



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: Andy Reyes Brito

Moa, 2024



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: Andy Reyes Brito

TUTORES: M. Sc. Yunior Correa Cala

Dr. C. Roger Samuel Almenares Reyes

Dr. C. Hugo Javier Angulo Palma

Moa, 2024

DEDICATORIA

En primer lugar, le quiero agradecer a Dios por hacer este día posible, por permitir terminar una etapa y comenzar una nueva en mi vida. Dedico mi trabajo de diploma a todos aquellos que estuvieron presente durante esta magnífica etapa. A mi madre, a mi padre, a mi hermano por su apoyo inquebrantable por dar todos sus esfuerzos para que pueda hoy estar cumpliendo esta meta. Gracias a mis amigos que también estuvieron presente en este proceso, por estar a mi lado en los momentos de estrés, su amistad ha sido fundamental para mi bienestar emocional y académico. Gracias a mis tutores y profesores cuyas enseñanzas han ido más allá del aula, gracias por sus conocimientos y por inspirarme a siempre buscar más. Por ultimo quiero resaltar más que haberme convertido en un ingeniero agradecer haber venido hasta aquí y coincidir con personas que hoy por hoy son parte de mi vida (a Cari, a Daniela, a Daynel), a mis hermanos del cuarto en la beca y a los demás compañeros del aula.



Resumen

Este estudio se enfoca en la cinética de molienda de la caliza del yacimiento Yaguaneque y las arcillas del yacimiento Cayo Guam, con el propósito de identificar las características regulares del proceso de molienda para su aplicación en la formulación de la adición mineral LC². Se analizaron la composición química y mineralógica de ambos materiales. La molienda se llevó a cabo en un molino de bolas de 24 cm de longitud y 19.5 cm de diámetro, en el laboratorio de beneficio de la Universidad de Moa. Para la investigación, se preparó una mezcla con 1 parte de arcilla calcinada y 2 partes de caliza (1-2), y esta mezcla se molió durante 0, 0.5, 1, 3 y 5 minutos. Posteriormente, se determinó el comportamiento granulométrico de la mezcla molida mediante el método de vía húmeda, utilizando la serie de tamices de Taylor. Los datos obtenidos permitieron la elaboración del 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

This study focuses on the grinding kinetics of the limestone from the Yaguaneque deposit and the clays from the Cayo Guam deposit, with the purpose of identifying the regular characteristics of the grinding process for its application in the formulation of the LC2 mineral addition. The chemical and mineralogical composition of both materials were analyzed. Grinding was carried out in a ball mill of 24 cm length and 19.5 cm diameter, in the milling laboratory of Moa University. For the investigation, a mixture was prepared with 1 part of calcined clay and 2 parts of limestone (1-2), and this mixture was ground for 0, 0.5, 1, 3 and 5 minutes. Subsequently, the granulometric behavior of the ground mixture was determined by the wet method, using the series of Taylor sieves. The data obtained allowed the development of the cumulative kinetic model and granulometric distribution models.

Keywords: cumulative kinetic model; Taylor sieve series; materials mix; regularities; granulometric distribution



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	4
1.1. Fundamentos teóricos de molienda de materiales	4
1.2. Cinética de molienda. Características.	6
1.3 Contextualización sobre la producción de Cemento LC ³	8
1.4. Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual.....	10
1.4.1. Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos	10
1.5 Activación térmica de las arcillas	12
1.6. Problemática tratada sobre la molienda de las arcillas calcinadas y material carbonatado	13
Conclusiones parciales del capítulo	17
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Características generales y ubicación de los depósitos	19
2.2. Toma y preparación de las muestras para la molienda.....	22
2.3 Elaboración de la mezcla, determinación de los tiempos de molienda y composición granulométrica.	25
2.4. Cálculo de la carga de bolas y masa de material para alimentar al molino.....	25
2.5 Obtención del modelo cinético acumulativo	28
2.6. Modelos de distribución granulométrico.	29
2.7. Equipos e instrumentos utilizados en la investigación	30
2.7. Determinación de la composición química y granulométrica.....	31
CONCLUSIONES PARCIALES.....	32
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33



3.1. Composición química y mineralógica de los materiales que conforman la mezcla	33
3.2. Resultados de la caracterización granulométrica.	36
3.3. DETERMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO ACUMULATIVO.....	37
3.4 Comparación de los modelos de distribución granulométrico Rosin-Rammler y Gaudin-Schumann para la molienda de las muestras.....	38
CONCLUSIONES PARCIALES.....	47
CONCLUSIONES GENERALES.....	48
RECOMENDACIONES.....	50
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
ANEXOS.....	51

INTRODUCCIÓN

El cemento Portland es un conglomerante o cemento hidráulico que, cuando se mezcla con áridos, agua y fibras de acero discontinuas y discretas tiene la propiedad de conformar una masa pétreo resistente y duradera denominada hormigón. Es el más usual en la construcción y es utilizado como conglomerante para la preparación del hormigón (llamado concreto en varias partes de hispanoamerica). Como cemento hidráulico tiene la propiedad de fraguar y endurecer en presencia de agua, al reaccionar químicamente con ella para formar un material de buenas propiedades aglutinantes. La producción de cemento Portland comprende una serie de impactos ambientales. La descomposición de la piedra caliza (carbonato de calcio), representa aproximadamente dos tercios de las emisiones totales de CO₂ generadas en el proceso, mientras el resto de las emisiones de CO₂ se debe a la combustión de combustibles, volviendo al sector en unos de los responsables más grandes del total de emisiones industriales directas de dióxido de carbono (CSI, 2011) Estudios recientes demuestran que se puede mejorar la eficiencia económica y disminuir los impactos ambientales mediante el uso de técnicas que incluyen el uso de materiales cementicios suplementarios que reducen las emisiones de CO₂, el empleo de aditivos en el proceso de molienda, que mejoran el rendimiento del molino al reducir el consumo específico de energía o el empleo de arcillas calcinadas como sustituto parcial del Clinker. (Martirena-Hernandez, Fernando, Alujas, Amador-Hernández, & Meylin, 2022)

Una de las soluciones más comunes para resolver o mitigar el problema de las emisiones de gases al medio ambiente y reducir los costos de producción es utilizar adiciones minerales con características puzolánicas. Las adiciones minerales de arcillas

calcinadas y calizas revisten gran importancia para la producción de cemento de manera sostenible y para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero al medio ambiente. Ellas ofrecen ventajas significativas en la producción de cemento como la reducción considerable de emisiones de CO₂ de hasta un 30 a 40% comparado con el cemento Portland convencional, esto se debe a que la producción de clínker de cemento Portland requiere altas temperaturas y descompone la piedra caliza, liberando CO₂.

Además, la utilización de arcillas calcinadas y caliza no solo contribuye a la disminución de la huella de carbono, sino que también se pretende mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad del cemento. Las arcillas calcinadas actúan como puzolanas lo que significa que reacciona con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento lo cual ayuda a mejorar la resistencia del material. Por otro lado, el aprovechamiento de estos materiales implica beneficios económicos y medioambientales. La reducción en el consumo de clinker disminuye los costos de producción ya que la calcinación de las arcillas y la molienda de la caliza requieren menos energía. La industria del cemento al incorporar arcillas calcinadas y calizas, no solo mejora su competitividad y reduce su impacto ambiental, sino también se alinea con los objetivos globales de desarrollo sostenible y la lucha contra el cambio climático

La universidad de Moa en colaboración con otros centros de educación superior y centros de investigaciones posee proyectos de investigación relacionado con el estudio de las potencialidades de las arcillas y material carbonatado de la región para la obtención de adiciones minerales con vistas a la producción de cemento LC³, como son los casos de: "Regularidades energo-tecnológicas del proceso de molienda de recursos minerales asociados a la minería del níquel para la producción de materiales cementantes suplementarios" y "Perfeccionamiento de las carreras del perfil geólogo, minero metalúrgico desde la perspectiva del desarrollo sostenible". Estos proyectos estudian desde el punto de vista tecnológico y medio ambiental el tratamiento a estos materiales.

Teniendo en cuenta lo planteado hasta el momento se propone como **problema a investigar**: ¿Cómo identificar las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de la mezcla 1.2 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 mezcla 1.2 de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC².

Objetivo General: Identificar las regularidades cinéticas del proceso de molienda conjunta de la mezcla 1.2 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 la mezcla 1.2 de arcilla calcinada y material carbonatado es posible identificar las

principales regularidades de la molienda de esta mezcla para la producción de la adición mineral 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 natural, arcilla calcinada y material carbonatado.
- Determinar la cinética de la molienda de la mezcla 1.2 para la obtención del modelo cinético acumulativo.
- Determinar el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta a cada tiempo de molienda.

Campo de acción: Regularidades cinéticas de la molienda conjunta de la mezcla 1.2 de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC².

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

Para obtener los elementos clave y las tendencias actuales imprescindibles para el desarrollo del trabajo, se analizan los diversos aspectos relacionados con los temas abordados en la bibliografía revisada. Este capítulo se dedica a examinar los factores esenciales para el avance de la investigación.

Objetivos de Capítulo:

- Mostrar las generalidades del proceso de molienda de los materiales.
- 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.

1.1. Fundamentos teóricos de molienda de materiales

Un molino es esencialmente un reactor que está transformando partículas grandes a partículas más pequeñas. Hay, por supuesto, muchas formas de aplicar fuerzas a las partículas y causar fractura, pero el ingeniero metalúrgico está interesado principalmente en equipos de gran tamaño que procesen en forma continua grandes flujos de materiales frágiles con capacidad estable durante las veinticuatro horas del día. Los molinos más utilizados en estas circunstancias son los molinos de barras, los molinos de bolas y los molinos semiautógenos. Estos molinos son equipos sencillos, relativamente baratos de construir, seguros, fáciles de controlar y de mantener y tienen bajos requerimientos de energía por tonelada de producto comparados con otros tipos de equipo de molienda. El reactivo en el molino es la alimentación que en él entra, la que raramente es de un solo tamaño y normalmente tiene una distribución granulométrica completa, de manera tal, que debe considerarse como un conjunto de reactivos.

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 molidores. 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, 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 abrasivo (Andreiev, 1980).

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.

1.2. Cinética de molienda. Características.

Se denomina cinética de molienda 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. Para dirigir el proceso de desmenuzamiento en el molino de bolas y para escoger condiciones de su trabajo más útiles es necesario conocer como se efectúa el proceso dado, en el tiempo.

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, 1980), recomiendan la investigación de las curvas como parte del estudio de la cinética del proceso de molienda.

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

$$dR/dT = -kR. \quad (1.1)$$

Donde:

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

T - tiempo de molienda.

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

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:

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

donde:

R_0 - 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:

$$R(X_1 t) = R_0(X) e^{-a x t} \quad (1.3)$$

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.

La constante se puede calcular logaritmirizando la ecuación (1.3)

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.

1.3 Contextualización sobre la producción de Cemento LC³.

El cemento LC³ (Limestone Calcined Clay Cement) es un tipo de cemento mezclado que combina clínker (cemento Portland) con arcilla calcinada y caliza. Esta formulación permite reducir significativamente las emisiones de dióxido de carbono y los costos de producción en comparación con el cemento tradicional.

La reducción del clínker en el cemento a través del empleo de otros productos reactivos, es una de las líneas de trabajo establecidas por la industria del cemento en su camino hacia la sostenibilidad ambiental. Se calcula que del total de emisiones de CO₂, aproximadamente el 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica, mientras que el 60 % restante es causado por la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de fabricación del clínker, (Andrés & Díaz, 2015); (Cebey, 2016). El aumento de los niveles de sustitución de clínker ha estado liderado por las regiones con economías emergentes como: Latinoamérica, India y China, que se encuentran por encima de la media mundial del 22 %.

Países como Estados Unidos de América, Brasil, Francia, Colombia y otros más, han estado evaluando el uso del cemento LC³, donde han tenido buenos resultados respecto a resistencia a la compresión, disminución de gases de efecto invernadero al medio ambiente, fundamentalmente CO₂. Existe un alza en el crecimiento de este tipo de cemento a nivel mundial.

Desde hace más de 12 años y partiendo de los planteamientos anteriores, en el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) en conjunto con la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL) e investigadores de los Institutos Indios de Tecnología (IIT) y la ONG Development Alternatives, se trabaja en la utilización arcillas calcinadas y otras adiciones minerales como MCS como sustituto parcial del Clinker (Alujas, Fernández, R. Quintana, & Martirena, 2015) logrando casi duplicar cantidad de cemento producido, dando origen al llamado Cemento de Bajo Carbono (Fernandez, 2011) (Antoni, Rossen, Martirena, & Scrivener, 2012) el cual es obtenido por un proceso de intermolienda, logrando efectos positivos que permiten mantener las

propiedades físico – mecánicas, pero presentando problemas como: no lograr un adecuado control del tamaño de partículas de cemento, lo que conlleva a un aumento de la demanda de agua (Favier, Zunino, Katrantzis, & Scrivener, 2018), además de una carbonatación mucho más rápida (Díaz, González, Rocha, Alujas, & Martirena, 2018)

Estos problemas pueden ser resueltos mediante un proceso de molienda separada por el cual se muele, por una parte, la arcilla calcinada y la caliza obteniendo una adición mineral nombrada LC² para luego mezclarla con cemento Portland, logrando de esta manera una optimización de la molienda. La industria cementera global está trabajando hacia una transición a cero emisiones netas para 2050. La adopción del cemento LC³ es una parte clave de esta transición, ya que permite reducir las emisiones de CO₂ sin afectar la calidad del cemento.

Cuba es el primer país en contar con una fábrica experimental que funciona desde el 2019, dedicada exclusivamente a la producción de cemento LC³, con una capacidad de producción diaria de 6-8 toneladas. El nuevo cemento posibilita la reducción de más de un 50% de la masa de clínker; sin comprometer el comportamiento del material, cumple con las regulaciones nacionales de calidad y su empleo tiene similar rendimiento que el cemento Portland para la producción de bloques y hormigón de 25 MPa. El nuevo cemento puede contribuir a la reducción de más del 30% de las emisiones de CO₂ asociadas a la manufactura de cemento.

El cemento LC³ producido en Cuba utiliza el sistema ternario de clínker-arcillas calcinadas y caliza. La arcilla caolinítica de pureza media ha demostrado ser una buena alternativa en este sistema; por lo tanto, aumenta la disponibilidad y reduce el costo de producción del cemento. La caliza introducida en el sistema no se calcina; por lo tanto, no se emite CO₂ adicional al medio ambiente (8, 9). Antoni et al. (8) han trabajado en sistemas similares; y se ha demostrado la sinergia establecida entre el metacaolín y la caliza, así como su contribución a mejorar las propiedades mecánicas de los sistemas cementicios con un alto nivel de sustitución de clínker.

Para la producción se calcinaron 110 toneladas de arcilla caolinítica de grado medio; con un contenido de caolinita del 48,6%, medido mediante análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura elegida para la calcinación fue de 750

°C (16, 23, 24), la que implicó la modificación de un horno rotatorio de proceso húmedo, regularmente utilizado para la producción de clínker, para calcinar el material en condiciones secas. La composición química de las muestras de arcilla se evaluó con la ayuda de fluorescencia de rayos X. La difracción de rayos X confirmó la presencia de minerales acompañantes como cuarzo y hierro.

1.4. Materiales cementicios suplementarios. Contexto actual

La reducción del factor de clínker en el cemento a través del empleo de otros productos reactivos constituye una de las líneas de trabajo establecidas por la industria del cemento en su camino hacia la sostenibilidad ambiental. Se calcula que, del total de emisiones de CO₂, aproximadamente el 40 % proviene de la quema de combustibles y el consumo de energía eléctrica, mientras que el 60 % restante es causado por la descarbonatación de las materias primas durante el proceso de fabricación del clínker (CSI, 2010)

Los materiales que se emplean como sustitutos del clínker y que reaccionan con hidróxido de calcio, son llamados comúnmente MCS (Materiales Cementicios Suplementarios). El empleo de los MCS y el nivel de sustitución del clínker que estos pueden lograr dependen de la naturaleza y características químico - físicas de cada material, así como de su variable disponibilidad en cada región. El factor de reducción de clínker es limitado por la reducción de la resistencia, sobre todo a edades tempranas, y la baja cinética de reacción de muchos MCS en comparación con la dilución del cemento. Algunos MCS provocan un incremento en la demanda de agua, que tiene un efecto negativo en la reología (Turanli, Uzal, & Bektas, 2004), (Lawrence, CYR, & Ringot, 2005). Todo ello restringe los niveles de sustitución de cemento aprobados en la normativa europea (CEN, 2011), por adiciones puzolánicas, hasta el 35 %, en dependencia del tipo de material cementicio utilizado.

Por el impacto que causa con respecto a la reducción de las emisiones de CO₂, al mismo tiempo que posibilitan el aumento de los volúmenes de producción de cemento sin grandes costos de inversión asociados (LEA-WBCSD, 2009), el empleo de MCS como sustitutos del clínker en la producción de cementos mezclados constituye una de las alternativas ecológicas por excelencia.

1.4.1. Materiales cementicios suplementarios, su clasificación y ejemplos

Los Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) se definen como materiales que contribuyen a las propiedades físico-químicas del hormigón endurecido. Se clasifican en aglomerantes hidráulicos y materiales puzolánicos. Los aglomerantes hidráulicos se caracterizan por reaccionar con agua formando productos de hidratación que aportan propiedades cementantes y aglomerantes puzolánicos. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminio-silíceos que por sí mismo poseen poco o ningún valor cementicio pero que finamente molido y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con el Ca(OH)_2 a temperatura ordinaria y forman compuestos de propiedades cementantes (A.Alujas, 2010).

Dentro de las principales fuentes de MCS que se emplean actualmente se encuentran las puzolanas (ASTM, 1999). Según su naturaleza, las puzolanas pueden clasificarse en dos grandes grupos: naturales y artificiales (Massazza, 1993), y su efecto en morteros y hormigones, ya sea por su adición al cemento o al propio hormigón, ha sido ampliamente reportado en la literatura. Las propiedades de las mezclas fabricadas, dependerán del tipo de puzolana empleada, pero de manera general, incrementan la resistencia a edades avanzadas y la impermeabilidad del producto final, aunque también tienden a incrementar la demanda de agua (ACI, 2001).

Las puzolanas naturales más comunes son las cenizas volcánicas, tobas zeolíticas (que son las más abundantes en Cuba) y tierras de diatomeas (Rodríguez, 1997) (Martirena, 2003). A pesar de presentar una gran variedad, las puzolanas naturales pasan por el problema de la disponibilidad, ya que no se encuentran distribuidas de manera uniforme sobre la corteza terrestre (DAY, 1992). En el grupo de puzolanas artificiales se encuentran las pizarras, arcillas calcinadas, los residuos de productos cerámicos, así como las cenizas provenientes de procesos agrícolas como las de cáscara de arroz y las de bagazo de caña (Rodríguez, 1997). También incluye los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes pulverizadas (PFA, por sus siglas en inglés), las escorias granuladas de alto horno (GBFS), y el humo de sílice (SP).

Otro MCS ampliamente usado por la industria del cemento es el carbonato de calcio en forma de piedra caliza sin calcinar. Aunque este no constituye una puzolana, se le adjudica cierta reactividad, que es muy baja en los cementos

convencionales, por lo que se añade habitualmente en pequeñas proporciones como material inerte (S.Damtoft, Lukasik, Herftort, Sorrentino, & Gartner, 2008)

1.5 Activación térmica de las arcillas

Las arcillas no pueden ser empleadas como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Su estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material 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 (J.Muller, 2005)

A pesar de las características anteriormente mencionadas, se han obtenido evidencias de cierta reactividad puzolánica de arcillas no calcinadas en combinación con cal, pero el rango en que las reacciones se desarrollan es demasiado lento y las resistencias no son lo suficientemente altas para que estas sean consideradas como MCS por la industria del cemento (J.Muller, 2005) . Para cumplir con estas normativas actuales de resistencia a edades tempranas, demanda de agua y durabilidad consideradas para la fabricación de cemento, las arcillas deben ser modificadas estructuralmente (activadas) para aumentar su reactividad, rendimiento y ser empleadas como materiales puzolánicos.

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 (Shi & Day, 2001)

Durante la calcinación de las arcillas pueden distinguirse varias etapas. Con el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C ocurre la pérdida (reversible en algunos casos) del agua adsorbida y absorbida en las superficies externas e internas de la arcilla (deshidratación). Entre los 400 °C y los 950 °C ocurre la remoción de los OH estructurales (desoxhidrilación) acompañada por el desorden parcial de la estructura cristalina y la formación de fases

metaestables, caracterizadas por una alta reactividad química (Heller-Kallai, 2006). Es por eso que en las arcillas calcinadas las fases de alúmina juegan un papel muy importante en la reactividad puzolánica, pues son estas zonas de la estructura las primeras en desestabilizarse estructuralmente durante el proceso de desoxhidrilación.

Para fases con un bajo grado de orden estructural la reactividad puzolánica se alcanza más rápido y a menores temperaturas que para fases minerales del mismo tipo pero con un alto grado de orden en su estructura (He, Osbaeck, & Makovicky, 1995) (Samet, Mnif, & Chaabouni, 2007). Independientemente del tipo de mineral arcilloso, se ha observado que alrededor de los 950 °C toma lugar la reorganización de la estructura para formar nuevas fases cristalinas estables a altas temperaturas y químicamente poco reactivas. La presencia de impurezas de tipo no arcilloso como cuarzo y feldespatos tienden a reducir la temperatura a la cual ocurre este fenómeno, acortando el intervalo para el cual es posible la activación térmica de la arcilla (He, 1995). Por tanto, la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la mayor reactividad puzolánica debe situarse dentro del intervalo que se extiende entre el final de la desoxhidrilación y el inicio de la recristalización, fenómenos que delimitan, desde el punto de vista estructural, el intervalo dentro del cual una fase arcillosa puede ser convertida en un material puzolánico mediante activación térmica.

La capacidad de retención de importantes cantidades de agua en las estructuras de los minerales arcillosos, que induce una más baja laborabilidad de la pasta para los morteros que contienen puzolanas basadas en arcillas calcinadas, es otro aspecto a tener en cuenta. Para las arcillas con potencial expansivo como las montmorillonitas y algunas arcillas estratificadas, la demanda de agua muestra un marcado decrecimiento solo cuando la arcilla es completamente deshidroxilada, por lo que este es un factor importante para las muestras que contienen fases arcillosas con potencial expansivo calcinadas a relativamente bajas temperaturas (He, 1995).

1.6. Problemática tratada sobre la molienda de las arcillas calcinadas y material carbonatado.

Después de la calcinación, dependiendo del proceso y la aplicación prevista, la arcilla puede tener un tamaño de partícula muy fino y un área de superficie

específica alta; sin embargo, puede ser necesario molerla para desaglomerar los grupos de arcilla calcinada, disminuyendo el diámetro promedio (L.Vizcaíno, Antoni, Martirena, & Scrivener, 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.

(A.Alujas, 2010), expone los resultados para la obtención de un material puzolánico a partir de la activación térmica de las arcillas multicomponentes de un yacimiento arcilloso Carranchola - La Moza, y la evaluación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación y de su potencial empleo como sustitutos parciales del CPO. La temperatura de calcinación fue entre 500 y los 1000 °C, y tiempos entre 5 y 90 minutos. Una vez calcinada las muestras determina la composición química mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), las principales fases minerales fueron identificadas por DRX, los análisis por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un espectrofotómetro Bruker Vector 22; la materia prima y los productos de su calcinación también fueron caracterizados morfológicamente. Las mediciones de distribución y tamaño de partículas se realizaron con un granulómetro láser Malvern Mastersizer que permite mediciones dentro del intervalo de los 0,05 a los 900 μm . Obtuvo un material que cumple con las condiciones para ser empleado como sustituto del cemento Portland, los resultados de la composición química muestran un menor contenido de SiO_2 y un incremento en los valores de Al_2O_3 para la fracción arcillosa en comparación con la materia prima original, señalando que una gran parte de las fases con alto contenido de silicio fueron removidas durante el proceso de levigado, al mismo tiempo que se incrementó el contenido de las fases arcillosas. Las principales fases minerales identificadas son montmorillonite, illita y caolinita. La estructura cristalina de la montmorillonita es muy similar a la de la illita.

Barcárcel, 2023, al calcinar las arcillas de Cayo Guam a, 850 °C detecta un engrosamiento del tamaño de las partículas, lo que lo atribuye a fenómenos de aglomeración. Al realizar el ensayo granulométrico de las arcillas en su estado natural y calcinadas plantea que la arcilla natural tiene una salida sumaria según

pasante por el tamiz de 44 micrones de 80%, en tanto las calcinadas la salida sumaria según pasante es de 25%. Este fenómeno de aglomeración de partículas fue eliminado en la molienda de la arcilla calcinada a tiempos cortos (desde T0 hasta T5 minutos), obteniéndose para un T5 una salida sumaria según pasante en el tamiz de 44 micrones de 72,66%.

(J.F.Garces-Vargas, Díaz-Cardenas, Zunino, Ribalta-Quesada, Scrivener, & Martirena, 2022), al moler la arcilla calcinada obtuvo que con el aumento del tiempo de molienda a partir de cierto punto no se produce un producto más fino, para tiempos de molienda superiores a 15 minutos, no hay evidencia de cambios en el tamaño de las diferentes fracciones analizadas. Plantea que este comportamiento es posiblemente debido al recubrimiento de las bolas de acero por las partículas de arcilla calcinada. Otro de los objetivos de la investigación fue la molienda conjunta de arcilla calcinada y caliza, se obtuvo una disminución de partículas gruesas pasando a formar parte de partículas medianas, mostrándose un impacto en la PSD de todas las mezclas. Más tiempo de molienda aumenta la finura de LC^2 a valores nunca alcanzados cuando la arcilla calcinada se molía sola. La interacción física entre la arcilla calcinada y la piedra caliza es posiblemente la responsable de este efecto.

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

En la mayoría de los estudios de investigación que involucran cementos combinados, los diferentes componentes se muelen por separado. Por el contrario, el proceso de molienda más común en las plantas de cemento se basa en la intermolienda de los componentes del cemento en unidades de circuito cerrado (Hanein & 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 (Weerdt, 2007), lo cual limita la reducción del tamaño de partículas de los materiales más duros. Por lo que se recomienda la molienda separada o el uso de agentes de molienda (Vargas, Espinosa, Cárdenas, Díaz, & Martirena-Hernandez, 2020)

Durante el proceso de intermolienda de cementos con arcillas calcinadas, no es posible controlar la finura de cada constituyente (Zunino & Scrivener., 2020) Producto de la menor molturabilidad y mayor dureza del clínquer, la molienda del mismo es insuficiente. Las partículas más finas de arcilla calcinada y caliza (materiales más blandos y molturables) cubren los cuerpos moledores y las partículas de clínquer amortiguando la molienda del mismo, que provoca un incremento del contenido de arcilla calcinada y caliza en las fracciones finas y un mayor contenido de clínker en las fracciones gruesas (Assaad & Issa, 2014). Por otro lado, el aumento en la proporción de arcilla calcinada provoca una menor eficiencia en la molienda del clínker, un aumento en la superficie específica, deterioro de la reología y disminución de la resistencia a edades tempranas.

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, Favier, Scrivener, & Martirena, 2018) . Materiales más suaves como la arcilla calcinada y la piedra caliza se vuelven mucho más finos (Zunino & Scrivener, 2021), lo cual puede tener un efecto negativo en la trabajabilidad. Un recubrimiento de arcilla calcinada en los medios de moledores también puede reducir la eficiencia de la molienda de los componentes más duros como el clínker. En general, hasta ahora, se ha logrado la mayor reactividad del cemento combinado cuando se muele el clínker por separado de la piedra caliza y la arcilla calcinada (Weerdt, 2007)

Los aditivos de molienda (GA) se incorporan durante la molienda del clínker para reducir las fuerzas electrostáticas, minimizar la aglomeración del clínker y las partículas de los materiales cementicios suplementarios (Assaad & Issa, 2014) y

reducir el recubrimiento en los medios moledores, aumentando así la finura para un consumo de energía específico dado del molino (Assaad & Issa, 2014)). Los GA pueden usarse para aumentar el rendimiento del proceso de molienda de arcillas calcinadas (Zunino & Scrivener, Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration., 2021). Las partículas de arcilla tienden a aglomerarse debido a sus altas energías superficiales, lo que reduce la eficiencia del molino y del proceso de separación de aire en configuraciones de molienda en circuito cerrado. Además, el uso de GA aumenta la eficiencia del proceso de separación en seco del material (Zunino & Scrivener, 2020).

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

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 & J.W, 2008) (Junior & Aguilera-Terrero, 2020)

Conclusiones parciales del capítulo

1. Se definieron las bases teóricas del proceso de molienda de materiales, así como la fragmentación de los mismos considerando el factor tiempo (cinética de molienda).

2. Se contextualizó el proceso de molienda de arcillas calcinadas y caliza, basándose en estudios previos.

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 y los análisis realizados. 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

Moa posee numerosos depósitos de materiales arcillosos y materiales carbonatados con potencialidades para producir materiales cementicios suplementarios (S.Almenares-Reyes, y otros, 2016); (A.Barcárcel, 2023) (D.Silvera, 2023), entre otros. Las arcillas del depósito Cayo Guam y el material carbonatado del depósito Yaguaneque son estudiados en los últimos años con vistas a producir adiciones minerales LC^2 , las que serán empleadas para producir cemento LC^3 . La región de Moa es una donde se tiene previsto la instalación de una planta de producción de la adición mineral.

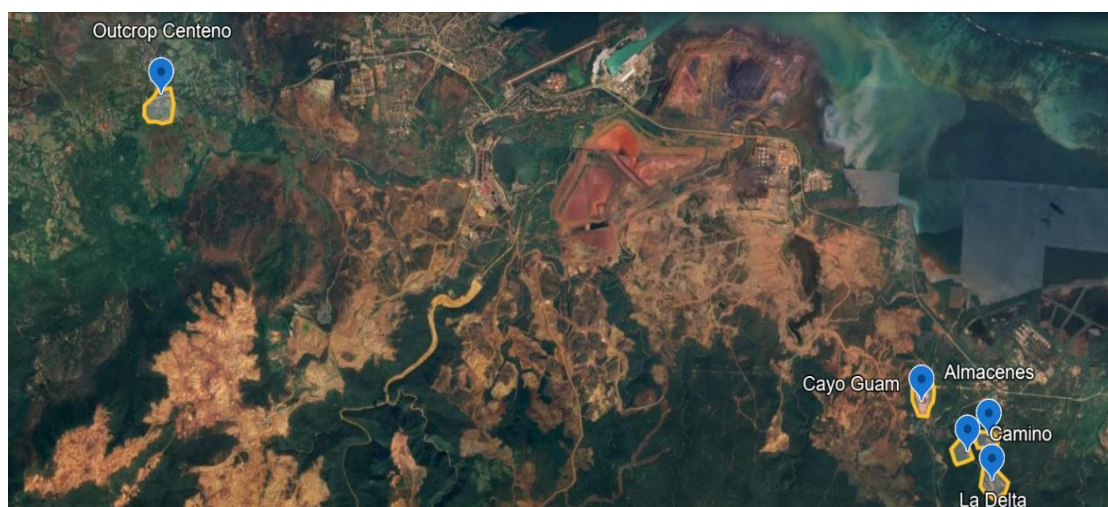


Figura 2.1. Ubicación geográfica de los depósitos.

Depósito de Arcilla: El depósito se ubica al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km al SW de la de la carretera Moa - Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo. Posee más de 10 000 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, Díaz, Orozco, & Rojas, 2010).

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 (M.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 (M.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 (Njila, Díaz, Proenza, & Orozco, 2010b)

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

Depósito de Caliza: La zona de estudio está ubicada al norte noreste del poblado de Cananova y ocupa un área de aproximadamente 2.68 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 (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, alcurolitas y calizas arenáceas y arenisca tobáceas.

Formación Sabaneta: Se extiende en forma de franja desde el Ne de Cayo Guam hasta la cercanía de Levisa. Constituidas por tobas ácidas cuyos fragmentos son de vidrio volcánico alterados, inclusiones de calizas, tufitas y alcurolitas.

Formación pre- paleogénicas: 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-detritícas 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 2.2). 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).



Figura 2.2. 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 sometida 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 2.3. 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.

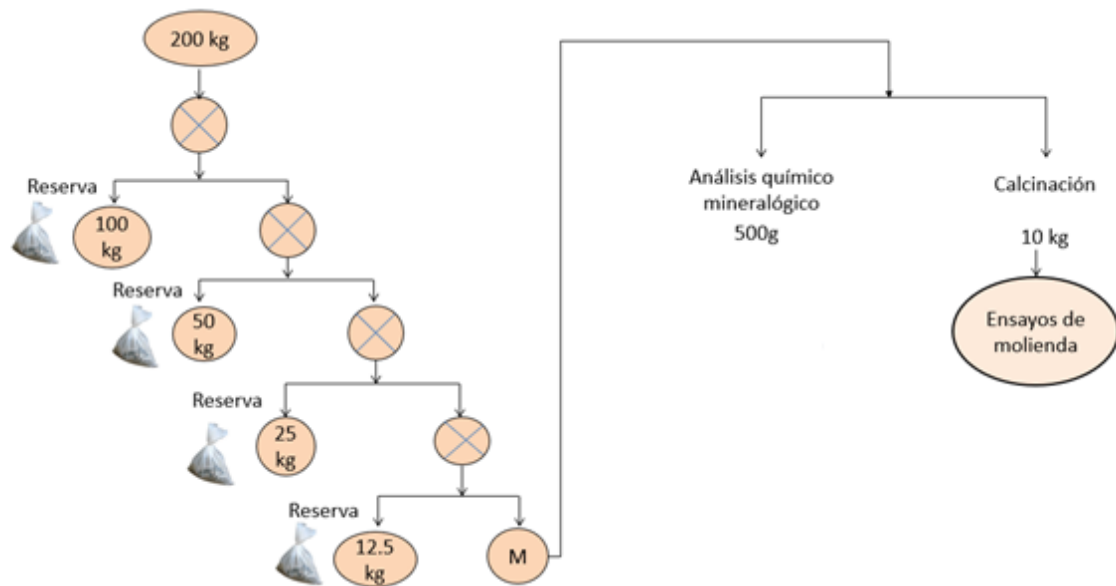


Figura 2.4. Selección de muestras para procesamiento

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 2.2), 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 2.3).



Figura 2.5. Afloramiento de material carbonato de Yaguaneque

2.3 Elaboración de la mezcla, determinación de los tiempos de molienda y composición granulométrica.

Para elaborar la mezcla de los materiales se toma 1 parte de arcilla calcinada que corresponde a 166 g y 2 partes de material carbonatado con una masa de 334 g. Ambos materiales son homogeneizados en el cuarteador de rifle.

Se elaboraron 15 muestras, las que son sometidas a los cinco tiempos de molienda escogidos (0; 0,5; 1; 3 y 5 minutos), basados en la investigación de (D.Silvera, 2023) y Valcárcel, 2013.

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

El proceso de tamizado se realizó por vía húmeda. Las clases de tamaño obtenidas durante el tamizado húmedo se someten a un proceso de secado en una estufa a 120 °C. El material obtenido por cada clase de tamaño es pesado de forma independiente para luego determinar el porcentaje de salida sumaria de la cantidad de material cernido y retenido según los diferentes tipos de granulometría, para determinar las características parciales y acumulativas del material. Las clases de tamaño obtenidas son secadas y pesadas en una balanza digital.

2.4. 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, 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 & 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:

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

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

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, 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 $V=71639 cm^3$ y $\theta = 0,45$ se obtiene $M_{cB} = 14 kg$

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 cm³ 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:

$$V_{eb} = 3\,223,76 - 1934,26$$

$$V_{eb} = 1\,289,50 \text{ cm}^3$$

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 1.75g/cm³ (arcilla calcinada) y de 2.3 g/cm³ (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 (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, Sonmez, Ergun, Aksani, & Erkal, 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 (A.Finch & Ramirez-Castro, 1981)) (Ersayin, Sonmez, Ergun, Aksani, & Erkal, 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) (Jr, 1940) y la función de Rosin-Rammler (R-R) (Rosin & 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 grafico 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 2.6).



Figura 2.6. Molino de bolas

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



Figura 2.7. Juego de tamices

Para el secado de las muestras se empleó una estufa con rango de temperatura de 0 – 450 °C (Figura 2.8).



Figura 2.8. Estufa

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



Figura 2.9. Balanza digital

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



Figura 2.10. Cuarteador de rifle

Otros equipos auxiliares utilizados durante la investigación fueron: 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

1. 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.
2. 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.
3. 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 capítulo siguiente, se analiza la granulometría del material estudiado, tanto en su fase preparatoria como después de someterlo a un proceso de molienda con tiempos variables. Utilizando la base de datos recopilada, se elabora un modelo cinético acumulativo. Este modelo resulta ser una herramienta valiosa para estimar la distribución de tamaños 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	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Otros	PPI
Arcilla Natural	8.95	0.085	42.55	30.58	0.09	0.21	3.268	13.58
Arcilla Calcinada	10.97	0.125	53.5	32.1	0.19	0.28	0.048	1.96
Material carbonatado	1.34	0.04	3.02	1.77	52.22	0.15	1.44	40.02

Como se observa en la Tabla 3.1, el contenido total de 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, Alujas-Díaz, Poll-Legrá, Bassas-Noa, Martirena-Hernández, & Leyva-Rodríguez., 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 (Díaz A. A., Reyes, Carratalá, & Hernández, 2018); (Díaz A. A., Reyes, Carratalá, García, Rodríguez, & J. F. M. Hernández, 2020); (Díaz, y otros, 2022).

El contenido de carbonato de calcio es superior a 50%, por lo tanto, se considera que es un material que también cumple los requisitos establecidos para ser

empleados en este tipo de sistema cementicios según la norma (NC/CTN22, 2021).

La Figura 3.1 muestra la composición mineralógica de la arcilla natural, donde se demuestra la presencia de caolinita como fase principal que corresponde al grupo 1:1, corroborando lo planteado por Almenares y otros autores (Almenares-Reyes, Alujas-Díaz, Poll-Legrá, Bassas-Noa, Martirena-Hernández, & Leyva-Rodríguez., 2016). Las fases correspondientes al grupo estructural 1:1 son la principal fuente de material puzolánico, porque es la que aporta la mayor cantidad de alúmina reactiva (Fernandez, Martirena, & Scrivener, 2011).

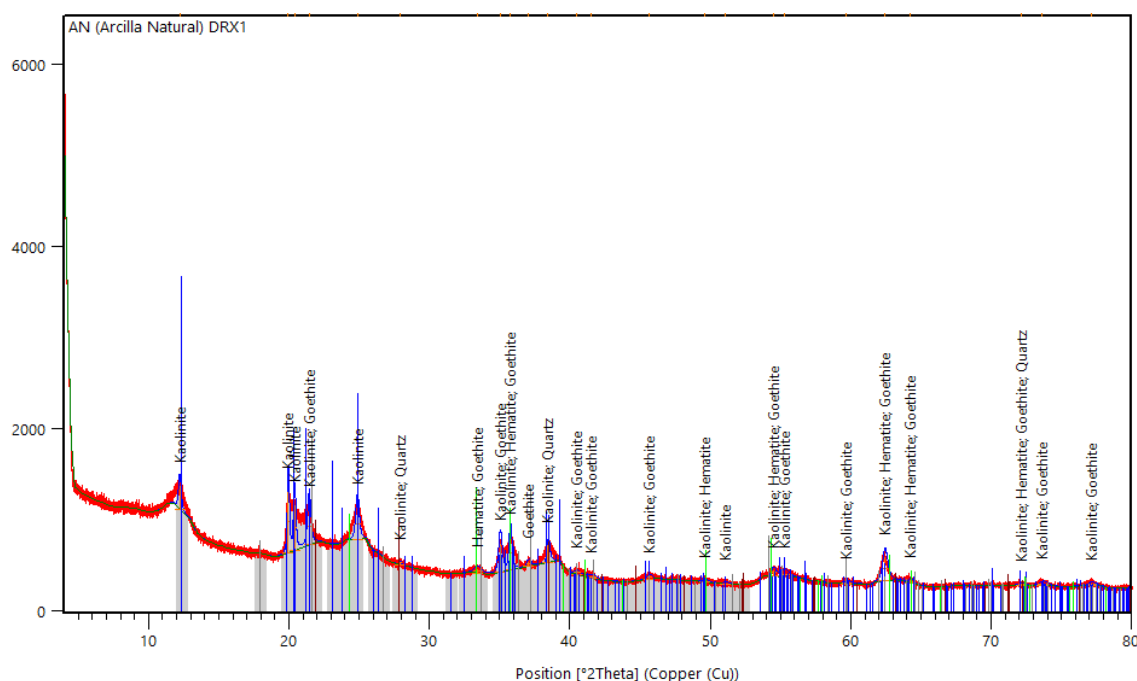


Figura 3.1. Difractograma de la muestra de arcilla natural

La Figura 3.2 muestra la composición mineralógica de la arcilla calcinada, donde se reporta como fase mineralógica principal la hematita y como fase secundaria el cuarzo.

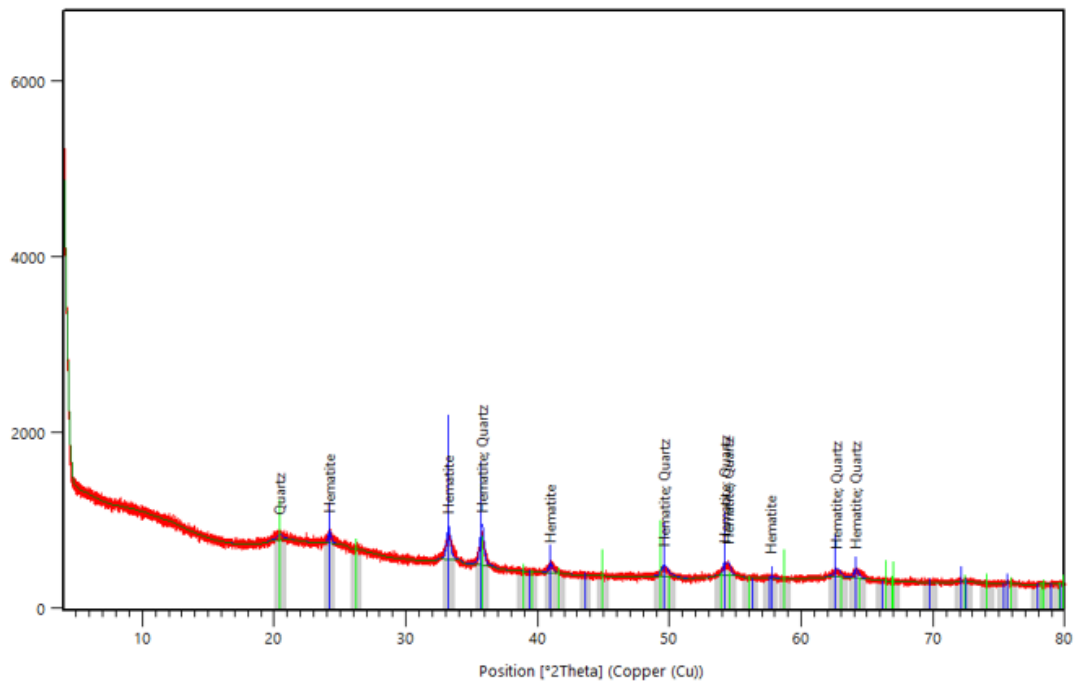


Figura 3.2. Difractograma de la muestra de arcilla calcinada

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%.

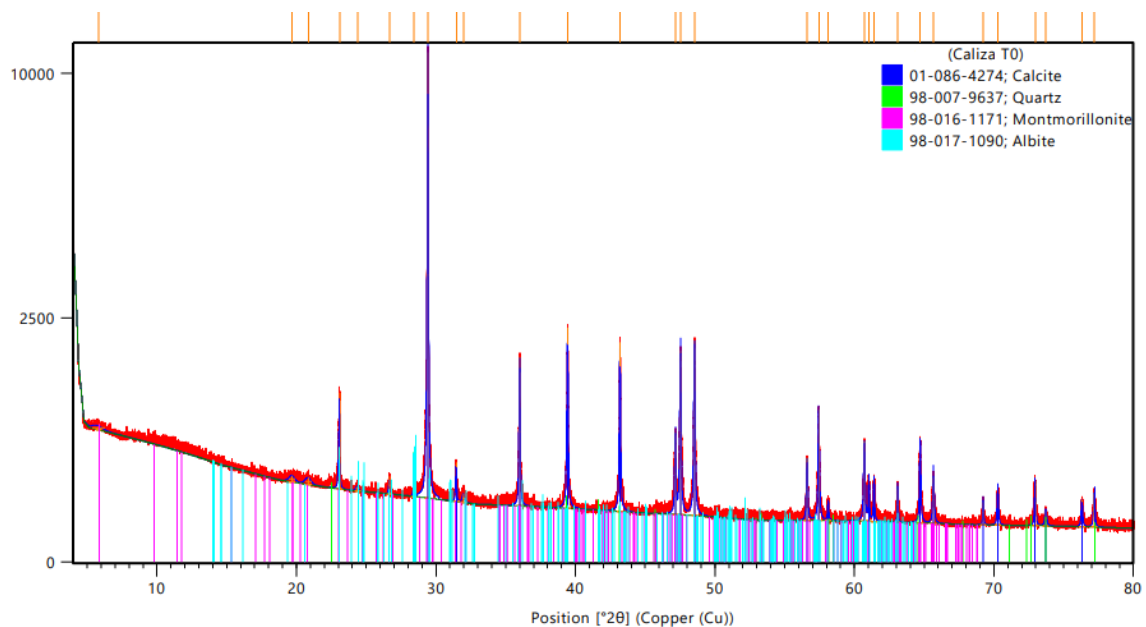


Figura 3.3. Difractograma de la muestra de material carbonatado de Yaguaneque

3.2. Resultados de la caracterización granulométrica.

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

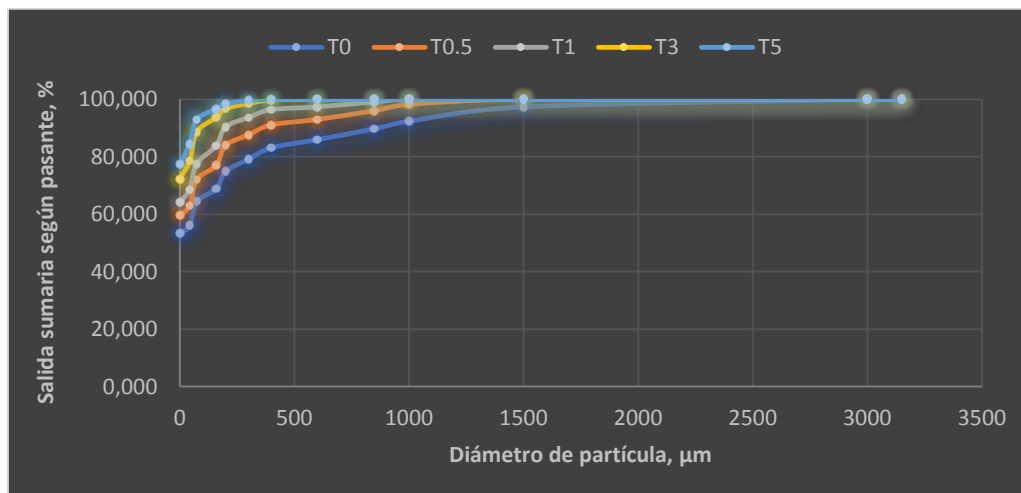


Figura 3.4. Características de tamaño del material para los distintos tiempos de molienda

En la figura se observa que para un tiempo de molienda T0 la fracción de 44 μm posee una salida sumaria según el pasante de 56.16 %; para un tiempo T5 es de 84,31 %; con este comportamiento se comprueba una buena actitud de los materiales en la molienda conjunta, ya que existe una reducción del tamaño de las partículas con respecto a las características granulométricas del material alimentado al proceso de 28,15 puntos porcentuales.

Para el tiempo T3 se cumple lo planteado por la NC TS 528: 2017 donde existe una salida sumaria según pasante de 78.57 % en el tamiz de 44 μm, en tanto en el tamiz de 90 μm la salida sumaria según pasante es de aproximadamente 90 %, por lo tanto, a partir de este tiempo se considera una buena molienda, lo que se puede asegurar que la caliza en estas proporciones ayuda considerablemente la molienda de la arcilla calcinada. En tal sentido no es necesario moler el material hasta un tiempo T5, ya que se incurre en un mayor gasto económico. Resultados similares fueron alcanzados por Silvera, 2023 donde para un tiempo T3 existe una salida sumaria según pasante de aproximadamente 90 % en el tamiz de 90 μm.

Estableciendo una comparación con la mezcla 2:1 estudiada por Silvera 2023, se obtiene que la mezcla objeto de estudio posee una actitud muy similar ante la

molienda, ya que dicha mezcla alcanza los parámetros de molienda según NC TS 528: 2017a los 3 minutos de molienda, de igual manera sucede con la mezcla 2:1.

3.3. DETERMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO ACUMULATIVO

Analizada la teoría descrita en el epígrafe 2.5 se determinó el modelo cinético acumulativo de la mezcla empleada, el que puede ser aplicado para simular y optimizar el proceso de molienda a escala industrial y para realizar comprobaciones del índice de Bond, lo que conllevaría a una reducción del costo energético del proceso. Del análisis granulométrico realizado a las muestras para cinco clases de tamaño en los tiempos de molienda 0; 0.5; 1; 3 y 5 minutos se obtienen los valores $W(x, t)$ que se muestran a continuación.

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

Tamaño, x (μm)	$W(x, t)$				
	0 min	0.5 min	1 min	3 min	5 min
0.3	1.0000	1.1072	1.1836	1.2455	1.2591
0.2	1.0000	1.1207	1.2065	1.2913	1.3139
0.16	1.0000	1.1190	1.2179	1.3615	1.4028
74	1.0000	1.1177	1.2030	1.3761	1.4431
44	1.0000	1.1219	1.2215	1.3989	1.5012

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	0.09
74	0.08
160	0.08
200	0.06
300	0.05

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 $\ln x$

$\ln k$	$\ln x$
-2.4079	3.7841
-2.5257	4.3040
-2.5257	5.0751
-2.8134	5.2983
-2.8134	5.7037

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

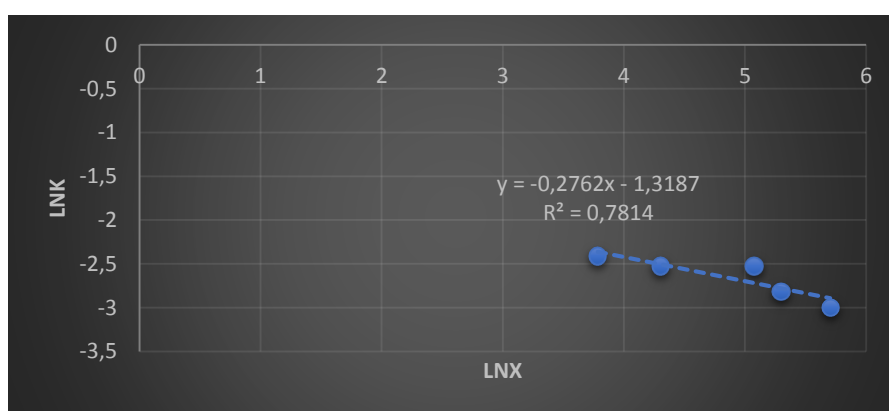


Figura 3.5. Modelo cinético de la intermolienda de la mezcla estudiada.

El valor de n , es la pendiente de la ecuación de las rectas mostrada en la figura 3.5, y teniendo en cuenta que $\ln(K) = \ln(C) + n\ln(x)$, se obtiene el valor de C . Finalmente los valores de los parámetros $\ln C$ y n del modelo para la mezcla 2:1 son -1.31187 y -0.2762 respectivamente. El valor de C es 0.2674, el coeficiente de determinación es de 0,78, dicho coeficiente de determinación es inferior al obtenido por la mezcla 2:1.

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

$$W(x, t) = W(x, 0) \cdot e^{-0.2674828 \cdot x^{0.2762} \cdot t}$$

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).

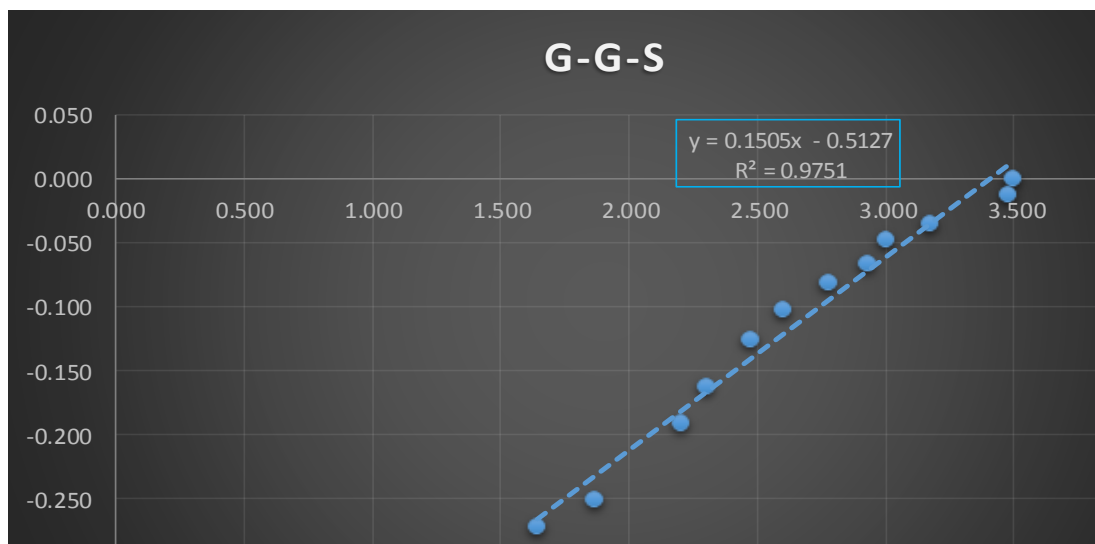


Figura 3.6. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T0

Tabla 3.5 Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	12.4902
Error Residual, %	3.5341
K	3150.000
M	0.1505
R ²	0.97

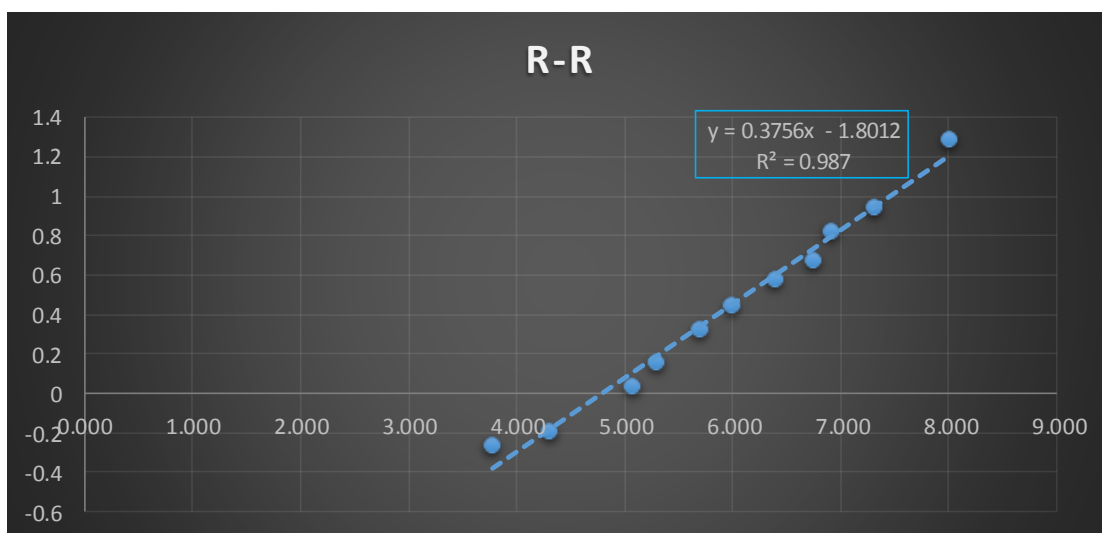


Figura 3.7. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0

Tabla 3.6. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	3.2980
Error Residual, %	1.8160
N	0.3756
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.000328
Intercepto	-1.8012
Y- Intercepto	1.8008
A	120.86
R^2	0.98

La distribución de las partículas para el $t=0$ min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.81 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{120.86}\right)^{0.3756}} \right)$$

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran los comportamientos granulométricos de la mezcla estudiada para un tiempo $T_{0,5}$ vinculado a los modelos de Rosin-Rammler (R-R) y Gaudin-Schumann (G-G-S).

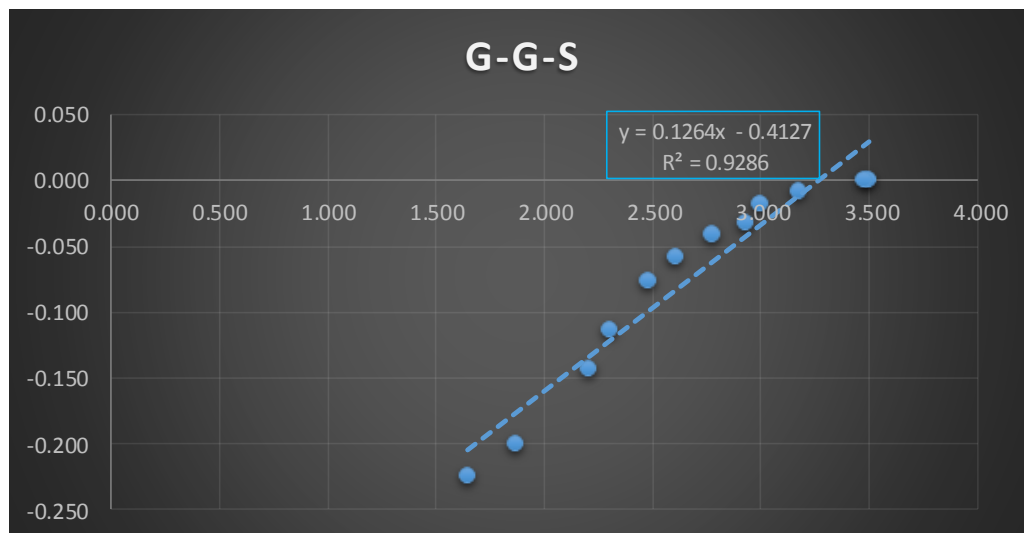


Figura 3.8. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para $T_{0,5}$

Tabla 3.7. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	47.2491
Error Residual, %	6.8738
K	3150.000
M	0.1264
R ²	0.92

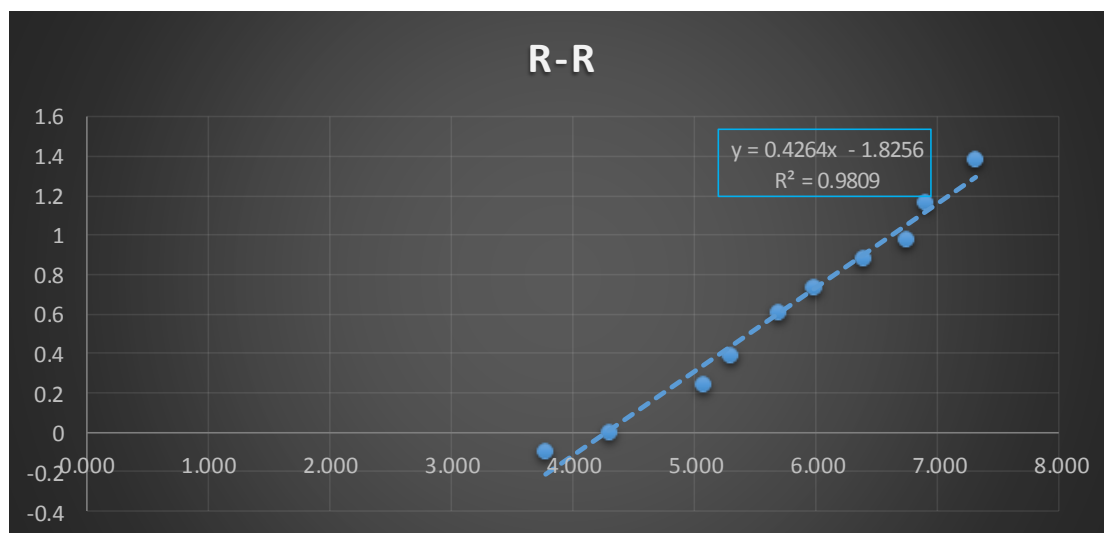


Figura 3.9. Modelo de distribución granulométrico R-R para T0,5

Tabla 3.8. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	2.9801
Error Residual, %	1.7263
N	0.5074
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.00033
Intercepto	-1.8256
Y- Intercepto	1.8252
A	72.29
R ²	0.98

La distribución de las partículas para el $t=0.5$ min se ajusta más al modelo R-R con un error de $\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{72.29}\right)^{0.4264}} \right)$ eficiente de determinación es de 0,98 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

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).

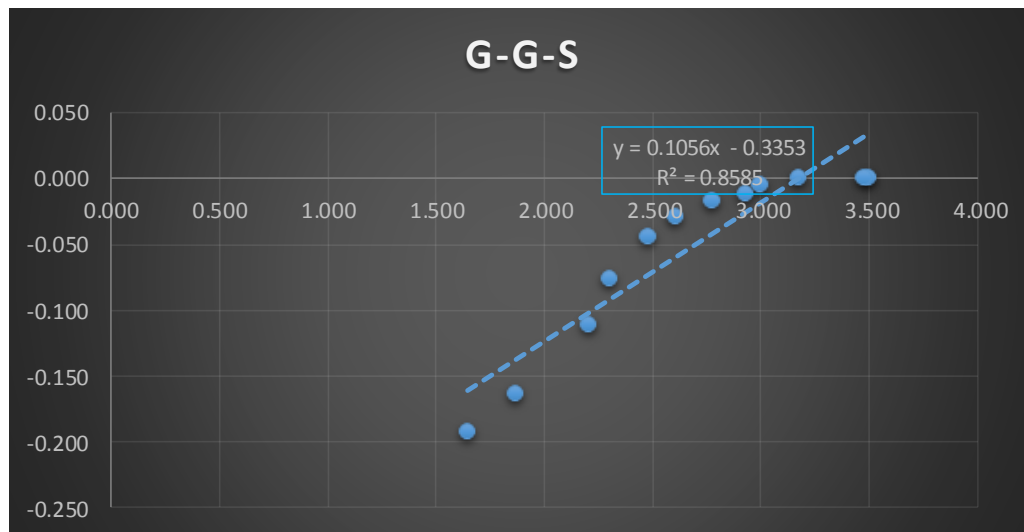


Figura 3.10. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T1

Tabla 3.9. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	71.4995
Error Residual, %	8.4557
K	3150.000
M	0.1056
R ²	0.85

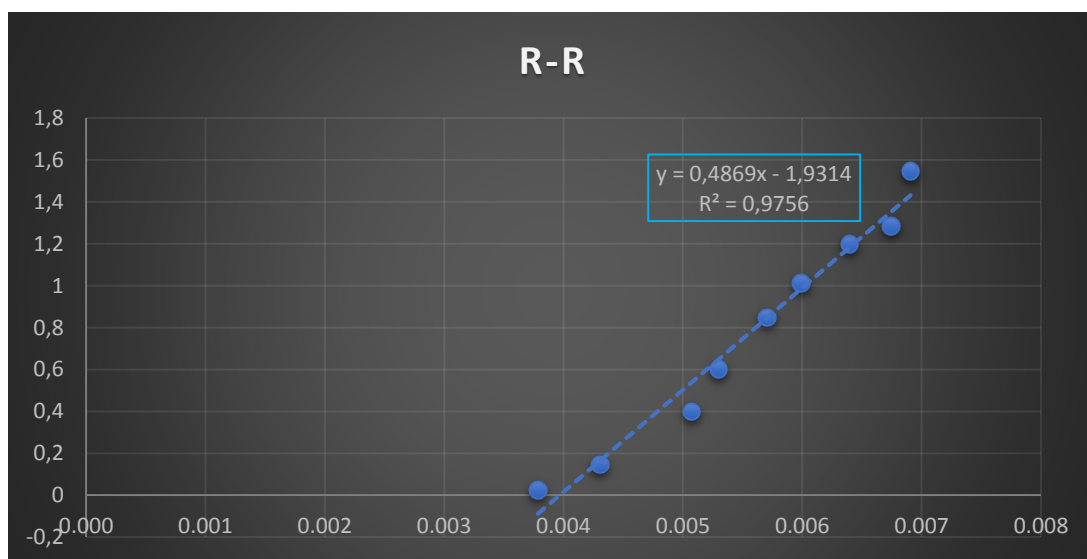


Figura 3.11. Modelo de distribución granulométrico R-R para T1

Tabla 3.10. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	3.4819
Error Residual, %	1.8660
N	0.4869
$\ln(-\ln(1-63.2/100))$	-0.000328
Intercepto	-1.9314
Y- Intercepto	1.931072
A	52.78
R ²	0.97

La distribución de las partículas para el t=1 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.86 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,97 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{52.78}\right)^{0.4869}} \right)$$

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).

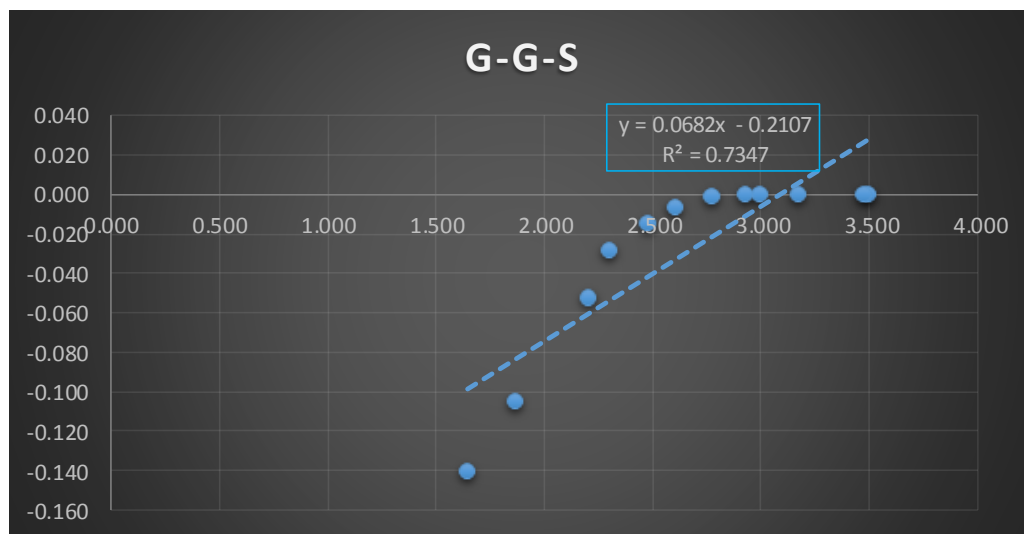


Figura 3.12. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T3

Tabla 3.11. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	58.8481
Error Residual, %	7.6712
K	3150.000
M	0.0682
R ²	0.73

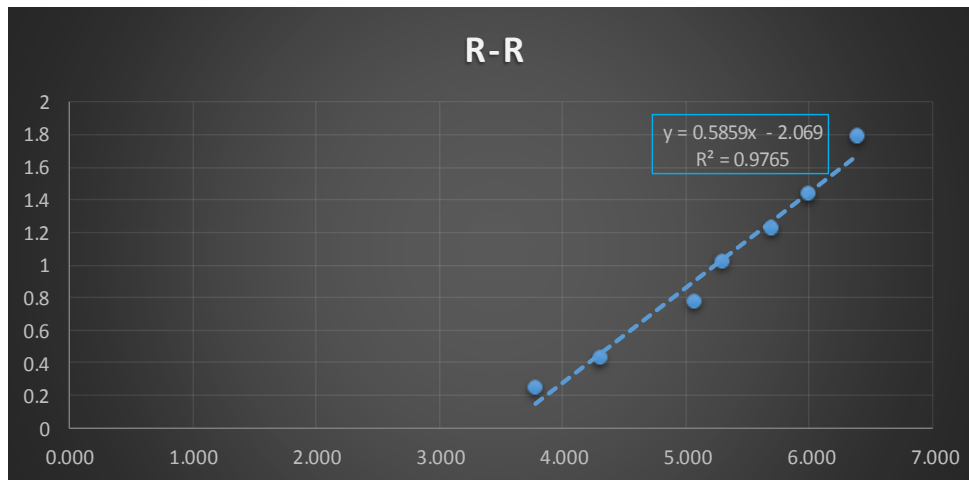


Figura 3.13. Modelo de distribución granulométrico R-R para T3

Tabla 3.12. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	1.8886
Error Residual, %	1.3742
N	0.5859
ln(-ln (1-63.2/100))	-0.000328
Intercepto	-2.069
Y- Intercepto	2.0686
A	34.15
R ²	0.97

La distribución de las partículas para el t=3 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.37 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,97 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

$$\%P_{(x)} = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{34.15}\right)^{0.5859}} \right)$$

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).

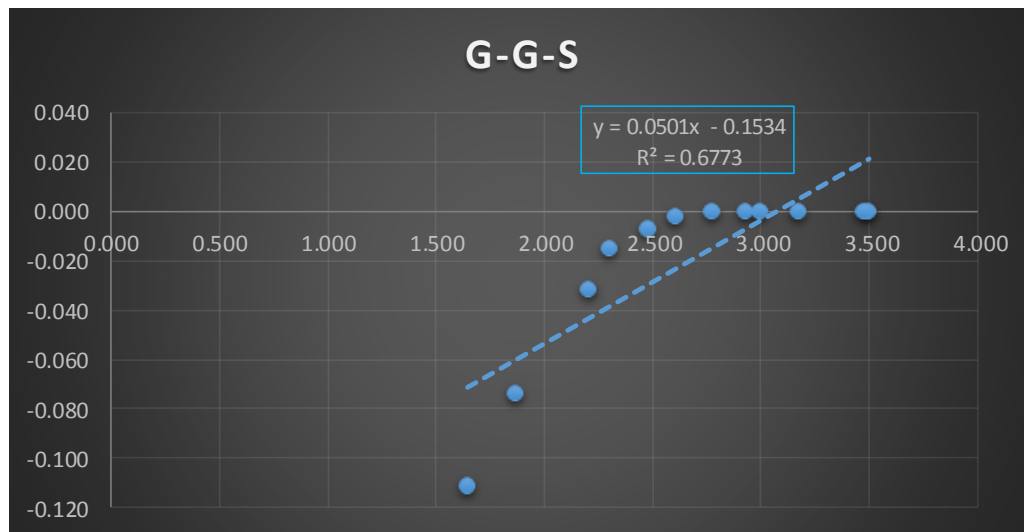


Figura 3.14. Modelo de distribución granulométrico G-G-S para T5

Tabla 3.13. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	39.7288
Error Residual, %	6.3030
K	3150.000
M	0.0501
R ²	0.67

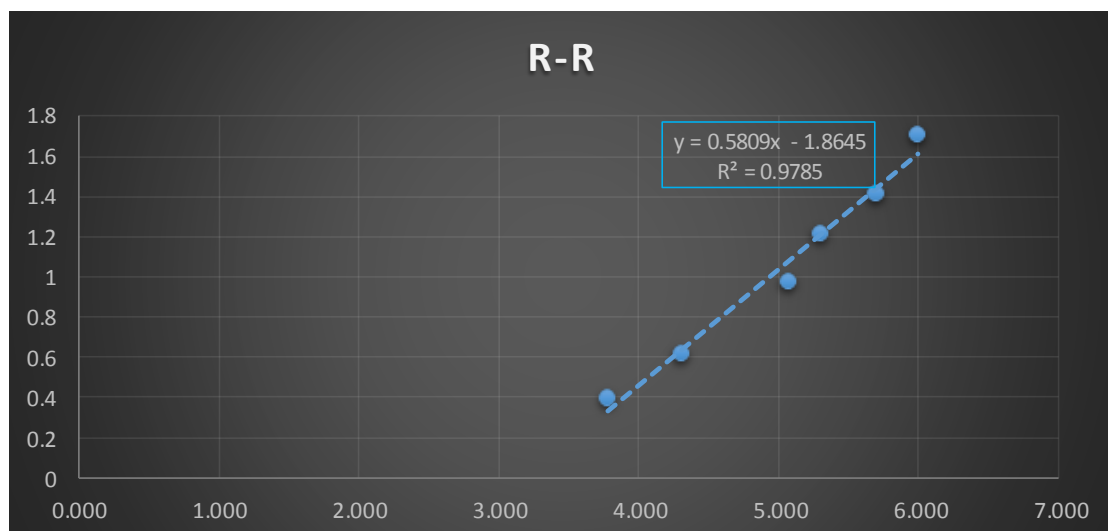


Figura 3.15. Modelo de distribución granulométrico R-R para T5

Tabla 3.14. Datos necesarios para establecer el modelo

Varianza Residual	3.7855
Error Residual, %	1.9456
N	0.6695
Ln(-ln (1-63.2/100))	-0.00033
Intercepto	-2.3174
Y- Intercepto	2.317072
A	31.85
R ²	0.97

La distribución de las partículas para el t=5 min se ajusta más al modelo R-R con un error de residual de 1.94 %, la magnitud del coeficiente de determinación es de 0,97 superior al del modelo G-G-S, obteniéndose el siguiente modelo:

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

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 SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, 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 T₀, la fracción 44 µm posee una salida sumaria según el pasante de 56,16 % y para un tiempo T₅ es 84,31%, esto demuestra una reducción del tamaño de las partículas de un 28.15 puntos porcentuales. El tiempo T₃ según tamiz de 90 µm posee una salida de 90%, por lo que a partir de ese tiempo es considerada una buena intermolienda, se puede asegurar que la caliza en estas proporciones ayuda la molienda de la arcilla calcinada. Siendo estos resultados similares a los obtenidos con la mezcla 2-1 donde en el T₃ obtienen una salida sumaria según el tamiz de 90 µm de 90% aproximadaente.

- El modelo cinético acumulativo para la mezcla 1-2 (arcilla calcinada y caliza), con un coeficiente de determinación de 0,78, queda de la forma:
- $W(x, t) = W(x, 0) * e^{-0,2674828 * x^{0,2762} * t}$

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

- Para todos los tiempos de molienda estudiados el modelo de distribución granulométrico que más se ajusta es el R-R, con coeficiente de determinación superior a 0.97.

RECOMENDACIONES

1. Realizar el estudio del Índice de Bond para determinar el consumo energético del proceso de molienda de la mezcla en estudio.
2. Validar estadísticamente el modelo cinético acumulativo establecido para esta mezcla.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.Alujas. (2010). Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente. Santa Clara.
- A.Barcárcel. (2023). Cinética de Molienda de Arcillas del Depósito Cayo Guam Calcinadas. Moa.
- A.Finch, J., & Ramirez-Castro, J. (1981). Modelling mineral size reduction in the closed-circuit ball mill at the Pine Point Mines concentrator.
- ACI. (2001). Use of raw or processed natural pozzolans in concrete .
- Almenares-Reyes, R. S., Alujas-Díaz, A., Poll-Legrá, L., Bassas-Noa, P., Martirena-Hernández, S. B.-R., & Leyva-Rodríguez., C. A. (2016). Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla.
- Alujas, A., Fernández, R., R. Quintana, K. L., & Martirena, y. F. (2015). Pozzolanic Reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination productson OPC hydration.
- Andreiev, P. Z. (1980). Trituración, desmenuzamiento y cribado de minerales . Moscú: MIR, Moscú.
- Andrés, L. M., & Díaz, A. A. (2015). SISTEMA CEMENTICIO TERNARIO CLINQUER –ARCILLA CALCINADA-CALIZA. Editorial Universitaria.
- Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., & Scrivener, K. (2012). Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.
- Assaad, J. J., & Issa, C. A. (2014). Research Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based.
- ASTM. (1999). Standard Specifications for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzoland for Use as a Mineral Admixture in Concrete.
- autores., C. d. (1988). Informe de reconocimiento de las margas de Yaguaneque. Moa. Moa.
- Brown, R. L. (2006.). Modelación y simulación del proceso de molienda del mineral laterítico, con composición sustancial variable.
- Cebey, A. L. (2016). Título Evaluación de la carbonatación en hormigones elaborados con cemento de bajo carbono LC 3. Villa Clara.

- CSI. (2010). Cement Industry Energy and CO₂ Performance "Getting the Numbers Right" .
- CSI. (2011). Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry.
- D.Silvera. (2023). Cinética de molienda de una mezcla de arcilla calcinada y material carbonatado para la producción de la adición mineral LC2. . Moa.
- DAY, R. L. (1992). Pozzolans for use in low-cost housing. Canadá.
- Díaz, A. A., Reyes, R. S., Carratalá, F. A., & Hernández, J. F. (2018). Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic clay deposits as a source of SCMs.
- Díaz, A. A., Reyes, R. S., Carratalá, F. A., García, L. A., Rodríguez, C. A., & J. F. M. Hernández, J. (2020). The Experience of Cuba TRC on the Survey of Kaolinitic Clay Deposits as Source of SCMs---Main Outcomes and Learned Lessons,.
- Diaz, A. A., Reyes, R. S., Hanein, T., Irassar, E. F., Juenger, M., Kanavaris, F., y otros. (2022). Properties and occurrence of clay resources for use a.
- Díaz, E., González, R., Rocha, D., Alujas, A., & Martirena, F. (2018). Carbonation of concrete with low carbon cement LC 3 exposed to different environmental conditions.
- Ersayin, S., Sonmez, B., Ergun, S. L., Aksani, B., & Erkal, I. F. (1993). Simulation of Grinding Circuit at Gumuskoy Silver Plant, Turkey. .
- Favier, A., Zunino, F., Katrantzis, I., & Scrivener, K. (2018). The effect of limestone on the performance of ternary blended cement LC 3.
- Fernandez, R. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcine claz minerals.
- 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.
- 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.
- 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.

- Hanein, T., & al, e. (2022). Clay calcination technology : state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL.
- He, C., Osbaeck, B., & Makovicky, E. (1995). Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects.
- He, C., Osbaeck, B., & Makovicky, E. (1995). Thermal treatment and pozzolanic activity of Na-and Ca-montmorillonite.
- Heller-Kallai, L. (2006). Handbook of clay science, Elsevier Ltd.
- J.F.Garces-Vargas, Díaz-Cardenas, Y., Zunino, F., Ribalta-Quesada, J., Scrivener, K., & Martirena, F. (2022). The Challenge of Grinding Ternary Blends Containing Calcined Clays and Limestone.
- J.Muller, C. (2005). Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics.
- Jojoa, M., & J.W. (2008). Diseño del método de explotación para la mina de arcilla Asoguayabal. Fuentes Pacheco.
- Jr, R. S. (1940). Principles of comminution, I-size distribution and surface calculations.
- Junior, A. J., & Aguilera-Terrero, L. (2020). Proyecto de explotación del yacimiento La Loma de la provincia de Ciego de Ávila. Cienc. Futuro.
- Kasatkin, A. G. (1971). Operaciones básicas y aparatos en la tecnología química. . La Habana. Cuba.: Pueblo y Educación.
- L.Vizcaíno, Antoni, M., Martirena, F., & Scrivener, K. (2015). Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements . .
- Lawrence, P., CYR, M., & Ringot, E. (2005). Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength.
- LEA-WBCSD. (2009). Cement Roadmap targets.
- M.Fadel. (2005). Evaluación preliminar y caracterización de la manifestación de caolinitas en la zona de Cayo Guam, Moa . Moa.
- Martirena, J. F. (2003). Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clínker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. Villa Clara.
- Martirena, J. F. (2003). Una alternativa an.
- Martirena-Hernandez, Fernando, J., Alujas, A., Amador-Hernández, & Meylin. (2022). Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete.

- Massazza, F. (1993). Pozzolanic cements. Cement and Concrete Composites.
- Mitrofánov, S. I. (1982). Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Moscú: Mir. Moscú.
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., & Rojas, L. A. (2010). An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba. . *Minería y Geol.*
- 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.*
- 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.
- Prasher, C. L. (1987). *Crushing and Grinding Process Handbook*. Wiley.
- Rázumov, K. A., & Perov, V. A. (1982). Proyecto de fabricas de preparacion de minerales. Moscú: MIR, Moscú.
- Rodriguez, S. B. (1997). Estudio teórico experimental de las propiedades puzolánicas de las cenizas de bagazo y paja de la caña. Villa Clara.
- Rosin, P., & Rammler, E. (1933). The laws governing the fineness of powdered coal.
- S.Almenares-Reyes, R., Alujas-Díaz, A., Poll-Legrá, L., Bassas-Noa, P., Betancourt-Rodríguez, S., Martirena-Hernández, J., y otros. (2016). Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla.
- S.Damtoft, J., Lukasik, J., Herftort, D., Sorrentino, D., & Gartner, E. M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives.
- Samet, B., Mnif, T., & Chaabouni, M. (2007). Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulations of blended cement.
- Shi, C., & Day, R. L. (2001). Comparsion of differentmethods for enhancing reactivity of pozzolans.
- Turanli, L., Uzal, B., & Bektas, F. (2004). Effect of material characteristics on the properties of blended cements containning high volumes of natural pozzolans.
- Vargas, J. F., Espinosa, M., Cárdenas, Y., 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.

Weerdt, K. D. (2007). Separate grinding versus intergrinding.

Zunino, F., & Scrivener, K. (2020). Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration.

Zunino, F., & Scrivener, K. (2021). Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration.

Zunino, F., & Scrivener., K. (2020). Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration.

ANEXOS



Anexo 1. Representa una muestra de caliza



Anexo 2. Representa una muestra de arcilla

Anexo 3. Representa el Espectrómetro de masa utilizado

