, Technology Papers. Düsseldorf, Geneva.
- Day, R.L., 1990. Pozzolans for use in low-cost housing. A state of the art report. Department of Civil Engineering. Universidad de Calgary, Ottawa, Canadá.
- De Weerd, K., 2007. Advanced cementing materials reduced CO₂ – emissions. Separate grinding versus intergrinding. State of the art. SINTEF Report No. SBF BK A07022. ISBN 978- 82-536- 0986- 7.
- Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Miner.* 38, 403–432.
- 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.
- Esperanza, G., Machado-Lopez, I., Martirena-Hernandez, J.F., 2020. Experimental Pilot Plant for Low Carbon Cements Development: The Cuban Innovative Project, in: Martirena-Hernandez, J.F., Alujas-Díaz, A., Amador-Hernandez, M. (Eds.), *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete. RILEM Bookseries 22.* Springer, Cham, Switzerland, pp. 141–147. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22034-1_16
- 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).
- Földvári, M., 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. Geological Institute of Hungary, Budapest, Hungary.
- Garrido Arias, Y., 2018. Influencia del contenido de serpentina en la cinética de la molienda de

las mezclas lateríticas.

- Giralt Ortega, R., Téllez Rodríguez, I., 2006. Determinación de los parámetros básicos de la molienda del vidrio volcánico de la zona de El Picao.
- González-Verdecia, R.A., 2015. Evaluación de materiales puzolánicos como fuente de materia prima para la producción de cemento de bajo carbono (Trabajo de diploma). Metal. y Electromecánica. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Hanein, T., Thienel, K.-C., Zunino, F., Marsh, A.T.M., Maier, M., Wang, B., Canut, M., Juenger, M.C.G., Ben Haha, M., Avet, F., Parashar, A., Al-Jaberi, L.A., Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Diaz, A., Scrivener, K.L., Bernal, S.A., Provis, J.L., Sui, T., Bishnoi, S., Martirena-Hernández, F., 2022. Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. *Mater. Struct.* 55. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01807-6>
- Hernandez, A.P., Aurelie, F., Adrian, A., Karen, S., n.d. INFLUENCE OF THE MANUFACTURING PROCESS ON THE PERFORMANCE OF LOW CLINKER , CALCINED CLAY-LIMESTONE PORTLAND CEMENT.
- Hou, P., Muzenda, T.R., Li, Q., Chen, H., Kawashima, S., Sui, T., Yong, H., Xie, N., Cheng, X., 2021. Mechanisms dominating thixotropy in limestone calcined clay cement (LC3). *Cem. Concr. Res.* 140, 106316.
- Katsioti, M., Tsakiridis, P.E., Giannatos, P., Tsibouki, Z., Marinos, J., 2009. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance. *Constr. Build. Mater.* 23, 1954–1959.
- Martin-Calle, S., 1989. Pouzzolanicité d’argiles thermiquement activées: Influence de la minéralogie et des conditions de calcination (Tesis Doctoral). Lab. matériaux Minéraux. Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, Lyon, Francia.
- Martínez De la Cruz, E., 2017. Evaluación de las arcillas rojas de Centeno para su utilización como material cementicio suplementario. Universidad de Moa.
- Martirena, F., Alujas, A., 2020. The Dissemination of the Technology “LC3” in Latin America. Challenges and Opportunities, in: RILEM Bookseries. Springer, pp. 777–783. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_86
- Méndez-Herrada, I., 2015. Evaluación de yacimientos arcillosos cubanos como fuente de materia prima para la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer (Trabajo de Diploma). Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa

Clara, Cuba.

- Mitrofanov, S.I., 1982. Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Editorial Mir, Moscú, Rusia.
- Nayak, P.S., Singh, B.K., 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci.* 30, 235–238. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0042-5>
- Nazco Vives, K., 2014. Evaluación de arcillas multicomponentes cubanas como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios. Universidad Central «Marta Abreu» de las Villas.
- 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
- Poll-Legrá, 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-Legrá, L., Almenares-Reyes, R.S., Romero-Ramírez, Y., Alujas-Díaz, A., Leyva-Rodríguez, C.A., Martirena-Hernández, 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.
- Prasher, C.L., 1987. *Crushing and grinding process handbook*. (No Title).
- Provis, J.L., Duxson, P., Deventer, J.S.J. Van, 2010. The role of particle technology in developing sustainable construction materials. *Adv. Powder Technol.* 21, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.10.006>
- Ramírez-Suárez, J.L., 2015. Evaluación de arcillas del yacimiento La Delta como fuente de materia prima para la producción de materiales cementicios suplementarios (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Rodríguez Moreno, L., 2018. Valoración de las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam para la producción de LC 3. Universidad de Moa.
- Rodríguez Reyes, I., 2013. Caracterización de materiales arcillosos del depósito Cayo Guam para su posible empleo como material cementicio suplementario. Universidad de Moa.
- Romero-Ramírez, Y., 2014. Caracterización de la actividad puzolánica de arcillas de la región de Cayo Guam para su utilización como material cementicio suplementario (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Rosin, P., Rammler, E., 1933. The laws governing the fineness of powdered coal. *J. Inst. Fuel* 7, 29–36.
- Schneider, M., 2015. Process technology for efficient and sustainable cement production. *Cem. Concr. Res.* 78. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.014>
- 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>
- Shi, C., Day, R.L., 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cem. Concr. Res.* 31, 813–818. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(01\)00481-1](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(01)00481-1)
- Silot Reyes, D., 2015. Evaluación de prefabricados de pequeño formato con cemento de bajo carbono criollo (Trabajo de Diploma). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Sohoni, S., Sridhar, R., Mandal, G., 1991. The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker. *Powder Technol.* 67, 277–286.

- Todor, D., 1976. *Thermal Analysis of Minerals*, 1st ed. Abacus press, Tunbridge Wells, Kent.
- 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.*
- Vizcayno, C., Gutiérrez, R.M. De, Castello, R., Rodriguez, E., Guerrero, C.E., 2009. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Appl. Clay Sci.* 49, 405–413. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.008>
- Zunino, F., Scrivener, K., 2021a. Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration. *Constr. Build. Mater.* 266, 121293.
- Zunino, F., Scrivener, K., 2021b. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. *Cem. Concr. Res.* 140, 106307. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106307>
- Zunino, F., Scrivener, K., 2020. Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* 244, 118335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118335>

Anexos

Anexo 1. Composición granulométrica de la arcilla natural

Clase se tamaño, mm	Masa, g	Masa, %	Retenido acumulativo, %	Cernido acumulativo, %
+8	0.000	0.000	0.000	100.000
+5	0.9	0.090	0.090	100.000
+3.15	1.580	0.158	0.248	99.910
-3.15+3	1.330	0.133	0.381	99.752
-3+1.5	0.64	0.064	0.445	99.619
-1.5+1	0.330	0.033	0.478	99.555
-1+0.85	0.440	0.044	0.522	99.522
-0.85+0.6	7.900	0.790	1.312	99.478
-0.6+0.4	19.100	1.910	3.222	98.688
-0.4+0.3	18.800	1.880	5.102	96.778
-0.3+0.2	16.900	1.690	6.792	94.898
-0.2+0.16	28.200	2.820	9.612	93.208
-0.16+0.074	52.900	5.290	14.902	90.388
-0.074+0.044	54.400	5.440	20.342	85.098
-0.044+0	796.580	79.658	100.000	79.658

Anexo 2. Composición granulométrica de la arcilla calcinada

Clase se tamaño, mm	Masa, g	Masa, %	Retenido acumulativo, %	Cernido acumulativo, %
+3.15	0.000	0.000	0.000	100.000
-3.15+3	31.342	6.268	6.268	100.000
-3+1.5	77.0087	15.402	21.670	93.732
-1.5+1	34.764	6.953	28.623	78.330
-1+0.85	55.173	11.035	39.657	71.377
-0.85+0.6	27.178	5.436	45.093	60.343
-0.6+0.4	47.356	9.471	54.564	54.907
-0.4+0.3	3.585	0.717	55.281	45.436
-0.3+0.2	11.868	2.374	57.655	44.719
-0.2+0.16	37.575	7.515	65.170	42.345
-0.16+0.074	36.653	7.331	72.500	34.830
-0.074+0.044	14.059	2.812	75.312	27.500
-0.044+0	123.439	24.688	100.000	24.688