

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ACTIVACION MECANICA DE ARCILLAS

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

PRESENTA:

JAVIER CRUZ CANTU

MONTERREY, NUEVO LEON

MARZO DE 2001

TN

Z5521

FCQ

2001

C7



1020145886



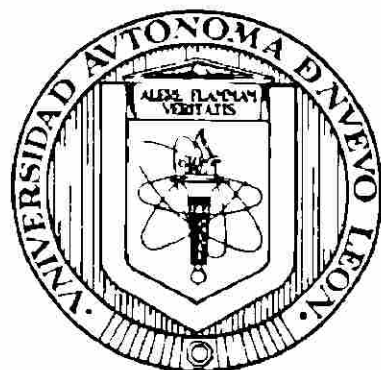
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



ACTIVACIÓN MECÁNICA DE ARCILLAS



TESIS

UANL

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA**

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
PRESENTA**

JAVIER CRUZ CANTÚ

MONTERREY, NUEVO LEÓN.

MARZO 2001



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas**

**Los miembros del jurado examinador de Javier Cruz Cantú
recomendamos que la presente tesis sea aceptada como requisito
parcial para obtener el grado académico de:**

Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

En virtud de haber cumplido con el reglamento de Tesis vigente.

Comité dictador de tesis

MC. Javier Vázquez Favela

Presidente y Asesor

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Secretario Asesor

Dra. Leticia M Torres Guerra

Sinodal

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

Sinodal

Dedicatorias

A dios

Por permitirme desarrollar mis conocimientos y mi profesión de químico.

A mis padres y mi familia

Por el gran apoyo incondicional que siempre me han demostrado en todas las etapas de mi existencia.

A mi noviecita Brendichi

Por ser la gran fuente de inspiración en mi vida, por tu gran amor y paciencia, sin la cual no podría ser feliz. Gracias mi amor.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Agradecimientos

Al MC Javier Vázquez Favela

Por su gran aportación en conocimiento, tiempo y amistad. Como asesor y responsable directo en esta tesis.

A la Ing. María Claudia Ramírez

Por su valiosa ayuda, gran interés y apoyo.

Al Dr. Azael Martínez y a la Dra Leticia Torres

Por el gran apoyo e interés mostrado en el transcurso de esta tesis.

Al personal del Laboratorio Central Cemex México y del Centro de Investigación de Materiales

Por las facilidades y ayuda brindadas durante el desarrollo experimental de la presente tesis.

Al Programa Uni-Cemex

Por el apoyo científico y financiero del cual se deriva directamente este trabajo.

Muchas Gracias.

Índice

	<i>Página</i>
Índice	<i>i</i>
Índice de Tablas	<i>iii</i>
Índice de Figuras	<i>v</i>
Abreviaturas	<i>vii</i>
Resumen	<i>1</i>
Introducción	<i>2</i>
Objetivos	<i>4</i>
Capítulo 1	<i>5</i>
Fundamentos y antecedentes	
1.1.- Procesos de activación en sólidos	<i>5</i>
1.1.1.- Procesos de activación térmicos	<i>6</i>
1.1.2.- Procesos de activación químicos	<i>7</i>
1.1.3.- Procesos mecánicos de activación	<i>8</i>
1.2.- Procesos de molienda	<i>10</i>
1.2.1.- Clasificación de la molienda	<i>11</i>
1.2.2.- Principios de molienda seca en el molino de bolas	<i>12</i>
1.2.3.- Principios de molienda en el molino de agujas	<i>15</i>
1.3.- Puzolanas y actividad puzolánica	<i>16</i>
1.3.1.- Definición y propiedades de las puzolanas	<i>17</i>
1.3.2.- Clasificación de las puzolanas	<i>18</i>
1.3.3.- Reacción puzolánica en el cemento Portland	<i>20</i>
1.3.4.- Actividad puzolánica y métodos para medirla	<i>23</i>

Capítulo 2		25
	Desarrollo experimental	
2.1.- Estudio químico preliminar		25
2.2.- Caracterización Granulométrica y preparación de muestras		26
2.2.1.-Preparación de muestras		26
2.2.2.- Caracterización granulométrica		27
2.3.- Caracterización química		29
2.4.- Pruebas de molienda		30
2.4.1.- Pruebas de molienda en el molino de bolas Bond		31
2.4.2.- Pruebas de molienda en el molino de agujas		32
Capítulo 3		33
	Resultados y discusión	
3.1.- Resultados del estudio preliminar químico		33
3.2.- Resultados de la caracterización física de los materiales seleccionados		36
3.3.- Resultados de la caracterización química de los materiales seleccionados		40
3.3.1.- Análisis composicional		40
3.3.2.- Análisis mineralógico cualitativo y semicuantitativo		41
3.4.- Resultados de las pruebas de molienda en los molinos de bolas y de agujas		46
3.4.1.-Resultados y análisis completo del Caolín Villa de Reyes		47
3.4.2.- Resultados y análisis completo del Cankab de Mérida		58
Conclusiones		69
Bibliografía		71

Indice de Tablas

Tabla 3.1	Relación de muestras del estudio preliminar químico	34
Tabla 3.2	Análisis químicos del estudio preliminar químico	34
Tabla 3.3	Estadística de los porcentajes retenidos vía húmeda de los materiales seleccionados	37
Tabla 3.4	Porcentaje retenido acumulado promedio de los materiales seleccionados	37
Tabla 3.5	Estadística de los porcentajes retenidos acumulados de los materiales seleccionados usando la ecuación RRSB	38
Tabla 3.6	Análisis químicos promedio de los materiales seleccionados	41
Tabla 3.7	Porcentaje de fases del Caolín Villa de Reyes por el método de integración de áreas	42
Tabla 3.8	Porcentaje de fases de la Arcilla de Valles por el método de Rietveld y por integración de áreas	43
Tabla 3.9	Porcentaje de fases del Cankab de Mérida por el método de integración de áreas	44
<hr/>		
Tabla 3.10	Porcentaje de fases de la Pizarra Monterrey por el método de integración de áreas	45
Tabla 3.11	Porcentajes de actividad puzolánica por el método Cemex a 7 y 28 días con relación agua/ cemento constante de 0.485 de los materiales molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	46
Tabla 3.12	Porcentajes retenidos en las mallas #325 y 400 del Caolín Villa Reyes molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	47
Tabla 3.13	Parámetros RRSB del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	49

Tabla 3.14	Resistencias y Actividad puzolánica a relación aguas cemento constante de 0.485 del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	50
Tabla 3.15	Porcentajes de amorfización del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	51
Tabla 3.16	Comparación de la actividad puzolánica, diámetro crítico, $N(RRSB)$ y porcentaje de amorfización del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	57
Tabla 3.17	Porcentajes retenidos en las mallas #325 y 400 del Cankab de Mérida molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	58
Tabla 3.18	Parámetros $RRSB$ del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	60
Tabla 3.19	Resistencias y Actividad puzolánica a relación aguas cemento constante de 0.485 del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	61
Tabla 3.20	Porcentajes de amorfización del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	62
Tabla 3.21	Comparación de la actividad puzolánica, diámetro crítico, $N(RRSB)$ y porcentaje de amorfización del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	68

Índice de Figuras

Figura 1.1	Clasificación de los procesos de activación en sólidos	5
Figura 1.2	Molino de Bolas Bond	15
Figura 1.3	Molino de agujas	16
Figura 1.4	Clasificación de las puzolanas	19
Figura 1.5	Esquema de la reacción puzolánica	23
Figura 3.1	Diagrama RRSB de los resultados promedio de las muestras seleccionadas	39
Figura 3.2	Análisis cualitativo del Caolín Villa de Reyes	42
Figura 3.3	Análisis cualitativo de la Arcilla de Valles	43
Figura 3.4	Análisis cualitativo del Cankab de Mérida	44
Figura 3.5	Análisis cualitativo de la Pizarra Monterrey	45
Figura 3.6	Porcentajes retenidos acumulados del Caolín Villa de Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de Bolas y de Agujas	48
Figura 3.7	Diagramas RRSB del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	49
Figura 3.8	Difractogramas del Caolín Villa Reyes molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	52
Figura 3.9a)	Actividad puzolánica contra el tiempo de molienda del Caolín Villa Reyes molido en los molinos de bolas y de agujas	53
Figura 3.9b)	Actividad puzolánica contra el diámetro crítico del Caolín Villa Reyes molido en los molinos de bolas y de agujas	54
Figura 3.9c)	Actividad puzolánica contra la $N(RRSB)$ del Caolín Villa Reyes molido en los molinos de bolas y de agujas	55
Figura 3.9d)	Actividad puzolánica contra el porcentaje de amorfización del Caolín Villa Reyes molido en los molinos de bolas y de agujas	56

Figura 3.10	Porcentajes retenidos acumulados del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de Bolas y de Agujas	59
Figura 3.11	Diagramas RRSB del Cankab de Mérida molido a condiciones en los molinos de bolas y de agujas	60
Figura 3.12	Difractogramas del Cankab de Mérida molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas	62
Figura 3.13a)	Actividad puzolánica contra el tiempo de molienda del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas	64
Figura 3.13b)	Actividad puzolánica contra el diámetro crítico del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas	65
Figura 3.13c)	Actividad puzolánica contra la $N(RRSB)$ del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas	66
Figura 3.13d)	Actividad puzolánica contra el porcentaje de amorfización del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas	67

Abreviaturas

FRX	Fluorescencia de Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
S	Desviación estándar
CV	Coefficiente de variación
LC	Limite de confianza
RRSB	Ecuación Rossin Rambler Sperling Benett
MMS-2000	Equipo para medir tamaños de partícula, Malvern Master Sizer 2000
D(d)	Pasante sobre tamiz expresado como fracción decimal
R(d)	Residuo sobre tamiz expresado como fracción decimal
d	Abertura nominal del tamiz
d' o d(36.8)	Abertura nominal del tamiz que retiene el 36.8% en peso
n o N(RRSB)	Pendiente en el diagrama RRSB
MB	Molino de bolas Bond
MA	Molino de agujas
CVR	Caolín Villa de Reyes
CM	Cankab de Mérida
PM	Pizarra Monterrey
AV	Arcilla de Valles
7-10 ret	Material que se retiene entre un 7-10% en peso en malla 325
15 min	Material molido durante 15 minutos
30 min	Material molido durante 30 minutos
60 min	Material molido durante 60 minutos
180 min	Material molido durante 180 minutos
3-3600	Material molido durante 3 minutos a 3600 rpm
5-3600	Material molido durante 5 minutos a 3600 rpm
3-5400	Material molido durante 3 minutos a 5400 rpm
5-5400	Material molido durante 5 minutos a 5400 rpm
R²	Factor de correlación para una linearización

Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudian los diferentes procesos de activación de sólidos, en particular se desarrollaron los procesos de activación mecánica los cuales pretenden activar materiales silicoaluminosos puzolanicamente inactivos mediante diversos fenómenos de molienda

Se estudiaron dos tipos de molienda, la molienda tradicional o con molino de bolas y la especial con el molino de agujas, ambos con principios de molienda distintos. Los materiales que se utilizaron para el estudio contienen altos contenidos de óxidos de silicio y aluminio ideales para utilizarse como puzolanas.

La activación de los materiales se realizó variando el tiempo de molienda en el molino de bolas y variando el tiempo y la velocidad de rotación del disco moledor en el molino de agujas. Los parámetros que se utilizaron para medir la activación de los materiales fueron la actividad puzolanica por el método Cemex, el porcentaje de amorfización de los patrones de difracción, la distribución de tamaños de partícula y el diámetro crítico.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Introducción

El uso de las puzolanas en la industria del cemento se viene dando desde hace varias décadas, estas reaccionan con la cal que liberan las fases del cemento al hidratarse y forman el gel de tobermorita, responsable de darle las propiedades cementicias a los cementos

Existen dos tipos de puzolanas, las naturales y las artificiales^{1,2} Las puzolanas naturales y las que se obtienen como subproducto de otros procesos se adicionan directamente al cemento, mientras que las artificiales que no se obtienen como subproductos de otros procesos necesitan de un proceso de activación adicional para poder ser agregadas al cemento

Existen varios tipos de activación en sólidos con el objeto de producir puzolanas artificiales, estos se clasifican en métodos químicos, térmicos y mecánicos³ Los procesos que generalmente se utilizan en la industria del cemento son los térmicos, los cuales necesitan de un horno a una temperatura entre 600 y 900° C para producir dichas puzolanas^{1,2}.

En el presente estudio se prueban los procesos de activación mecánicos o mecanoquímicos, los cuales pueden activar los sólidos con solo un tratamiento de molienda y producir puzolanas sin necesidad de utilizar los hornos

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los tipos de activación que se pretenden obtener en esta tesis son los mecánicos térmicos por amorfización o pérdida de cristalinidad^{4,5,6} y por nanomolienda de partículas^{7,8}

La activación por amorfización se basa en la pérdida de cristalinidad de los materiales por medio de la molienda, esto tiene un efecto de disminución en la energía de activación de los materiales, lo cual produce una activación y los materiales presenten actividad puzolánica

La activación por nanomolienda se da por medio de la molienda de los sólidos hasta escala nanométrica lo cual produce una alta superficie de contacto entre las partículas para que estas reaccionen sin ningún problema y puedan usarse como puzolanas a pesar de tener la misma estructura cristalina que antes no había reaccionado

Teniendo lo anterior en cuenta se seleccionaron los materiales y los molinos a utilizar en este trabajo. Para la activación por amorfización se seleccionaron materiales que presentaran una mineralogía del tipo caolínica la cual tiene antecedentes de activarse térmicamente^{2,4,5}, para la activación por nanomolienda se seleccionaron materiales que tuvieran en su mineralogía fases tipo cuarzo, carente completamente de actividad puzolánica y muy costosa de activarla por otros métodos^{7,8}

Los molinos que se usaron en este trabajo fueron el molino de bolas tradicional y el molino de agujas. En el molino de bolas se determinó la actividad puzolánica a varios tiempos de molienda, mientras que en el molino de agujas se determinó variando el tiempo de molienda y la velocidad de rotación del disco molidor.

Para determinar el tipo de activación obtenida se monitorearon parámetros tales como el porcentaje de amorfización, diámetro crítico, distribución de tamaños de partícula, retenidos vía húmeda y la actividad puzolánica por el método Cemex a relación agua/ cemento constante y fluidez constante, siendo estas variables las más importantes para determinar el tipo de activación obtenida, así como si esta puede o no ser usada como puzolana.

En base a todo lo anterior se puede decir que un sólido se puede hacer más reactivo reduciendo su tamaño de partícula o bien destruyendo su estructura cristalina. En una activación mecánica se pueden lograr las 2 aunque para que los materiales puedan usarse como puzolanas se tengan que encontrar los molinos adecuados y sus condiciones óptimas para que esto sea cierto y se lleve a cabo.

Objetivos

Objetivo principal

- *Obtener materiales con actividad puzolanica a traves de la activacion mecánica de materiales inertes o con minima actividad*

Objetivos especificos

- *Elaborar una metodologia de activacion mecanica de arcillas para evaluar su uso como puzolanas*
- *Determinar que tipo de activacion mecanica se logró obtener y cuales materiales se ven favorecidos con este tipo de activación*
- *Estudiar los principios de molienda de los molinos de bolas y agujas sobre la activación mecanica de los materiales*

Capítulo 1

Fundamentos y Antecedentes

El capítulo se divide en tres partes fundamentales. En el primer punto se presentarán los procesos de activación que existen para activar los sólidos, de los cuales se profundizará en los procesos de activación mecánica desarrollados en esta tesis. En el segundo punto se explican conceptos básicos de molienda tradicional o de bolas y molienda en molino de agujas. Finalmente en el tercer punto se desglosa el desarrollo histórico, científico y práctico tanto de las naturales como de las sintéticas y su utilización en la industria del cemento y del concreto.

1.1.-Procesos de activación en sólidos

Los procesos de activación buscan transferir a los sólidos propiedades especiales como catalizadores, adsorbentes o puzolanas. Los procesos más usados para activar a los sólidos y en especial las arcillas son el térmico, químico y mecánico³, que a continuación se presentan en la Figura 1.1.

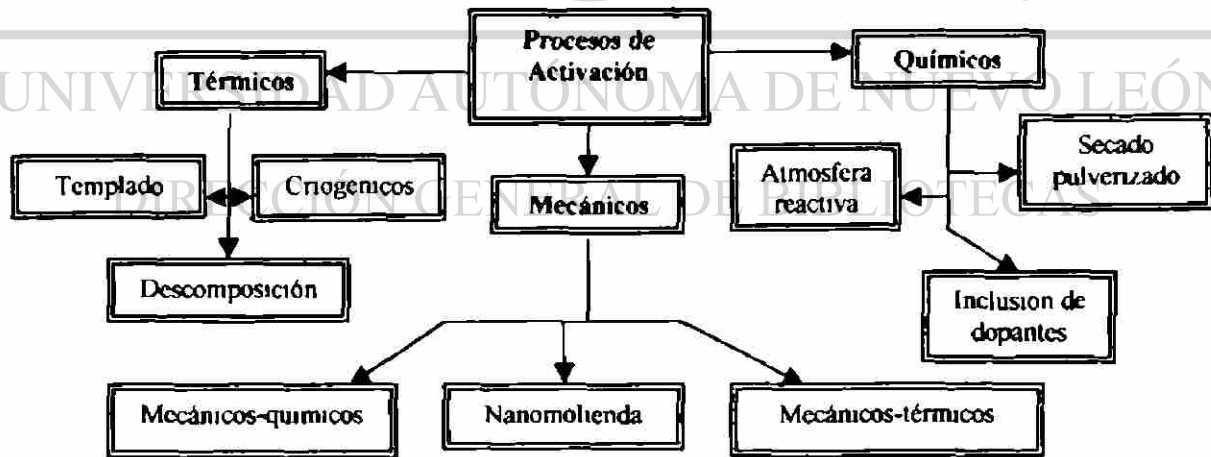


Fig 1.1.- Clasificación de los procesos de activación

1.1.1.-Procesos de activación térmicos

Los procesos de activación térmicos se basan en el aumento de la reactividad del compuesto sólido debido a cambios de temperatura^{1,2} Estos cambios de temperatura pueden producir cambios de fases en estructura cristalina o pérdidas de constituyentes volátiles, entre otros. Entre los procesos térmicos más utilizados se encuentran los siguientes

a)- Procesos Criogénicos

Estos se basan en el aumento de la reactividad del sólido sometiéndolo a temperaturas extremadamente bajas, propiciando fragilidad en el sólido, el cual se fractura con facilidad creando defectos superficiales que resultan en la disminución del tamaño de partícula, haciendo que el sólido sea más reactivo⁹

b).-Proceso de templado del sólido (Quenching)

Este método se basa en el aumento de la reactividad del sólido mediante un cambio brusco en la temperatura. Esto se logra calentando el sólido a una temperatura alta para posteriormente enfriarlo rápidamente a temperatura baja y obtener el sólido reactivo^{1,2,9-11}

El proceso logra que el sólido que tiene sus átomos en relativo movimiento, debido a las altas temperaturas, pase rápidamente a la temperatura más baja con una mayor imperfección en su enrejado cristalino comparado contra el sólido de partida. Esto sucede debido a que el sólido al calentarse y enfriarse rápidamente no permite el reacomodo de la estructura cristalina de la cual se partió, por lo tanto el sólido queda en un estado metaestable de menor energía de activación, lo cual lo hace más reactivo

c).- Proceso de descomposición

Este metodo se basa en la activacion in situ del solido. Esto se logra a partir de la descomposicion de un solido que es calentado a la temperatura de descomposicion de un compuesto gaseoso contenido en el mismo. El solido acabado de formar tiene en su estructura defectos estructurales y superficiales que lo hacen reactivo comparado con el original^{9,11}

1.1.2.- Procesos de activación químicos

Los metodos quimicos generan, a diferencia de los metodos fisicos, defectos no estequiometricos, los cuales a su vez generan reactividad en dichos sólidos. A continuacion se presentan algunas formas quimicas de activacion de los solidos^{9,11}

a)- Activación en atmósfera reactiva

Este proceso de activacion consiste en someter al sólido a una atmosfera reactiva liquida o gaseosa. Esta puede generar deficiencias o excesos de algun ion presente en el sólido generando defectos estequiometricos que hacen al solido mas reactivo. Este tipo de defectos lo presentan generalmente compuestos que tienen en su composicion metales de transicion^{10,11}

b).- Método de inclusión de dopantes

En este metodo los cationes del reticulo principal se sustituyen por cationes extraños (impurezas o dopantes) generalmente con un proceso de calentamiento, lo que trae como resultado la formacion de defectos dependientes del estado de oxidacion de la impureza o dopantes. Este metodo es muy usado en la industria ceramica para bajar la temperatura de sinterizacion de algunas ceramicas^{9,11}. En la industria del cemento se utiliza como dopante mineral de hierro para bajar la temperatura de formacion de la alita y la belita los cuales son componentes fundamentales del cemento Portland^{1,2}

c).- Secado pulverizado

Este metodo consiste en la incidencia de una dispersion acuosa (previamente pulverizada) sobre una camara calentada a alta temperatura, esto hace que las gotas de dispersion en la camara caliente se evaporen y se precipiten los granos de solido con un tamaño de partícula menor y por lo tanto mas reactivo⁹ Es importante estudiar detalladamente los procesos de activacion termica y quimica, ya que estos serviran de base para explicar los procesos mecanicos de activacion

1.1.3.-Procesos mecánicos de activación

Con el desarrollo de los nuevos materiales y las nuevas tecnologias surge una nueva rama de la quimica llamada Mecanoquimica⁶ Esta se basa en la molienda como medio mecanico para activar quimicamente el material, la cual puede ir desde cambios estructurales hasta descomposiciones quimicas propias de las activaciones térmicas y quimicas

La Mecanoquimica viene a sustituir los conceptos tradicionales de molienda, los cuales consideran que en la molienda solo se efectuan fenomenos fisicos de reduccion de tamaños de partícula En cambio, los conceptos mecanoquímicos vislumbran a los molinos como reactores, en donde se puede llevar a cabo reacciones en estado solido, asi como descomposiciones y cambios en estructuras cristalinas

Otro concepto importante de la Mecanoquimica^{7,8} es el de llevar a los sólidos a tamaños de partículas del orden de nanometros y que éstos pueden reaccionar en estado sólido, en menor tiempo y a mas baja temperatura sin importar su estructura cristalina Como es de suponer, en este tipo de activación no existe una clasificacion definida, debido a que los fenomenos que ocurren aqui caen dentro de los fenomenos de activacion termicos y quimicos, o la combinacion de ellos El unico concepto propio que se maneja son los de tamaños de partículas y distribucion de la misma Por lo tanto, la activacion mecánica depende solamente de las características propias del material, así como del tipo de molino que se utilice, incluyendo sus condiciones de operación

De tal forma, este tipo de activación se puede clasificar tomando en cuenta los principios de operación de los molinos y características intrínsecas del material en

- *Activación mecánica- química*
- *Activación mecánica- térmica*
- *Activación por nanomolienda*

a)-Activación mecánica- química

- **Activación mecánica por medio de la descomposición gaseosa de un compuesto**

La activación por este método se da a través de la molienda de un sólido, el cual se descompone o pierde algún componente gaseoso, del tipo agua de constitución, como consecuencia del calor de fricción producido dentro del molino. El ejemplo más común de esta activación es la deshidratación que sufre el yeso dentro de los molinos cerámicos industriales^{1-2 12-13}.

- **Activación mecánica vía molienda en atmósfera reactiva con inclusión de dopantes**

Esta activación se relaciona mucho con la activación química en atmósfera reactiva, solo que en ésta, también se incluye los fenómenos de molienda. Este tipo de activación se utiliza para activar sólidos poco reactivos debido a su estructura cristalina, al incluirse dopantes provenientes de la atmósfera de molienda¹⁴⁻¹⁷.

b)-Activación mecánica- térmica

- **Activación mecánica con reacciones químicas en estado sólido**

En este tipo de activación el molino que se utiliza tiene que generar grandes cantidades de calor. Esto con el objetivo de que el molino actúe como un horno en combinación con la reducción de tamaños de partícula y se puedan efectuar reacciones en estado sólido¹⁸⁻²³.

- **Activación mecánica con cambios de estructura cristalina o amorfizaciones**

Una de las activaciones mecánicas más estudiadas es la de los cambios en la estructura cristalina o amorfizaciones^{3-5,24-37} Estas mencionan que al moler continuamente, va disminuyendo la cristalinidad de los materiales hasta su completa desaparición o amorfización. Estos materiales se activan al hacerse vitreos, consiguiendo un efecto muy parecido al de la activación térmica de templado mencionado en el punto 1.1.1 inciso b) La hipótesis de esta activación menciona que este fenómeno de amorfización se debe a los pequeños cambios de temperatura y baja conductividad térmica que sufren los sólidos debido a la fricción dentro del molino^{3 22,30,38}

- c) **Activación por nanomolienda**

- **Activación mecánica por medio de la nanomolienda de partículas**

Este tipo de activación se da solamente por fenómenos de molienda, relacionados con la reducción de tamaños de partículas y generación de defectos superficiales en moliendas finísimas con diámetros críticos promedio del orden de nanómetros^{7,8,39} En los siguientes puntos se presentan los conceptos básicos de la molienda para posteriormente hilvanarlos con los procesos de activación mecánica en los capítulos posteriores

1.2.-Procesos de molienda

En el método cerámico uno de los principales pasos para la elaboración de materiales sólidos es la molienda, esta influye notablemente en los tiempos, temperatura de reacción y de sinterización de los sólidos⁹ Esto debido a los fenómenos propios de la molienda, de aumento en el área superficial y la reducción del tamaño de partícula, los cuales van íntimamente relacionados con la reactividad de los sólidos. Por ejemplo, cuando en el proceso de elaboración del cemento se tienen tamaños de partículas muy finas, la temperatura y el tiempo de sinterización o clinkerización disminuyen notablemente debido a la existencia de una mayor área de contacto entre las partículas^{1,2}

Tomando en cuenta lo citado anteriormente, a continuación se dará una introducción y clasificación de estos procesos con el fin de entender mejor estos procesos de activación mecánicos

1.2.1.-Clasificación de la molienda

La molienda se clasifica en molienda gruesa y molienda fina^{1 2 40}, la molienda gruesa también llamada trituración corresponde a la subdivisión del sólido hasta tamaños de escala relativamente gruesa, alrededor de malla 8 (2360 micras) La fina por el contrario se refiere a la subdivisión de los materiales en zonas de gran finura generalmente que pasen el 100% la malla 200 (75 micras)

Los Procesos de trituración se pueden realizar de dos formas:

- Trituración de paso único o de circuito abierto Este proceso de trituración consiste en que el material sólido pasa una sola vez por el triturador.
- Trituración en circuito cerrado Esta consiste en que el material pasado por el triturador que presente dimensiones mayores a la de una criba se retorna al triturador hasta que se tenga un tamaño menor definido por la malla

Los Procesos de molienda fina al igual que la gruesa se clasifican como:

- Molienda en circuito abierto El material de molienda pasa solo una vez
- Molienda en circuito cerrado El material pasado por el molino que no cumpla con las especificaciones de la criba retorna al molino hasta alcanzar el tamaño exigido

Tipos de Trituradores y molinos.

En este punto se presentan algunos de los molinos y trituradores comúnmente usados según su principio de molienda Estos molinos son

- Trituradores con aplicación de presión: Triturador de mandíbulas, giratorios, de cono, de cilindros

- Trituradores por choque Trituradores de martillo y trituradores por impacto
- Molinos para finos de impacto Molinos de bolas, de barras y molinos de gravedad
- Molinos para finos por aplicación de presión Molinos de bolas sobre pista en anillo, molino por rodadura también llamados molinos de rodillos arrastrados, molinos de presión sobre pista por rodadura generada hidráulicamente (molinos verticales) y prensas de rodillo
- Molinos modernos Estos se utilizan para producir tamaños de partícula ultrafina. Ejemplos molino de ranura circular, molino agitador con bolas y de vibración, y molino de contacto y velocidad con agujas (pin-mill,) entre otros

Por último, la molienda se clasifica según el estado del material en:

- Molienda vía seca el material se muele seco, con un porcentaje de humedad menor al 3%.
- Molienda- secado en donde el material entra húmedo y se seca durante la molienda a expensas del calor suministrado desde el exterior.
- Molienda vía húmeda El material se muele en un medio líquido, ya sea agua o algún solvente orgánico

Como se mencionó anteriormente, para este estudio se probaron dos tipos de molinos El de bolas tradicional con el principio de impacto o choques, y el molino de agujas con el principio de cizalla por contacto a alta velocidad A diferencia de las aplicaciones industriales en esta investigación se usaron los molinos en un sistema abierto y batch vía seca por ser a escala de laboratorio En los siguientes puntos se profundiza en los principios y ejemplos de molienda de estos molinos

1.2.2.-Principios de molienda seca en el molino de bolas

El molino de bolas consta de un tambor generalmente metálico que gira sobre un eje horizontal a cierta velocidad de rotación (velocidad crítica), dentro del mismo se encuentran los cuerpos molidores (generalmente bolas) y el material

Este tipo de molienda se fundamenta en los principios de impacto y atrición entre las bolas, el material y las paredes del molino. El material que es impactado se troza en partes, que dependen de la fuerza de impacto, de las propiedades físicas y forma de los cuerpos moledores, así como de las propiedades intrínsecas del material.

El efecto de molienda en este tipo de molino se consigue por medio de la rotación del tambor que levantan los cuerpos moledores a cierta altura crítica respecto a la pared, de donde caen encima del material y las bolas, logrando el efecto de disgregación del material. Otros factores que intervienen e influyen en la molienda o disgregación del material es la fuerza de fricción desarrollada en toda la masa, debido al rozamiento entre los cuerpos moledores y el tambor por el efecto de rotación. Este efecto es el llamado de atrición, al cual se le atribuye la molienda fina. La molienda en este tipo de molino depende de los siguientes factores de acuerdo a lo reportado en bibliografía⁴⁰⁻⁴².

Velocidad de rotación y diámetro del tambor

En sí las dos variables son dependientes, por lo tanto este factor influye en la molienda de los materiales a la hora de levantar los cuerpos moledores. Si la velocidad de rotación es muy baja los cuerpos moledores no alcanzan a levantarse y por lo tanto no muele, si la velocidad es muy alta los cuerpos moledores se pegan en las paredes del molino y por lo tanto no muelen. Por estas razones estos factores son importantes y para lograr resultados satisfactorios se debe encontrar una velocidad óptima que corresponda al diámetro del molino y al peso de bola que logre el efecto de cascada.

Tamaño, peso y tipo de los cuerpos moledores

El tamaño y peso de la bola deben de corresponder con el volumen y la velocidad de rotación del molino, para crear el efecto de molienda requerido. El efecto de molienda de las bolas grandes es por choque, mientras que el efecto de molienda de las bolas chicas es por medio de fricción o atrición. El peso de la bola afecta a la molienda a la hora de crear el efecto de cascada. Si la bola es muy pesada con respecto a la velocidad de rotación del molino esta no se levanta y no muele, si es ligera se pega en las paredes del molino y tampoco muele. Respecto a la forma de los cuerpos moledores, si se muele con bolas se obtiene una

distribucion granulometrica abierta, si se utilizan cuerpos moledores de formas irregulares la distribucion se va cerrando y si se muele con cilindros las distribuciones se cierran mas ⁴³

Grado de fricción entre la superficie interior del tambor y los cuerpos moledores^{1 40}

Esto se refiere a la rugosidad que pueden tener ciertos molinos, por ejemplo, se tendra mayor grado de friccion si la superficie interior del tambor tiene levantadores o topes a diferencia de los que no los tiene y son lisos

Los factores antes citados afectan enormemente en la molienda de los materiales, por lo tanto para este proyecto se utilizo un molino de bolas en condiciones estándar de operacion denominado molino de Bond. A continuación se muestran las condiciones en las cuales opera este molino, el cual es usado en la industria minera en pruebas de molturabilidad. Por lo anterior estas pruebas se pueden verificar y aplicar en cualquier parte del mundo.

a)- Condiciones óptimas y operativas en el molino de bolas Bond^{44,45}

El molino de bolas Bond es un molino universal de laboratorio que se utiliza para calcular la molturabilidad de minerales, es decir la energia por tonelada que se requiere para moler el material a cierta finura, esto con el objetivo de evaluar el gasto energetico y económico del material

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El molino opera con las siguientes condiciones:

- Velocidad de rotacion de 70 revoluciones por minuto
- Carga de 285 bolas en un rango de tamaño de ¾ a 1 ½ de pulgada con un peso de 20 125 Kg
- Carga inicial del material de 700 cm³

En la Figura 1 2 se muestra el molino de bolas Bond que se utilizo en este estudio

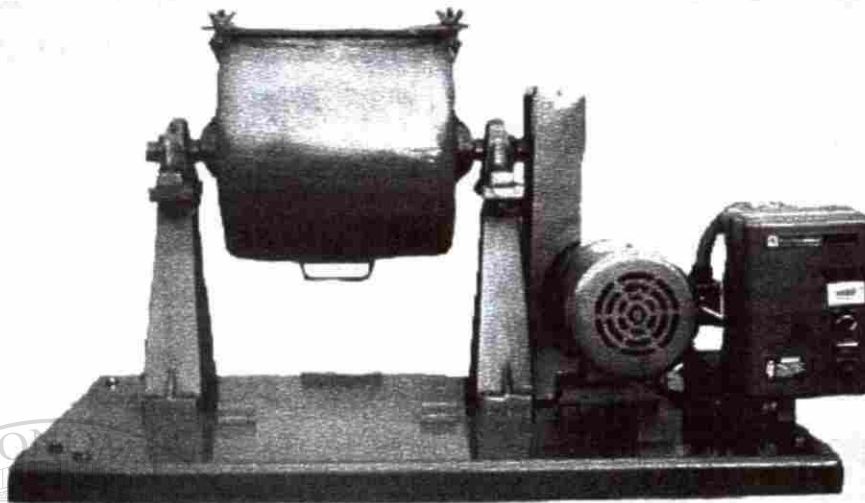


Fig 1.2.-Molino de bolas Bond

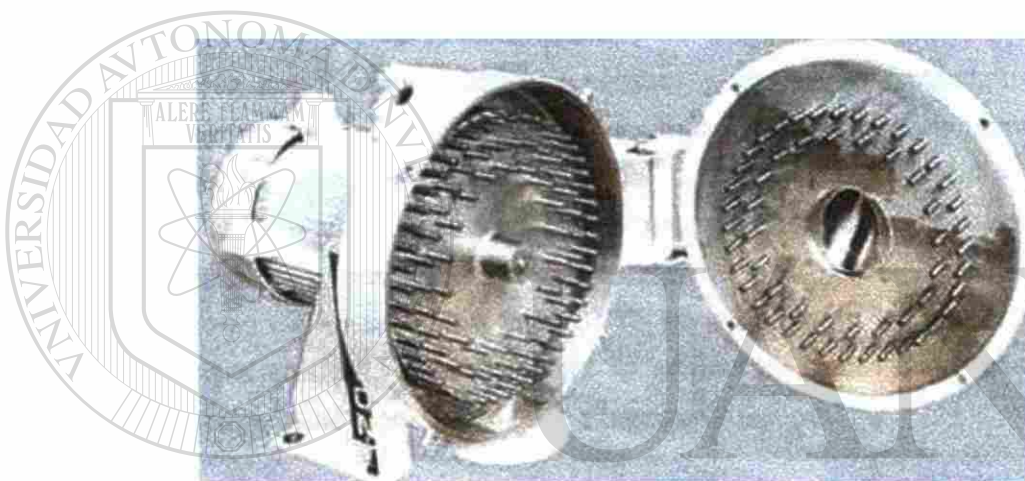
1.2.3.- Principios de molienda del molino de agujas

Este molino consta de dos discos con agujas que encajan encontrados como se muestra en la Figura 1 3 Uno de los discos se mantiene fijo y otro (disco moledor) gira encontrado a alta velocidad efectuando la molienda del material que pasa en medio de estos discos⁴⁶⁻⁴⁸ El efecto moledor en este molino se da por medio del cizallamiento que sufren las partículas entre los discos y agujas encontradas, y el impacto que sufren las partículas al ser arrojadas a las paredes del molino por las agujas que giran a alta velocidad

Este tipo de molienda se ve afectada por tres factores

- Velocidad del disco moledor
- Cantidad de material
- Flujo de aire

Segun la patente europea GB 2006737 A⁴⁹, este tipo de molino produce activacion en materiales arcillosos, puzolanicos, cementantes y materiales con alto contenido de cuarzo, yeso y cal viva. Este tipo de activacion crea energia estatica en la superficie de las particulas en un tiempo de 10^{-2} y 10^{-3} segundos, que al parecer favorece las reacciones de hidratacion del cemento. En este trabajo se trata de evaluar la forma en que se afectan las variables criticas del molino como la velocidad del disco moedor, el tiempo de molienda y el porcentaje de amorfizacion, sobre la actividad puzolanica de los materiales que se prueben. En la Figura 1.3 se presenta el molino de agujas (Pin-mill) que se utilizó para las pruebas de este estudio



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Fig 1.3.-Molino de agujas (Pin-mill)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.3 Puzolanas y Actividad puzolánica

Desde hace varias decadas, es practica universal la adicion al cemento Portland de ciertos materiales solidos, principalmente silicatos y silicoaluminatos de origen natural o sintetico llamados puzolanas. Estas adiciones confieren al cemento Portland propiedades de gran importancia, principalmente en el orden de lograr una mayor durabilidad en el cemento y en el concreto^{1 2.50-51}

Las propiedades cementantes de estas adiciones fueron conocidas por los antiguos griegos y romanos, éstos mezclaban las cenizas volcánicas del Vesubio con la cal para formar sus construcciones que perduran hasta la fecha, como ejemplo, se menciona las columnas revestidas de cenizas vesubianas en el templo de Serapis en Puzzuoli, Italia, las cuales permanecieron intactas después de estar varios siglos sumergidas en el mar. Como es de suponerse, el nombre de estas adiciones proviene de la ciudad en donde se encuentra este templo de Serapis.

1.3.1 Definición y propiedades de las puzolanas

Las puzolanas se definen como materiales que carecen de propiedades cementantes y de actividad hidráulica por sí solos, contienen constituyentes que se combinan con la cal a temperatura ambiente y en presencia de agua, dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos o gel de tobermorita¹⁻². Las puzolanas incluyen materiales naturales, artificiales y semiartificiales tales como arcillas calcinadas, cenizas volátiles, escorias de alto horno y más recientemente cascarillas de arroz calcinadas, entre otras^{2,50-51}. En el presente estudio, se tratarán las puzolanas de origen artificial, específicamente las arcillas las cuales tienen antecedentes de que pueden ser activadas de manera mecánica y térmica²⁴⁻³⁷.

Las propiedades de los cementos con puzolanas incluyen.

- Mayor durabilidad por efecto de una menor porosidad y cal libre.
- Menor calor de hidratación y permeabilidad que los hace idóneos en la construcción de presas y obras que necesiten grandes masas de concreto.
- Menor expansión en volumen durante el fraguado.
- Mejor trabajabilidad con menor presencia de segregación.
- Menor costo de producción.
- Promueve el desarrollo sustentable al consumir menor cantidad de energía para su elaboración.

Ante estas ventajas, hay que mencionar los pequeños inconvenientes que presentan estos cementos adicionados

- Mayor cantidad de agua de amasado para una consistencia dada
- Menor resistencia a la compresión a edades tempranas

1.3.2.- Clasificación de las puzolanas

En el punto anterior se mencionó la clasificación general de las puzolanas en naturales y artificiales, a continuación se presenta una clasificación más completa¹⁻²

Las puzolanas naturales se dividen en tres grandes grupos

- Materiales de origen volcánico o rocas piroclásticas, las cuales provienen de las explosiones y erupciones volcánicas. Estas se pueden encontrar en la base y cercanías de los volcanes. Se subclasifican en rocas coherentes e incoherentes, las rocas coherentes tienen una micro estructura muy porosa que las hace muy reactivas. Por otra parte las incoherentes provienen de un rápido templado, por lo que tienen un gran contenido de fase vítrea que las hace reactivas.
- Materiales de origen alterno o tobas puzolánicas: Estos materiales se componen de una ganga de material zeolítico, el cual se encuentra embebido dentro de una matriz vítrea.
- Rocas Clásticas o puzolanas de alto contenido de sílice. En este grupo se incluyen la diatomita, que es una forma de sílice amorfa hidratada compuesta de esqueletos de caparzones de algas marinas microscópicas, con un contenido de sílice cercano al 94% y de algunas rocas que representan los residuos silíceos precipitados de minerales, a los cuales se les ha extraído naturalmente los óxidos solubles.

El origen de las puzolanas naturales es muy importante, debido a que a partir de este se pueden predecir y relacionar los procesos naturales en los que se dio la activación de los materiales, y de esta manera, poder desarrollar procesos artificiales para activar compuestos carentes de puzolanidad. A continuación se presentan la clasificación y los procesos que ocurrieron para producir las puzolanas artificiales.

Las puzolanas artificiales se clasifican en 2 grupos

- Las que se obtienen directamente como subproductos de otros procesos por ejemplo las cenizas volantes (fly ash) se producen a partir del quemado de carbon mineral pulverizado de las plantas de energía eléctrica, y la microsíllica (silica fume) se obtiene a partir de la condensación del vapor de óxido de silicio, que se produce como subproducto del procesos de elaboración de metales de silicio y ferrosilicio usados en los hornos de alta temperatura
- Las que se obtienen directamente de un proceso de activación, como las arcillas, esquistos y cascarillas de arroz calcinadas, y las que son activadas mediante procesos de templado (como los caolines), químicos o mecánicos

En la Fig 1.4 se presenta una clasificación esquemática de las puzolanas basadas en los puntos anteriores

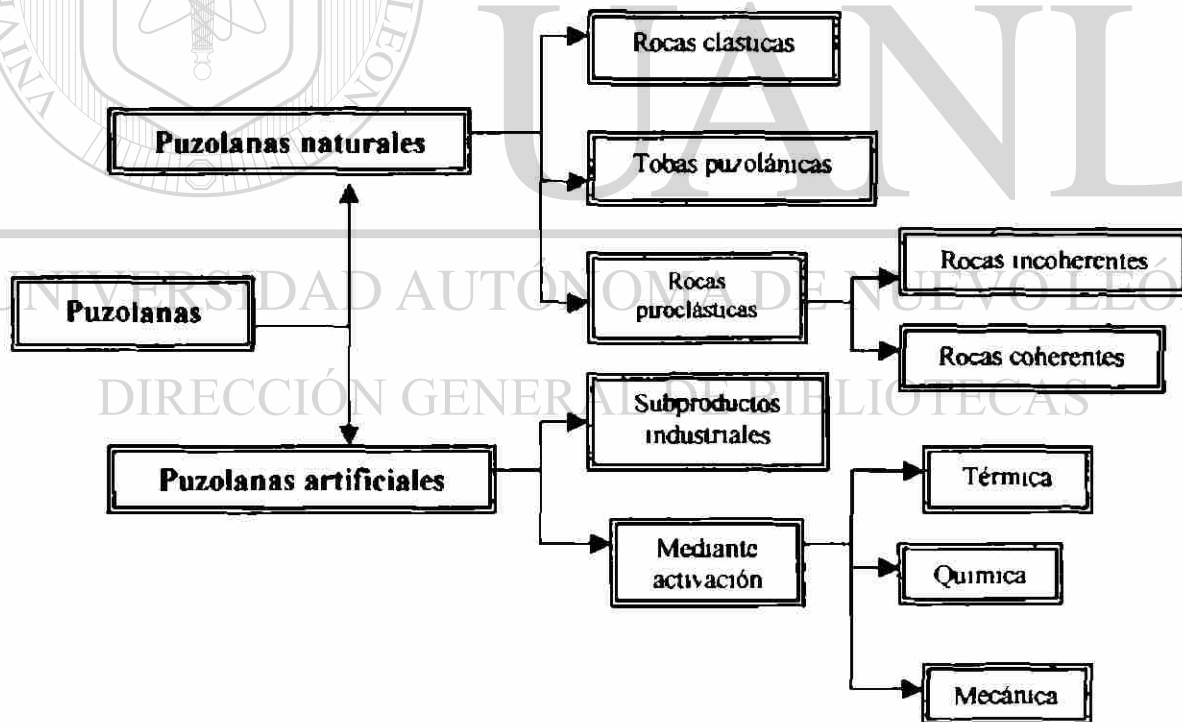


Fig 1.4.- Clasificación de las puzolanas

1.3.3.- Reacción puzolánica en el cemento Portland

Esta reacción es la que se efectúa entre los materiales capaces de reaccionar a temperatura ambiente con la cal u otras sales calcicas en presencia de agua, para formar productos estables y practicamente insolubles con propiedades y caractersticas similares a los formados durante la hidratación del cemento Portland, principalmente a la tobermorita

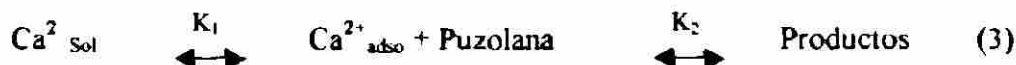
En el fraguado del cemento Portland se liberan grandes cantidades de hidróxido de calcio o cal, hasta un 20 o 30 % de todo el cemento hidratado. Esto ocurre como consecuencia de la hidratación de la alita y belita principalmente, que al reaccionar con el agua produce el gel de tobermorita y el hidroxido de calcio las cuales se pueden expresar de manera general para pastas de alita y belita completamente hidratada^{50,51}



Respecto al hidroxido de calcio liberado, este no posee propiedades cementicias, por lo que representa un grave problema en el concreto, ya que puede ser lixiviado por el agua y reaccionar con determinados agentes quimicos, lo que puede provocar expansiones que debilita la estructura y la resistencia quimica del concreto. Por lo tanto, la presencia de la puzolana en el cemento logra la desaparición o por lo menos la disminución de la cal en el concreto, mejorando las propiedades quimicas y físicas de resistencia en el mismo

El mecanismo de reacción entre las puzolanas y el hidroxido de calcio en el cemento se puede explicar de la siguiente forma

- 1 Difusión de los iones Ca^{2+} en solución liberados de la hidratación del clinker, hasta la superficie de los granos de puzolana
- 2 Adsorción de los iones Ca^{2+} en la superficie de las partículas de puzolana
- 3 Difusión de los iones Ca^{2+} a través de la capa de productos de reacción
- 4 Interacción química entre los iones Ca^{2+} y la puzolana



Los productos de reacción varían según la composición de la puzolana, por ejemplo las puzolanas que contengan alumina reactiva pueden formar aluminatos cuaternarios, mientras que para los compuestos vítreos de silicio el producto de reacción es el gel de tobermorita

En resumen y como se muestra en la ecuación 3, los iones calcio en solución reaccionan con la puzolana formando productos similares al gel de tobermorita

En las siguientes reacciones(4-10) se presentan los principales productos de reacción que se obtienen generalmente de la reacción de la cal con los principales componentes de las puzolanas que generan resistencias



Para el caolín activado($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) los productos de reacción que se obtienen son la tobermorita(C-S-H), gehlenita hidratada (C_2ASH_8) y pequeñas cantidades de aluminato de calcio hidratado(C_4AH_{13}).

En la Figura 1 5 se presenta el esquema de la reacción entre las puzolanas y el hidróxido de calcio, como se puede observar, el paso lento de la reacción es la difusión de los iones $\text{Ca}^{2+}_{\text{sol}}$ a través de la capa del producto de reacción formada alrededor de las partículas de puzolana

Este tipo de reacción heterogénea se clasifica como del tipo sólido-solución, o de disolución-precipitación, en donde el paso lento de la reacción es la difusión de los iones calcio a través de la capa de producto formada.

Finalmente, la reacción puzolánica se ve afectada por las siguientes condiciones.

- La naturaleza activa de las fases y contenido de fase reactiva, la cual se ejemplifica con el óxido de silicio en forma cristalina y en estado vítreo. El compuesto en estado vítreo es sumamente reactivo, mientras que en forma cristalina de cuarzo la reacción es casi despreciable, por lo tanto si se tuviera una mezcla de estos dos componentes la reacción se ve favorecida cuando la mezcla tiene un mayor contenido de fase vítreo.
- El tamaño de partícula y área superficial, al tener un menor tamaño de partícula la reacción se ve favorecida debido a que existe una mayor área de contacto entre los reactivos y por lo tanto la reacción se efectúa más rápidamente.
- Temperatura, esta reacción se ve favorecida al incrementar la temperatura, es decir al aumentar la temperatura, aumenta el porcentaje de reacción y se incrementa la actividad puzolánica, esto al parecer es debido a un aumento en la solubilidad de los iones Ca^{+2} y a que la reacción es endotérmica es decir que requiere calor para que se efectúe.
- La concentración entre los componentes y el medio acuoso, una concentración baja de los componentes sobre el medio acuoso favorece a la reacción debido a una solubilidad alta de los componentes sobre el medio acuoso, pero esto afecta a las resistencias de los productos de hidratación debido a que se forma una alta porosidad, por lo tanto para este factor se debe encontrar el punto óptimo entre favorecer la reacción sin que se produzca una alta porosidad, que afecten las resistencias de los productos de reacción.

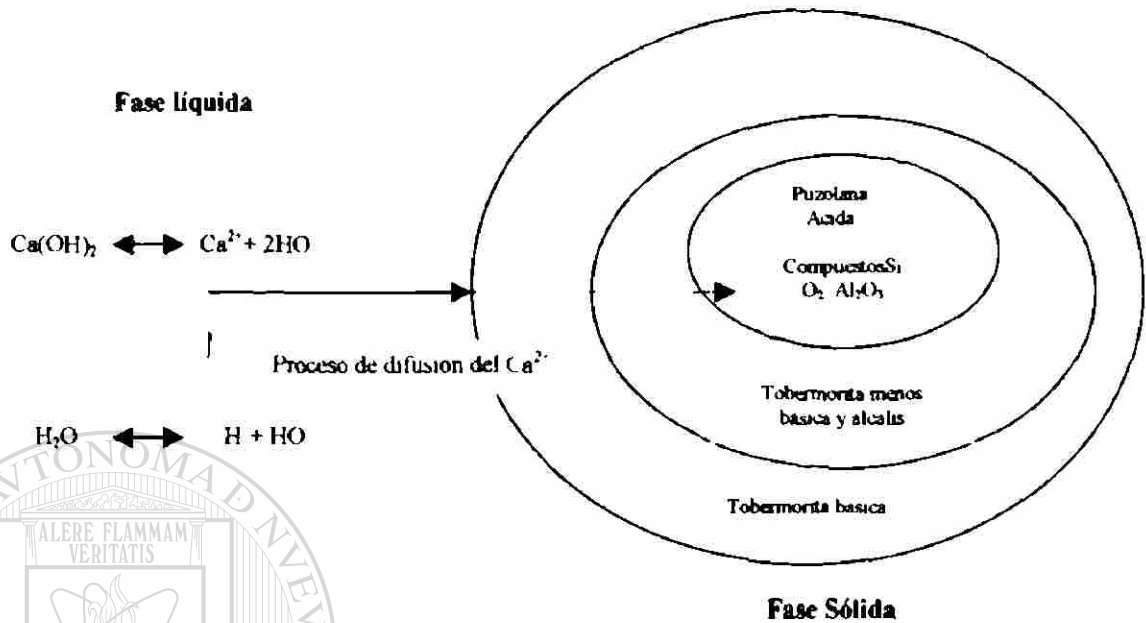


Fig 1.5.-Esquema de la reacción puzolánica heterogénea (sólido- líquido)

En el siguiente punto se muestran algunos métodos para medir la reacción puzolánica también llamada actividad puzolánica

1.3.4.- Actividad puzolánica y métodos para medirla

La actividad puzolánica se define como la capacidad de una puzolana de reaccionar con la cal y generar resistencias

Existen varios métodos para medir la actividad puzolánica, desde los métodos tradicionales de compresión hasta los que se basan en conductividades iónicas de los iones Ca^{2+} . A continuación se presentan los principios de estos métodos para medir la actividad puzolánica

- **Metodos tradicionales de resistencia a la compresion** Estos metodos se basan en la evaluacion de las resistencias a compresion que generan las puzolanas al reaccionar con el cal y formar el gel de tobermorita. Por ejemplo ASTM y UNE.
- **Metodos alternos** Estos metodos se basan en la medicion directa o indirecta de un reactivo, en donde se vea el avance de la reaccion, como ejemplo se tiene el metodo de ataque florentino que se basa en la disminucion de la cal libre del sistema en medio acido, y el de conductividad de Luxan que se basa en la conductividad electrica de la puzolana en soluciones de cal. Para utilizar estos metodos se necesita hacer una calibracion previa con resistencias a la compresion. La medicion se ve afectada por un alto contenido de alcalis.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

El presente capítulo tiene como fin mostrar la metodología seguida en la evaluación de la activación mecánica de los materiales silicoaluminosos mediante los molinos de bolas y de agujas. Esto tiene como fin determinar si estos materiales se pueden activar mecánicamente y ser utilizados como puzolanas, además de determinar cualitativamente los parámetros que podrían afectar a la actividad puzolánica.

El proyecto se divide en las siguientes partes:

1. Estudio preliminar químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX) de las arcillas existentes en las plantas nacionales de Cemex, el cual tiene como objetivo primordial la selección de aquellas que tuviesen en su composición grandes cantidades de óxidos de silicio y aluminio o fases caolínticas.
2. Caracterización granulométrica de las arcillas seleccionadas, esto con el fin de conocer la homogeneidad granulométrica de cada una de estas arcillas.
3. Caracterización química de las arcillas, con el fin de determinar la composición química de las mismas, tanto de compuestos como de fases, con el objetivo de determinar las posibles causas o fenómenos químicos de la activación mecánica.
4. Estudios de molienda y de activación mecánica en dos molinos operados a condiciones óptimas, con el fin de determinar los factores críticos que afectan a la puzolanidad.

Lo anterior se desglosa y explica a detalle a continuación:

2.1. Estudio químico preliminar

Como primer paso, se pidieron muestras de arcillas (500 gramos) a las plantas del grupo nacional de Cemex con escasez de puzolanas naturales, con el fin de determinar si sus arcillas pueden ser activadas y utilizadas como puzolanas mediante el uso de la Mecanoquímica y por lo mismo les fuera de gran beneficio económico.

Se prepararon cada una de las muestras para el análisis químico por FRX en vidrio, se analizaron por duplicado determinando así la composición química de los materiales. Los análisis químicos por FRX se realizaron de acuerdo a los procedimientos del laboratorio central de Cemex Mexico. Posteriormente se prepararon las muestras para la difracción de rayos X en polvo, esto se hizo moliendo las muestras en el mortero de agata por 20 minutos con acetona. Los difractogramas de estas muestras se corrieron por 20 minutos con un tamaño de paso de $0.025^\circ 2$ (Teta) en el difractómetro de rayos X (DRX) Siemens D-5000.

El análisis mineralógico se realizó comparando los difractogramas experimentales de las muestras contra los patrones de difracción estándares de la biblioteca electrónica ICDD del Siemens D-5000, y seleccionando las fases mineralógicas que mejor concordaban con los patrones de difracción.

2.2. Caracterización granulométrica y preparación de muestras

2.2.1. Preparación de muestras

Posterior a la selección de las arcillas, se determinó pedir a las plantas correspondientes la cantidad de 100 Kg de las muestras. Esto tomando como base ensayos aproximados de actividad puzolánica método Cemex, análisis químico, difracción de rayos X en polvo y distribución granulométrica. Una vez que se recibieron las muestras se prosiguió a prepararlas, esto es se trituró cada material hasta que pasara el 100% la malla 8, se secaron las muestras a 70°C por 12 horas y finalmente se pulverizaron las muestras en un molino de contacto o pulverizador con la misma abertura o separación del disco giratorio.

A estas muestras se les homogeneizó dentro del homogeneizador Ital por 3 horas para finalmente cuartear todo el material hasta obtener bolsas del material de 2Kg cada una. En capítulos posteriores a estas muestras se les llamará materiales seleccionados o pulverizados.

2.2.2. Caracterización granulométrica

En la caracterización granulométrica se utilizaron dos métodos para determinar la homogeneidad del material

- Retenidos malla #325 y #400 vía húmeda
- Distribución de tamaños de partícula por láser con el Malvern Master Sizer 2000

a)-Retenidos vía húmeda

Los retenidos vía húmeda se realizaron con 1 gramo de material representativo que es sometido a una presión de agua de 10 psi por 1 minuto de acuerdo a la norma ASTM establecida

b)-Distribución de tamaños de partícula por Láser

En la distribución de tamaños de partícula por láser se usó el procedimiento establecido para el Malvern Master Sizer 2000, usando como dispersante metanol, con una velocidad de bombeo del dispersante de 2975 rpm en un rango en volumen de opacificación de 13%. Para obtener resultados estadísticos más representativos de los 100 kg de muestra, se estableció realizar para cada una de estas pruebas tres repeticiones de tres bolsas escogidas al azar de 2 Kg cada una, para cada muestra seleccionada, lo que da un total de 9 muestras suficientes para establecer intervalos de confianza aceptables

Los términos estadísticos que se utilizan para expresar la homogeneidad son los mismos que los de la precisión. Por lo tanto la homogeneidad se expresa por medio de parámetros estadísticos de desviación estándar (S), coeficiente de variación (CV) y los límites de confianza (LC) principalmente

Para este estudio se prefirió expresar la homogeneidad en términos de LC del 95% en lugar del parámetro estadístico S, debido a que se necesitarían un mayor número de mediciones de una serie de datos para disminuir la incertidumbre lo cual en un proceso industrial no es factible. Por lo tanto se tomó como rango de aceptación para no volver a homogeneizar que el LC 95% obtenido experimentalmente fuera menor en magnitud que el valor *t de student* del 95% para las 9 mediciones por material.

Otro inconveniente que se tiene al expresar la homogeneidad en términos de S es que no se pueden comparar las S de los materiales cuando éstos tienen valores numéricos muy distintos, por ejemplo, no se pueden comparar S de valores numéricos de centésimas con los de las unidades por que siempre se creara que aquellas son menores, cuando no es así. Lo que sí se puede hacer es comparar CV sin importar el valor numérico ya que con este parámetro la S se corrige pudiendo comparar directamente cual valor fue más preciso. Respecto a como se expresará la homogeneidad, esta se determinará mediante la distribución acumulada de partículas *Rosin Rambler Sperling Benett (RRSB)* obtenida experimentalmente con el MMS-2000, y directamente para los retenidos malla #325 y #400.

d) Interpretación del diagrama de distribución acumulada de tamaños de partícula RRSB de acuerdo a la norma alemana DIN 66145

Este diagrama se utiliza para representar la distribución de partículas de un material determinado. Esta representación se fundamenta en que la distribución acumulada de partículas por tamaño puede ser representada por la siguiente ecuación.

$$D(d) = 1 - R(d) = 1 - e^{-(d/d')^n} \quad (8)$$

Donde R(d) es el residuo sobre el tamiz expresado como fracción decimal, d es la abertura nominal del tamiz graficando (μm), d' es la abertura nominal del tamiz que retiene el 36.8% en peso del material y n es el coeficiente de uniformidad o inclinación de la curva en el diagrama RRSB. Mediante la transformación y logaritmisación de la ecuación anterior se obtiene la siguiente ecuación que es la linealización de la distribución.

$$\text{LogLog}(1/R(d)) = n \text{Log}d - n \text{Log}d' + \text{LogLog}(e) = n \text{Log}(d) + C \quad (9)$$

Los parámetros críticos en este diagrama se obtienen graficando en el eje de las ordenadas el LogLog (1/R(d)) y en el eje de las abscisas el Log(d), de aquí se obtiene una recta que representa la distribución acumulada de partículas, la cual estará definida por solo dos características.

- 1 La pendiente (n) que proporciona información sobre el tipo de distribución de partículas, esto se traduce en que mientras mayor sea el valor de n de una distribución menor es la diferencia de tamaños entre las partículas.
- 2 El tamaño de tamiz (d'), en el cual se retiene el 36.8% del material, el empleo de este parámetro surge del hecho de que existirá un tamiz d que será igual al tamiz d', que hará que la ecuación 1 tome la siguiente forma cuando d = d'

$$R(d) = e^{-1} = 0.368 \quad (10)$$

La ventaja de realizar la homogeneidad con RRSB se vuelve importante debido a que por este método se toma toda la granulometría para determinar la homogeneidad mientras que en los retenidos solo se toma un valor de retenido.

2.3. Caracterización química

En la caracterización química se requiere conocer los análisis de composición y de fases de cada material a utilizar, esto con el fin de determinar la homogeneidad química de cada material. Para este fin se utilizaron las técnicas de FRX y vía húmeda para composición, DRX para el análisis cualitativo y el DRX combinado con el programa Origin para el análisis semi-cuantitativo de fases por integración de áreas.

a)-Análisis de composición

Estos análisis se realizaron de acuerdo al procedimiento establecido por el laboratorio central de Cemex, que a grandes rasgos consiste en realizar las pérdidas por ignición de los materiales a 1200°C, elaborar las pastillas y analizarlas en el equipo de FRX

b)-Análisis de fases por DRX en polvos

Este análisis consta de correr el patrón de difracción de las muestras, las cuales fueron molidas finamente con acetona en un mortero de agata para evitar el calentamiento de las muestras y posible desaparición de picos por consecuencia del calentamiento, así como la orientación preferencial. Posteriormente se establecen condiciones de medición en las que se favorezca una alta resolución del patrón de difracción de las muestras, finalmente se corre la muestra y se analizan las fases mineralógicas que mejor correspondan al patrón de difracción

c)- Análisis semi-cuantitativo de fases

Este se hizo a partir del patrón de difracción obtenido del análisis de fases por DRX, y se realizó identificando e integrando el área bajo la curva de cada pico del patrón de difracción, para finalmente sacar el porcentaje de cada fase dividiendo las sumas de las áreas de cada pico de la misma fase entre el área total del patrón de difracción y multiplicandola por 100.

2.4. Pruebas de molienda

En este punto se explica la metodología que se siguió para realizar las pruebas de molienda. Estas pruebas se dividen en dos partes

- Pruebas de molienda en molino de bolas Bond (MB)
- Pruebas de molienda en molino de Agujas (MA).

Tales pruebas se realizaron en condiciones óptimas para cada molino siguiendo la metodología que se presenta a continuación

2.4.1 Pruebas de molienda en molino de bolas Bond

En esta parte a 100kg de cada uno de los materiales arcillosos a estudiar, se trituraron, secaron, pulverizaron, homogeneizaron por tres horas y cuartearon hasta tener bolsas de 2 Kg cada una, se tomó una bolsa y se le midió la densidad aparente. Esto para obtener la carga óptima del molino de bolas de Bond el cual opera en condiciones óptimas, una de estas condiciones es de 700 gramos cuando la densidad es igual a 1. Por lo tanto, la densidad influye en el llenado del molino y se tiene que calcular la cantidad de muestra en base a la densidad aparente.

Una vez calculada esta cantidad se realiza una búsqueda de finura de 90-93% malla #325 y se determina el tiempo y la energía que se utilizó para llegar del sólido de partida al material molido. Nuevamente se vuelven a moler más bolsas del material, pero ahora con un tiempo de molienda de 30, 60 y 180 minutos, obviamente verificando la finura y la distribución de tamaños de partícula.

Con los materiales molidos a estos tiempos o a estas finuras se les realizan pruebas de difracción de rayos-X en polvo y actividades puzolánicas por el método Cemex a 7, 28 días (presentado a continuación), para finalmente comparar y analizar los datos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

a) Actividad puzolánica por el método Cemex

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La prueba se basa principalmente en la norma C-311 87a ASTM la cual utiliza una mezcla del 80% del cemento y un 20% de la puzolana, mientras que el método Cemex utiliza una referencia de cemento, una mezcla de 70% de cemento, 30% de puzolana, 1375 gramos de arena sílica graduada y una cantidad de agua suficiente que de una fluidez de 110 ± 5 cm. Posteriormente se elaboran 6 cubos los cuales se curan por 24 horas a 23°C y una humedad relativa del 95%. Transcurrido el tiempo se almacenan sumergidos en agua saturada con cal durante 7 y 28 días para finalmente realizarles la prueba a la compresión de la norma ASTM C-109 a 7 y 28 días de la referencia y de la mezcla.

2.4.1 Pruebas de molienda en molino de agujas

Este molino opera con una cantidad optima de material de aproximadamente 400 gramos. Por lo que se alimenta al molino en un tiempo entre 33 y 35 segundos, se deja moler por un tiempo determinado a una velocidad determinada, se apaga y se limpia el molino cuidadosamente procurando que no se pierda material.

Para este molino se determino variar 2 de sus variables criticas de molienda, la velocidad de rotacion de los discos de molienda y el tiempo de residencia. Esto con el fin de determinar como afectan dichas variables a la finura y a la actividad puzolanica.

Cada material seleccionado se muele durante 3 y 5 minutos a 3600 y 5400 rpm del disco de rotacion, posteriormente a cada material molido en estas condiciones se le realiza las pruebas correspondientes de actividad puzolánica por el metodo Cemex, distribucion de tamaños de particula por laser, las finuras via humeda y difraccion de rayos X en polvo.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 3

Resultados y discusión

Los resultados de este estudio se dividen en cuatro partes.

- En el punto 3.1 se presenta la forma en que se seleccionaron los materiales tomando como base su composición química y mineralógica
- En el punto 3.2 se muestra el estudio de la caracterización física o granulométrica de los materiales seleccionados
- En el punto 3.3 se presentan los resultados de la caracterización química de los materiales seleccionados, la cual incluye análisis químico composicional por FRX en vidrio y análisis de fases por DRX en polvos de cada material
- En el punto 3.4 se presentan los resultados de las pruebas de actividad puzolánica por el método Cemex a relación agua cemento constante de cada material seleccionado, molidos en los molinos de bolas y de agujas. De estos materiales se seleccionan aquellos que se activaron mecánicamente, esto con el fin de realizarles pruebas detalladas y explicar el tipo de activación mecánica ocurrida

3.1.- Resultados del estudio preliminar químico

En esta parte se recibieron un total de 15 muestras de materiales silico-aluminosos provenientes de las plantas *Monterrey, Torreón, Valles, Mérida, Tamuín e Hidalgo*. La relación de muestras utilizadas en este estudio preliminar es presentada en la Tabla 3.1

Tab 3.1.-Relación de muestras del estudio preliminar químico

Procedencia	Clasificación	Procedencia	Clasificación
<i>Planta Mérida</i>	Cankab Mérida	<i>Planta Torreón</i>	Arcilla Torreón
	Arcilla Tamuín 1		Arcilla Valles banco 1
<i>Planta Tamuín</i>	Arcilla Tamuín 2	<i>Planta Valles</i>	Arcilla Valles banco 2
	Arcilla Tamuín 3		
	Pizarra Monterrey		Pizarra Hidalgo 1
<i>Planta Monterrey</i>	Aluvion Monterrey	<i>Planta Hidalgo</i>	Pizarra Hidalgo 2
	Caolin Villa Reyes 1		Pizarra Hidalgo 3
	Caolin Villa Reyes 2		Pizarra Hidalgo 4

En la Tabla 3 2 se presentan los resultados de los analisis quimicos por FRX en vidrio de las muestras presentadas en la tabla anterior

Tab 3.2.-Análisis químicos en porcentajes del estudio preliminar químico

Compuesto	Pizarra Monterrey	Aluvion Monterrey	Caolin Villa Reyes 1	Caolin Villa Reyes 2	Arcilla Valles 1	Arcilla Valles 2	Arcilla Tamuín 1	Arcilla Tamuín 2
SiO_2	44.45	44.87	71.16	74.4	65.74	65.22	38.27	38.36
Al_2O_3	12.38	11.19	17.77	15.62	16.47	16.47	10.84	10.34
Fe_2O_3	6.97	3.98	0.48	0.38	2.94	2.94	3.73	3.23
CaO	15.85	17.38	0.04	0.42	0.39	0.57	21.71	20.99
MgO	1.37	1.65	0.08	0.25	1.71	1.71	1.73	1.73
Na_2O	0.89	0	0.59	0.32	0.17	0.86	0.54	0.09
SO_2	0.94	0	0.29	0.3	0.28	0.38	2.11	2.11
K_2O	1.43	1.77	0.42	0.08	0.63	0.68	1.97	3.06
TiO_2	0.48	0.49	0.1	0.2	0.66	0.66	0.37	0.44
Mn_2O_3	0.1	0.07	0	0	0.66	0.06	0.05	0.05
P_2O_5	0.05	0.36	0	0	0.11	0.11	0.1	0.1
% Pérdida	14.42	17.69	8.9	7.77	10.15	10.23	18.58	18.71
Suma	99.33	99.45	99.83	99.74	99.91	99.89	100.0	99.21

Tab 3.2.-Análisis químicos en porcentajes del estudio preliminar químico (continuación)

Compuesto	Arcilla Tamsón 3	Arcilla Torreón	Pizarra Hidalgo 1	Pizarra Hidalgo 2	Pizarra Hidalgo 3	Pizarra Hidalgo 4	Cankab Merida
SiO ₂	41.43	46.87	22.57	45.81	38.2	18.6	42.19
Al ₂ O ₃	10.42	11.05	7.79	14.93	7.57	4.77	27.89
Fe ₂ O ₃	2.31	3.8	1.84	8.35	2.76	2.26	8.37
CaO	21.23	14.81	35.32	13.68	23.98	38.62	4.59
MgO	1.68	2.04	0.08	1.16	0.68	0.77	0.79
Na ₂ O	0.47	2.05	0.07	0.03	1.43	1.77	0.18
SO ₃	2.11	0	0.51	0.54	0.52	0.51	0.16
K ₂ O	2.41	2.2	0.94	1.86	1.19	0.81	1.07
TiO ₂	0.27	0.61	0.16	0.69	0.25	0.15	0.96
Mn ₂ O ₃	0.05	0	0.02	0.01	0.11	0.11	0.12
P ₂ O ₅	0.1	0	0.11	0.1	0.02	0.02	0.06
% Pérdida	18.14	16.66	29.92	12.12	22.01	31.22	14.01
Suma	100.62	100.09	99.33	99.28	98.72	99.61	100.39

Como se observa en las tablas anteriores las muestras Caolin Villa Reyes 1, 2, Arcilla Valles 1 y 2 tienen un alto contenido de óxidos de silicio y aluminio. Lo cual los hace ideales para usarse como posibles prospectos para activarse y usarse como puzolanas. El Cankab de Merida contiene también estos óxidos de silicio y aluminio pero además contiene el de hierro que también presenta actividad puzolánica aunque este en menor proporción¹⁻².

Uno de los criterios que se usó para seleccionar los materiales fue el análisis mineralógico, el cual arrojó que las muestras de Caolin Villa Reyes y Cankab tenían en su composición fases caoliniticas y vitreas aptas para activarse mecánicamente por pérdida de cristalinidad o amorfizaciones. La Pizarra Monterrey, Arcilla Valles y las muestras restantes presentaron principalmente fases del tipo calcita y cuarzo difíciles de activar por cualquier método tradicional, por lo tanto se seleccionaron dos muestras con esta mineralogía pero con alto contenido de óxidos de silicio para probar si eran activadas mecánicamente bajo los criterios de la nanomolienda de partículas, mencionada en capítulos anteriores. Para terminar, las muestras que fueron seleccionadas bajo estos dos criterios son: el Caolin Villa Reyes banco 2, el Cankab de Mérida, la Arcilla de Valles banco 2 y la Pizarra de planta Monterrey.

3.2.- Resultados de la caracterización física de los materiales seleccionados

En toda investigación científica se requiere de la homogeneidad en las propiedades físicas y químicas de las muestras. En este trabajo, en donde se manejan relativamente grandes volúmenes de muestras, se requiere de una buena caracterización física o granulométrica que asegure un rango de homogeneidad aceptable, con el fin de comparar de manera adecuada las metodologías de activación mecánicas propuestas.

Como se describió en el capítulo anterior, una vez seleccionadas las arcillas se dispuso a pedir muestras a sus respectivas plantas, para posteriormente secar, triturar, pulverizar, homogeneizar y guardar cada muestra en bolsas de 2 Kg cada una. De aquí se seleccionaron al azar 3 muestras de cada una con el fin de comprobar la homogeneidad física del material mediante el uso de la estadística.

Los métodos que se utilizaron para la caracterización física de las arcillas fueron:

- *Distribución de tamaño de partícula por difracción de rayo Laser.*
- *Retenidos vía húmeda de mallas #325 y #400.*

El criterio estadístico tomado para aceptar la homogeneidad de los materiales seleccionados (CVR, CM, PM y AV) es que el valor experimental del Límite de confianza del 95% (LC 95%) fuese menor al valor *t de student* reportado en tablas para nueve muestras u ocho grados de libertad.

Para cada uno de los métodos el valor del LC experimental tomado fue distinto, por ejemplo para los retenidos vía húmeda por malla 325 y 400 fue directo, mientras que para la distribución de tamaños de partículas por difracción de rayo láser primero se determinaron los parámetros RRSB de "N" y "d(36.8)" para cada una de las mediciones y posteriormente utilizar estos como datos experimentales para determinar los LC y por lo tanto la homogeneidad. En la Tabla 3.3 se presentan los resultados de retenido promedio de los cuatro materiales pulverizados con sus respectivas nueve mediciones por malla de control la #325 y #400.

Tab 3.3.- Estadística de los porcentajes retenidos vía húmeda por mallas #325 y #400 de los materiales seleccionados

	Tamiz	micras	Promedio	S	LC 95%	CV
CVR	325	44	44 729	1 5329	2 0444	0 0343
	400	37	49 748	1 2528	1 6709	0 0252
AV	325	44	71 713	0 7125	0 5487	0 0099
	400	37	74 596	0 8719	0 6714	0 0117
CM	325	44	52 66	0 9619	0 7407	0 0183
	400	37	59 77	1 2841	0 9887	0 0215
PM	325	44	67 25	0 6090	0 4690	0 0091
	400	37	70 52	1 2992	1 0004	0 0184

De la tabla anterior se puede determinar que el LC 95% experimental para las 9 mediciones es menor que el valor t de 95% para 9 muestras, el cual es de 2 31. Por lo tanto se determina que las muestras caen dentro del rango de aceptación de 95% y por lo mismo todos los materiales son homogéneos y se pueden utilizar para los estudios de molienda. En la siguiente tabla se presentan los resultados promedio de las 9 mediciones de distribución de tamaños de partícula acumulados por difracción láser de los cuatro materiales.

Tab 3.4.- Porcentaje retenido acumulado promedio de los materiales seleccionados

Micras	% Retenido acumulado			
	CVR	AV	CM	PM
2000.00	0 00	0 00	0 00	0 00
1422.56	0 03	7 39	5 02	4 76
431.73	5 62	37 99	22 09	27 69
43.30	48 16	63 34	56 93	54 94
30.80	55 50	66 55	63 14	58 66
20.12	64 33	70 21	70 14	63 19
10.18	77 03	75 59	79 30	70 09
7.00	83 14	78 60	83 35	73 80
1.02	99 32	97 12	98 18	96 24
0.20	100 00	100 00	100 00	100 00

A partir de los resultados obtenidos de la tabla anterior se calcularon los valores RRSB de las 9 mediciones por material, para determinar los rangos de confiabilidad y la homogeneidad granulométrica de las muestras

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados estadísticos de los parámetros RRSB determinados a partir de los datos de distribución acumulada de tamaños de partícula

Tab 3.5.-Estadística de los porcentajes retenidos acumulados de los materiales seleccionados usando las ecuación RRSB para determinarlos

	Promedio	S	LC 95%	CV
N	0.6616	0.0157	0.0121	0.0238
Log d(36.8)	1.8800	0.0733	0.0565	0.0390
AI	0.4074	0.0075	0.0058	0.0185
Log d(36.8)	2.7039	0.3174	0.2444	0.1174
CM	0.6038	0.0108	0.0083	0.0179
Log d(36.8)	1.4123	0.0298	0.0230	0.0211
PM	0.3949	0.0473	0.0364	0.1197
Log d(36.8)	1.3952	0.0149	0.0115	0.0107

De la tabla anterior se puede observar que los LC 95% experimentales de N y Log d(36.8) para las 9 muestras fueron menores que el valor t del 95% de 2.31, por lo tanto se corrobora que los materiales son homogéneos en toda su granulometría y son adecuados para usarse en las moliendas

De los dos métodos que se utilizaron para medir la homogeneidad el que da resultados más precisos y completos son los obtenidos con la técnica de difracción de láser obtenido con el MMS-2000. Esto debido a que con este método se obtiene la homogeneidad de toda la distribución acumulada de partículas, en cambio con los retenidos vía húmeda solo se obtienen resultados parciales de retenido en una sola malla. Por lo tanto los retenidos vía húmeda son útiles para medir homogeneidad, es decir la precisión. Mientras que los obtenidos por difracción láser sirven para determinar la homogeneidad y representar la distribución granulométrica de todo el material, es decir que sirve para determinar la precisión y la exactitud de las mediciones.

Tomando en cuenta lo anterior la distribución granulométrica para los cuatro materiales es representada en la Figura 3.1 por la grafica RRSB tomada de los resultados promedio experimentales del retenido acumulado por difraccion laser de las cuatro muestras seleccionadas

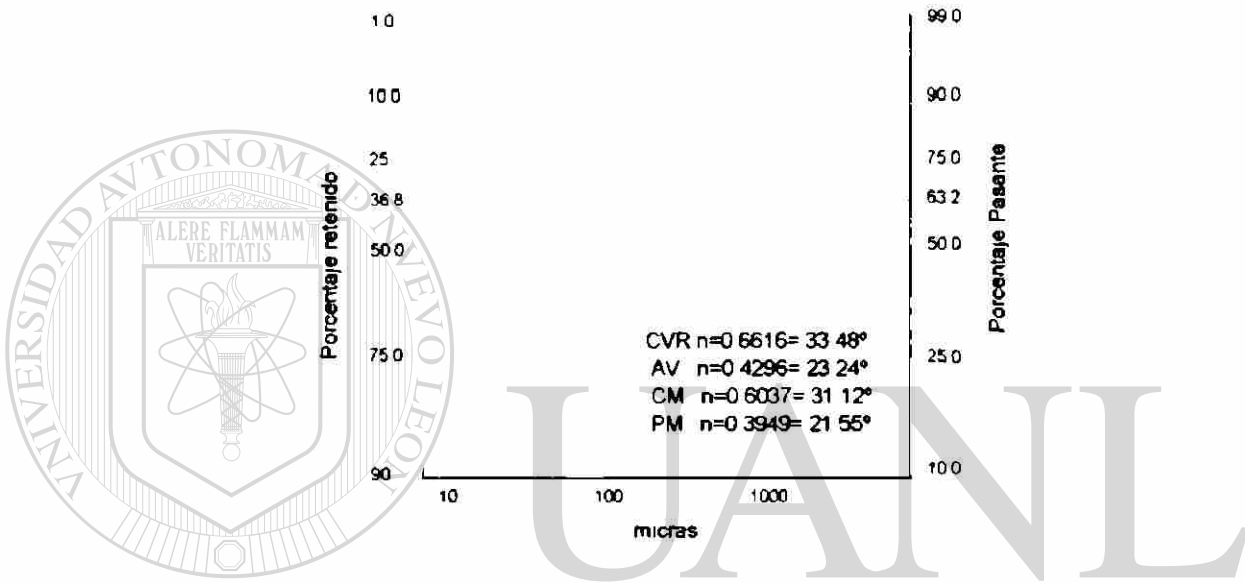


Fig 3.1.- Diagramas RRSB de los resultados promedio de las muestras seleccionadas

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Como se puede observar en la Figura 3.1 el CVR y CM tienen una distribución mas cerrada debido a que tienen un valor mas alto de N (RRSB) o una pendiente mayor mientras que la PM y AV tienen una pendiente menor y por lo tanto una distribución mas abierta con un mayores porcentajes de particulas gruesas

3.3.-Resultados de la caracterización química de los materiales seleccionados

La caracterización química es una de las partes más importantes de esta investigación, en la cual se requiere saber qué compuestos, en qué cantidad y en qué fase cristalina están presentes para entender con mayor claridad la forma en que son activados o no, según sea el caso

La caracterización química en este trabajo se divide en el análisis composicional (es decir que óxidos y en qué porcentaje), análisis cualitativo de las fases cristalinas mediante la comparación directa de patrones de DRX y el análisis semi-cuantitativo de fases cristalinas por medio de la integración de áreas de las fases cristalinas, calibrado con el programa Powder Cell 2.3 que utiliza el método de Rietveld para el análisis

Las técnicas que se utilizaron para la caracterización química de las arcillas fueron

- *Fluorescencia de Rayos X en vidrio.*
- *Difracción de Rayos X en polvo.*
- *Análisis de fases por el método de integración de áreas de cada fase cristalina calibrado para la Arcilla de Valles con método de Rietveld mediante el programa Powder Cell 2.3.*

A continuación se presentan el análisis composicional de los materiales seleccionados con el fin de conocer la homogeneidad química de los materiales seleccionados, mientras que el análisis mineralógico se utilizó para conocer las estructuras cristalinas presentes y posteriormente relacionarlas con la activación mecánica de cada uno de los materiales

3.3.1.-Análisis composicional

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados promedio de cada una de las muestras por triplicado de los análisis químicos por FRX en pastillas vidrio y alcalis vía húmeda de los materiales seleccionados

Tab 3.6.-Estadística y análisis químico promedio de los materiales seleccionados

Compuestos	CVR	Porcentajes de óxidos y LC 95%						
		LC 95%	AV	LC 95%	CM	LC 95%	PM	LC 95%
SiO ₂	72.10	1.00	27.77	0.287	38.97	0.1769	48.96	0.1005
Al ₂ O ₃	15.36	0.15	9.31	0.033	23.76	0.0598	12.90	0.0516
Fe ₂ O ₃	0.09	0.02	3.82	0.029	7.17	0.0233	4.00	0.0306
CaO	0.53	0.02	32.10	0.216	10.86	0.3573	14.22	0.0194
MgO	0.55	0.03	1.64	0.009	1.11	0.0589	1.88	0.0400
SO ₂	0.11	0.01	0.00	0.000	0.00	0.0000	0.36	0.0171
Na ₂ O	0.04	0.04	0.52	0.050	0.03	0.0552	1.41	0.1231
K ₂ O	0.50	0.01	1.89	0.000	1.10	0.0050	2.01	0.0042
TiO ₂	0.28	0.00	0.47	0.005	0.77	0.0067	0.39	0.0050
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.09	0.000	0.00	0.0063	0.08	0.0000
Mn ₂ O ₃	0.00	0.00	0.08	0.000	0.11	0.0000	0.07	0.0042
Fig _n	10.50	0.11	22.68	0.000	15.55	0.0655	13.32	0.0000
Suma	100.08	1.00	100.37	0.337	99.43	0.5572	99.61	0.0719

Como se puede observar en la tabla anterior los LC 95% experimentales de cada uno de los óxidos de los cuatro materiales es menor que el valor *t de student* del 95% de 2.31, por lo tanto se determina que los materiales tienen un rango de homogeneidad química aceptable.

3.3.2.-Análisis mineralógico cualitativo y semicuantitativo

En las siguientes gráficas se muestran las fases cristalinas que se encontraron al comparar los patrones de difracción de cada material con la biblioteca electrónica ICDD del Siemens D-5000. Para el análisis semi-cuantitativo se utilizó el programa Origin 6.0 para la integración de las áreas de cada fase cristalina y del área total para obtener su composición.

El método de áreas se calibró con la Arcilla de Valles a la cual se le realizó un refinamiento de Rietveld con el programa Powder Cell 2.3 dando porcentajes de fases muy similares. Para el Caolín Villa Reyes y Cankab de Mérida no se puede aplicar el método de Rietveld debido a que éste utiliza coordenadas atómicas de fases mineralógicas, que para estos materiales no se encuentran resueltas.

a)-Resultados del Caolín Villa de Reyes

En la Figura 3 2 se presenta el analisis cualitativo del CVR, mientras que en la Tabla 3 7 se muestra el porcentaje total estimado por areas para cada fase mineralogica presentada en la Figura 3 2

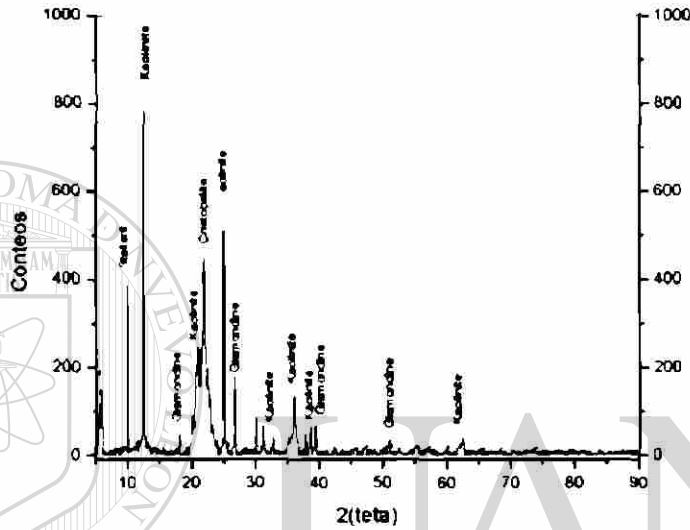


Fig 3.2.-Análisis Cualitativo del CVR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Tab 3.7.-Porcentajes de fases del CVR por el método de integración de áreas

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Fase mineralógica	Porcentaje
<i>Cowlesite (CaAl₂Si₃O₁₀6H₂O)</i>	5
<i>Stellerite (Ca₂Al₆Si₁₄O₃₆14H₂O)</i>	3
<i>Kaolinite</i>	41
<i>Cristobalite (SiO₂)</i>	32
<i>Gismondine (CaAl₂Si₂O₈ 4H₂O)</i>	6
<i>Calcite (CaCO₃)</i>	2

*Nota El porcentaje que se reporta como kaolinite consta de una mezcla de fases caoliniticas lo son Kaolinita-1Md (Al-Si₂O₅(OH)₄) y Kaolinita (Al₂O₃ 2SiO₂ 2H₂O)

b)-Resultados de la Arcilla de Valles

En la Figura 3.3 se presenta el análisis cualitativo la AV y en la Tabla 3.8 se muestra el porcentaje de fases estimado por áreas para cada fase mineralógica presentada en el siguiente difractograma

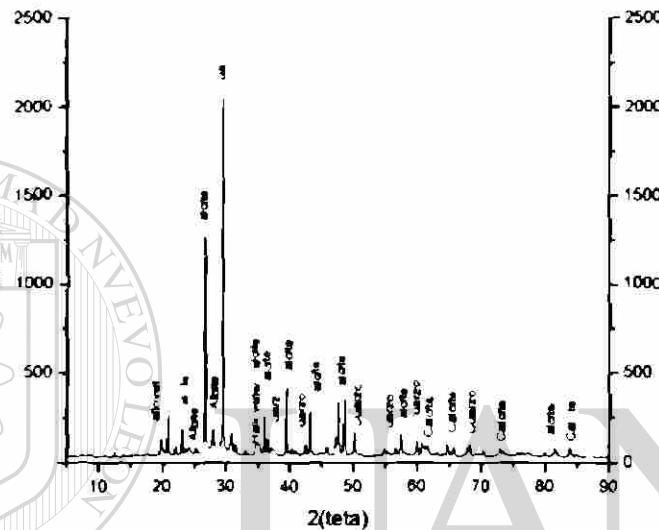


Fig 3.3.-Análisis Cualitativo de la AV

Tab 3.8.-Porcentajes de fases de la AV por áreas y por el método de Rietveld

Fase mineralógica	Porcentaje de fases por Áreas	Porcentaje de fases por Rietveld
Quartz (SiO_2)	28	28.9
Calcite ($CaCO_3$)	63	62.4
Albite ordered ($NaAlSi_3O_8$)	5	8.7
Ankerite ($Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$)	2	

*Nota El porcentaje de fases con el método de Rietveld sólo corresponde a 3 fases cristalinas, debido a que no se encontraron las posiciones atómicas resueltas en el ICSD para poderlas incluir en el Powder Cell 2.3

De la tabla anterior se puede determinar que los dos métodos para cuantificar fases son muy similares. Por lo que el método de áreas se puede utilizar para conocer de manera general el porcentaje de fases de polvos en los cuales se presenten fases mineralógicas con posiciones atómicas no resueltas como en los casos del CVR y CM.

c)-Resultados del Cankab de Mérida

En la Figura 3 4 y Tabla 3 9 se presenta el analisis cualitativo y el porcentaje de fases mineralogicas calculado por el metodo de areas para el CM

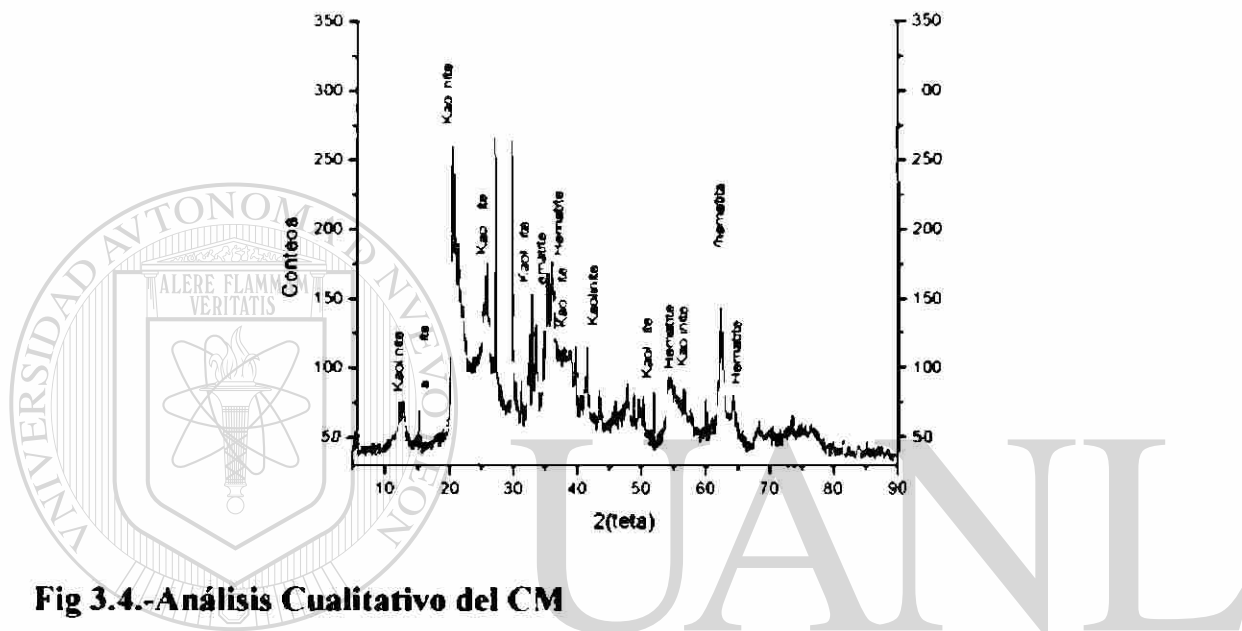


Fig 3.4.-Análisis Cualitativo del CM

Tab 3.9.-Porcentajes de fases para el CM

Fase mineralógica	Porcentaje
<i>Quartz (SiO₂)</i>	6-8
<i>Calcite (CaCO₃)</i>	10-12
<i>Kaolinite</i>	55-58
<i>Hematite (Fe₂O₃)</i>	7-10
<i>Anhydrite (CaSO₄)</i>	<2
<i>Calcite (CaCO₃)</i>	<2

*Nota El porcentaje que se reporta como kaolinite consta de una mezcla de fases caoliniticas Kaolinite-1Md (Al₂Si₂O₅(OH)₄) y Halloysite7A (Al₂Si₂O₅(OH)₄)

d)-Resultados de la Pizarra Monterrey

En la Figura 3 4 se presenta el analisis cualitativo la AV y en la Tabla 3 10 se muestra el porcentaje de fases estimado por areas para cada fase mineralogica presentada en el difractograma de la PM mostrada en la siguiente figura

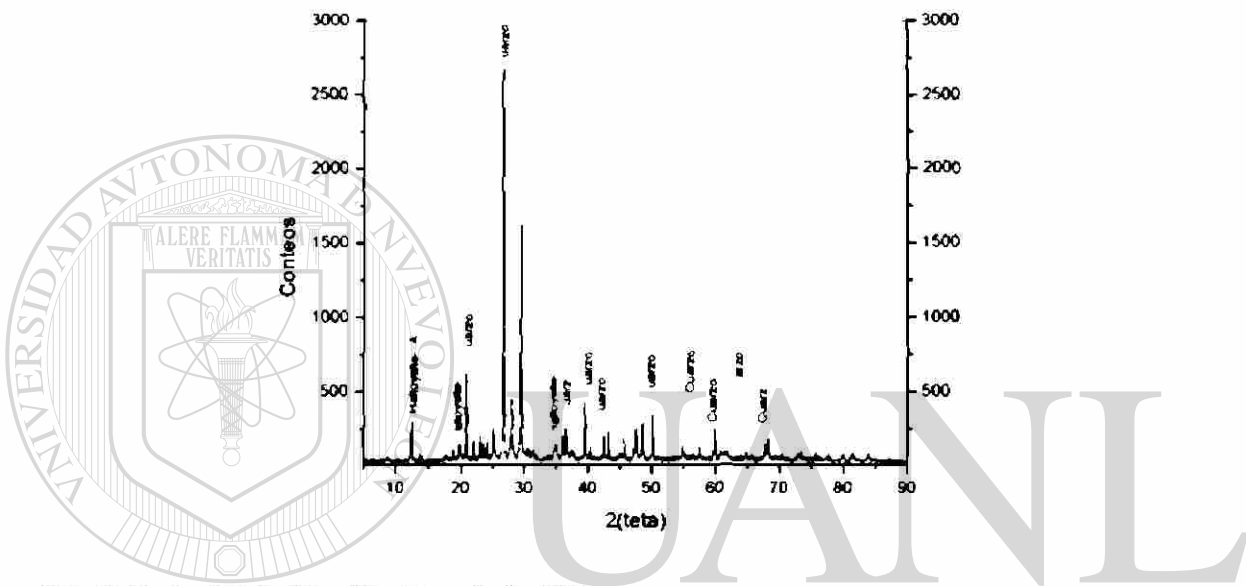


Fig 3.5.-Análisis Cualitativo de la PM

Tab 3.10.-Porcentajes de fases para la PM por áreas y por método de Rietveld

Fase mineralógica	Porcentaje de fases por Áreas
<i>Quartz (SiO₂)</i>	39
<i>Calcite (CaCO₃)</i>	35.0
<i>Albite ordered (NaAlSi₃O₈)</i>	10
<i>Halloysite 7-A (Al₂Si₂O₇(OH)₄)</i>	17

3.4.-Pruebas de Molienda en los molinos de bolas y de agujas

En esta parte se incluyen los resultados de las pruebas de actividad puzolánica por el método Cemex a 7 y 28 días a relación agua/cemento constante de 0.485, para los cuatro materiales seleccionados molidos en los molinos de bolas y de agujas. En la Tabla 3.11. se presentan los resultados de las pruebas de actividad puzolánica para los cuatro materiales molidos en los molinos de bolas (MB) y de agujas (MA) en las condiciones descritas en el capítulo anterior.

Tab 3.11.-Porcentajes de actividad puzolánica a 7 y 28 días por el método Cemex a relación agua cemento constante de 0.485 de los materiales seleccionados molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

Actividad Puzolánica por el método Cemex A/C de 0.485									
	MB	CVR		AV		CM		PM	
		7 días	28 días	7 días	28 días	7 días	28 días	7 días	28 días
Molino de Bolas	7-10 Ret	105	121	85	77	88	89	86	77
	30 min	111	130	83	78	91	91	86	77
	60 min	132	138	84	76	95	104	88	81
	180 min	138	154	86	81	106	109	88	81
Molino de Agujas	3-3600	116	127	72	67	83	88	66	67
	5-3600	107	122	71	67	83	90	69	67
	3-5400	104	120	67	69	88	91	70	68
	5-5400	103	118	67	69	92	92	71	69

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

De la tabla anterior se puede observar que el CVR y CM son los materiales que presentan mayor actividad puzolánica y por lo tanto fueron seleccionados para tratar de explicar los fenómenos fisicoquímicos que intervinieron en la activación de estos materiales. Respecto a la AV y PM se puede observar como la actividad puzolánica disminuye en lugar de aumentar a diferencia de las muestras de CVR y CM. Por lo tanto se dice que no se activaron y por lo mismo no se profundizarán en sus estudios. Las variables que se utilizarán para determinar y detallar el tipo de activación mecánica ocurrida son el diámetro crítico, la N (RRSB) y la pérdida de cristalinidad o porcentaje de amorfización. Si el porcentaje de amorfización no varía en gran proporción y el diámetro crítico disminuye, la activación se

debe a la nanomolienda de partículas. Por el contrario si el porcentaje de amorfización aumenta y el diámetro crítico permanece igual, la activación se debe a la activación mecánica térmica por amorfización o pérdida de cristalinidad.

El criterio que se tomó para determinar que una muestra presenta actividad puzolánica es que dicha muestra presente arriba de un 90% de actividad puzolánica respecto al cemento de referencia transcurridos 28 días de haberse preparado el mortero.

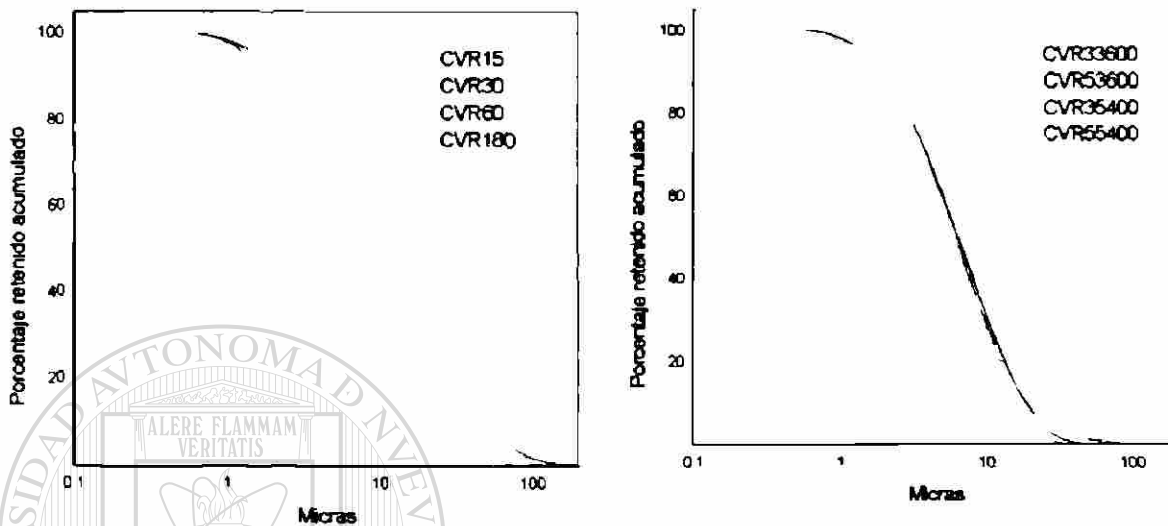
3.4.1.-Resultados completos del Caolín Villa Reyes (CVR)

En esta parte del trabajo se presentan los resultados a detalle de las pruebas de molienda en los molinos de Bond y de agujas para el Caolín Villa Reyes. El molino de Bond se utilizó en condiciones óptimas de carga de bolas y de material, es decir 512 gramos que equivalen a 700 cm³ del material, para una velocidad de rotación del molino de 70 rpm. Para el molino de agujas se molieron 400 gramos de las muestras durante tres y cinco minutos a dos diferentes velocidades 3600 y 5400 rpm. En la Tabla 3.12 se presentan los resultados de los retenidos por las mallas 325 y 400 vía húmeda del CVR molido en el molino de bolas y en el molino de agujas. Las muestras presentadas en esta tabla significan lo siguiente: (CVR15MB) Caolín Villa Reyes molido durante 15 minutos en el molino de Bond, (CVR33600) Caolín Villa Reyes molido durante 3 minutos a 3600 rpm en el molino de agujas y así sucesivamente para las demás muestras (Ver sección de abreviaturas).

Tab 3.12. Porcentajes retenidos en las mallas 325 y 400 del CVR molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

		Porcentaje Retenido			
		CVR33600	CVR53600	CVR35400	CVR55400
<i>Molino de agujas</i>	<i>Malla</i>				
	325	3.11	2.74	0.85	0.53
	400	3.57	3.29	1.23	0.67
<i>Molino de bolas</i>	<i>Malla</i>	CVR15MB	CVR30MB	CVR60MB	CVR180MB
	325	7.62	4.16	2.57	1.28
	400	14.06	8.42	4.69	1.88

En la Figura 3.6 se presentan las mediciones experimentales de las distribuciones acumulada de tamaños de partícula para CVR molido en a) MB y b) en MA.



a) Retenido acumulado del CVR molido en MB

b) Retenido acumulado del CVR molido en MA

Fig 3.6.-Porcentaje retenido acumulado del CVR en MA y MB

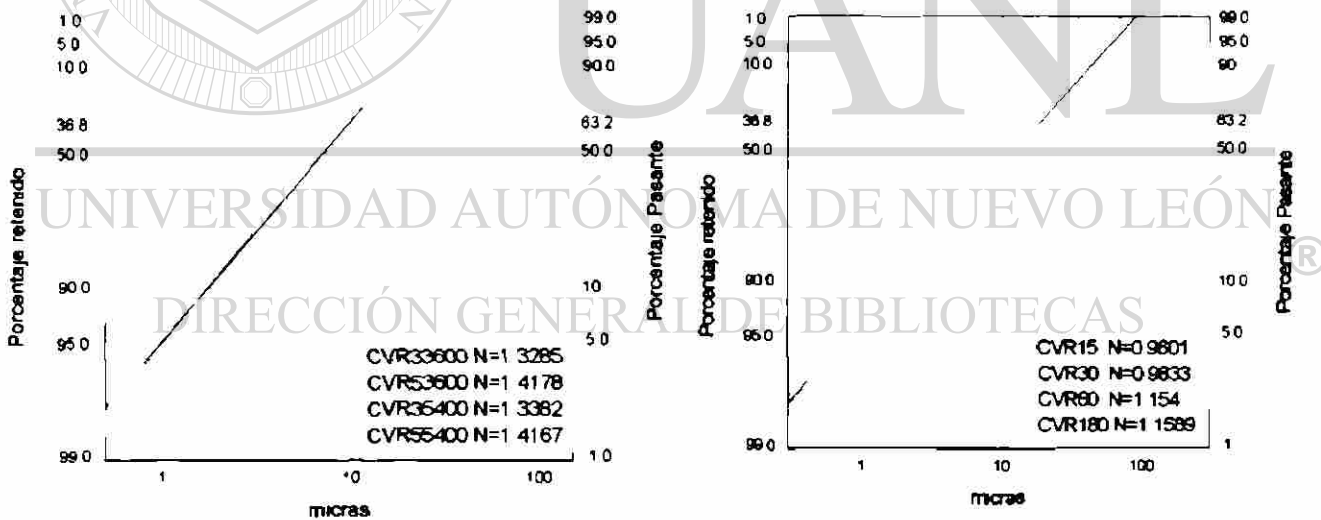
Con los datos que se obtuvieron de las mediciones de distribución de tamaños de partícula se dispuso a calcular los parámetros RRSB para representar y comparar las distribuciones granulométricas obtenidas a diferentes condiciones de molienda en los molinos de bolas y de agujas. En la tabla 3.13 se presenta los valores de $N(RRSB)$ y $d(36.8)$ con su correspondiente factor de correlación R^2 para el CVR molido en ambos molinos, esto con el fin de que al final se pueda analizar si estos parámetros afectan a la activación de los materiales y particularmente a la actividad puzolánica, por otra parte también se presenta el diámetro crítico, el cual se define como el valor experimental que tiene un mayor número de partículas de un mismo diámetro.

El diámetro crítico muestra como se va reduciendo el tamaño de partícula de una distribución conforme se va moliendo de manera real y no como el promedio de una distribución como la $d(50)$ que no es exactamente el valor que tiene un mayor número de partículas de ese tamaño.

Tab 3.13.-Parámetros RRSB para CVR en MA y MB

		Parámetros RRSB			
		CVR33600	CVR53600	CVR35400	CVR55400
<i>Molino de agujas</i>	<i>N</i>	1 3285	1 4178	1 3382	1 418
	<i>d'(36.8) micras</i>	9 383	8 390	9 376	8 269
	<i>R²</i>	0 9871	0 9936	0 9777	0 979
	<i>Diámetro crítico</i>	7 012	6 83	6 31	5 31
		CVR15	CVR30	CVR60	CVR180
<i>Molino de bolas</i>	<i>N</i>	0 9601	0 9833	1 154	1 1589
	<i>d'(36.8) micras</i>	18 49	15 52	10 832	9 628
	<i>R²</i>	0 9815	0 9808	0 9916	0 9809
	<i>Diámetro crítico</i>	17 39	14 21	11 61	8 36

En la siguiente figura se presentan los diagramas RRSB del CVR molidos en los molinos de bolas y de agujas en diferentes condiciones de molienda



a) Diagrama RRSB del CVR molido en MA

b) Diagrama RRSB del CVR molido en MB

Fig 3.7.-Diagramas RRSB del CVR molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

A partir de la Tabla 3 13 y de la Figura 3 7 se puede observar como la N (RRSB) aumenta conforme se va aumentando el tiempo de molienda en los dos molinos, en el molino de agujas se nota que a mayor velocidad del disco molidor la N (RRSB) aumenta, lo cual se corrobora en la figura mencionada El diametro critico disminuye conforme el tiempo de molienda aumenta en los dos molinos, en el MA se ve una diferencia entre el diametro critico y d (36 8), mientras que la d (36 8) dice que la velocidad del disco molidor no afecta en forma significativa en el mismo tiempo de molienda, el diametro critico dice que la velocidad del disco molidor afecta en gran proporcion al tiempo de molienda Por lo que el diametro critico proporciona informacion real acerca de como se comporta la distribucion de particulas y no solo un promedio como en el caso de la d (36 8) y d (50)

En la Tabla 3 14 se presentan los resultados detallados de resistencia y actividad puzolánica por el metodo Cemex del CVR molidos en los molinos de Bolas y de agujas.

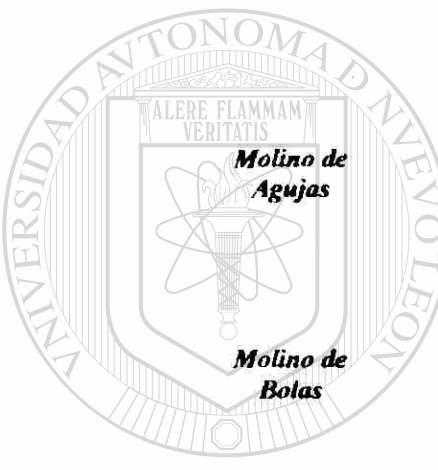
Tab 3.14.-Resistencias y actividad puzolánica del CVR molido en MB y MA a relación agua de cemento constante de 0.485

	Resultados a 7 días		Resultados a 28 días		
	Resistencia (Kg/cm ²)	Actividad Puzolánica	Resistencia (Kg/cm ²)	Actividad Puzolánica	
<i>Molino de agujas</i>	<i>CVR5-5400</i>	350	116	484	127
	<i>CVR3-5400</i>	321	107	462	122
	<i>CVR5-3600</i>	311	104	457	120
	<i>CVR3-3600</i>	309	103	448	118
	<i>CPC30R</i>	300	100	380	100
<i>Molino de bolas</i>	<i>CVR15</i>	286	105	418	121
	<i>CVR30</i>	302	111	446	130
	<i>CVR60</i>	359	132	475	138
	<i>CVR180</i>	374	138	532	154
	<i>CPC30R</i>	272	100	344	100

Como se puede observar de la tabla anterior la actividad puzolanica aumenta conforme aumenta el tiempo de molienda de los dos molinos, en el molino de agujas la actividad puzolanica tambien se ve afectada por la velocidad del disco molidor, a mayor velocidad mayor actividad puzolanica

Al igual que el tamaño de partícula y su distribución la amorfización también afecta a la actividad puzolánica, en la siguiente tabla se muestran los porcentajes de amorfización del CVR molidos en MA y MB, los cuales fueron obtenidos a partir de la integración de áreas totales de sus respectivos patrones de difracción corridos a las mismas condiciones. En la Tabla 3.15 se presenta el área total de cada muestra de CVR molida en los dos molinos de prueba MA y MB. El CVR0 es el material de referencia y fue molido en un mortero de agata con acetona para evitar calentamiento que promueva la desaparición de picos

Tab 3.15.-Porcentajes de amorfización del CVR molidos en MA y MB



Material	Área	Porcentaje de amorfización
<i>CVR0</i>	1776.45	0
<i>CVR33600</i>	1629	22
<i>CVR53600</i>	1600	28
<i>CVR35400</i>	1474	27
<i>CVR55400</i>	1423	29
<i>CVR0</i>	1776.45	0
<i>CVR15</i>	1404.7	25
<i>CVR30</i>	1383	30
<i>CVR60</i>	1041.51	48
<i>CVR180</i>	445.18	77

En la tabla anterior se nota claramente que la amorfización se afecta de gran manera al aumentar el tiempo de molienda, en las muestras molidas con el MA se ve que las que fueron molidas a mayor velocidad presentaron un mayor porcentaje de amorfización que las que fueron molidas a baja velocidad, por lo que cualitativamente se dice que la velocidad en el MA afecta en mayor proporción a la amorfización que el tiempo de molienda. Esto se verá a profundidad más adelante.

En la Figura 3.8 se presentan los difractogramas del CVR molidos en MA y MB donde se ve cualitativamente la amorfización de los patrones de difracción, la cual se manifiesta por ensanchamiento y disminución de algunos picos de los patrones de difracción.

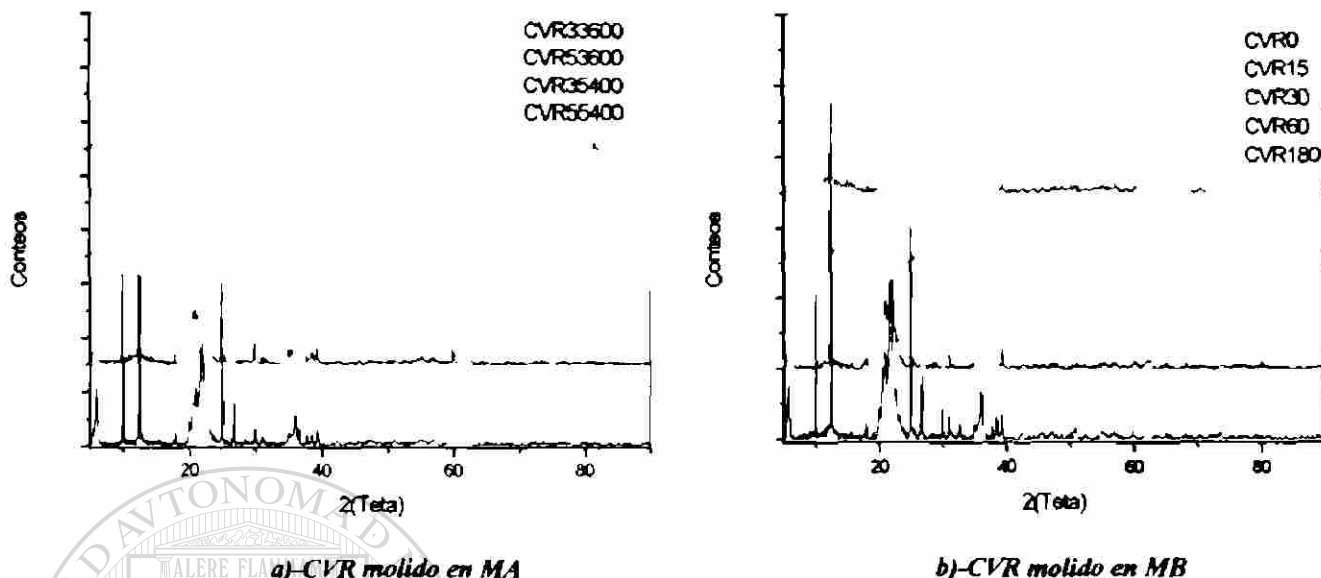


Fig 3.8.-Difractogramas del CVR molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

En el inciso b) de la figura anterior se observa como el CVR molido por 180 minutos en el molino de bolas fue el que mas se amorfizo con respecto al patrón original, mientras que el CVR molido por 5 minutos a 5400 rpm fue el que se amorfizo más en el molino de agujas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

a)-Análisis y discusión de resultados del CVR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En esta parte se correlacionan los resultados de la actividad puzolanica por el metodo Cemex con los resultados de tiempo de molienda, diametro critico, N y d (36 8) RRSB, asi como amorfizacion, esto con el fin de determinar cual de estas variables afecta en mayor proporción a la activacion mecanica de este material

En la Figura 3 9 incisos a, b, c y d se presentan los resultados de la actividad puzolanica contra tiempo de molienda, diametro critico, N(RRSB) y porcentaje de amorfizacion del CVR molido en los molinos de bolas y de agujas

En la Figura 3.9 a) se muestra la actividad puzolánica con respecto al tiempo de molienda molido en el molino de bolas y en el molino de agujas. En ambos gráficos se observa como la actividad puzolánica aumenta conforme transcurre el tiempo de molienda, en el gráfico de MA se ve además que la actividad puzolánica también aumenta al aumentar la velocidad del disco molidor.

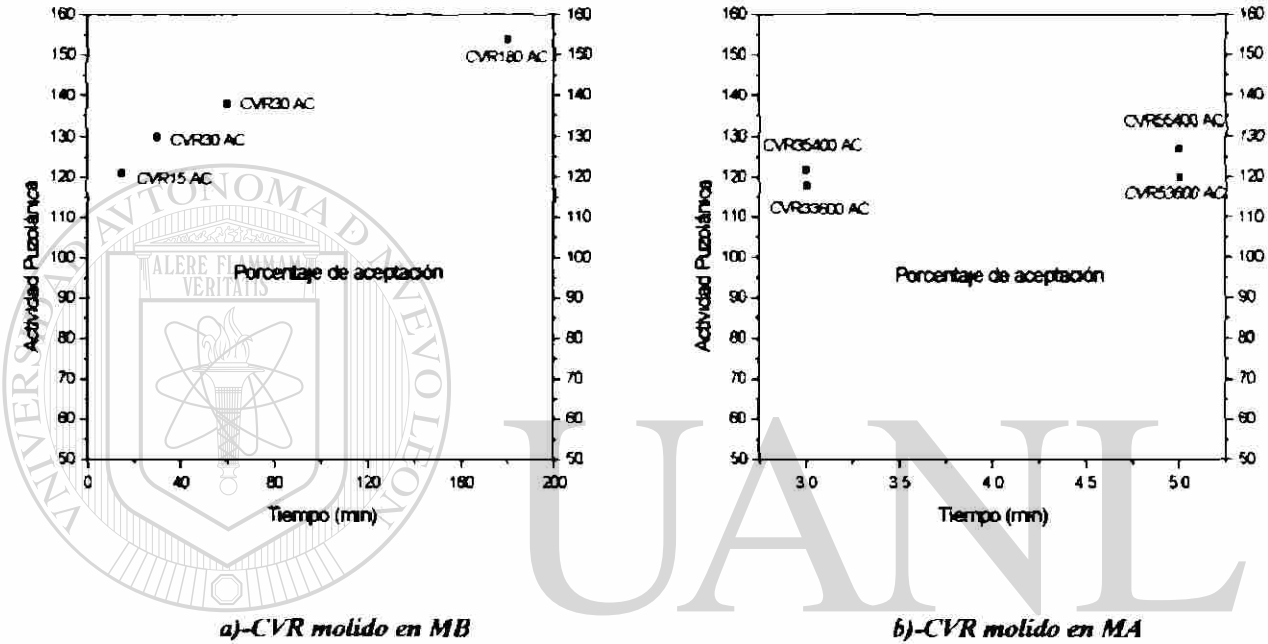
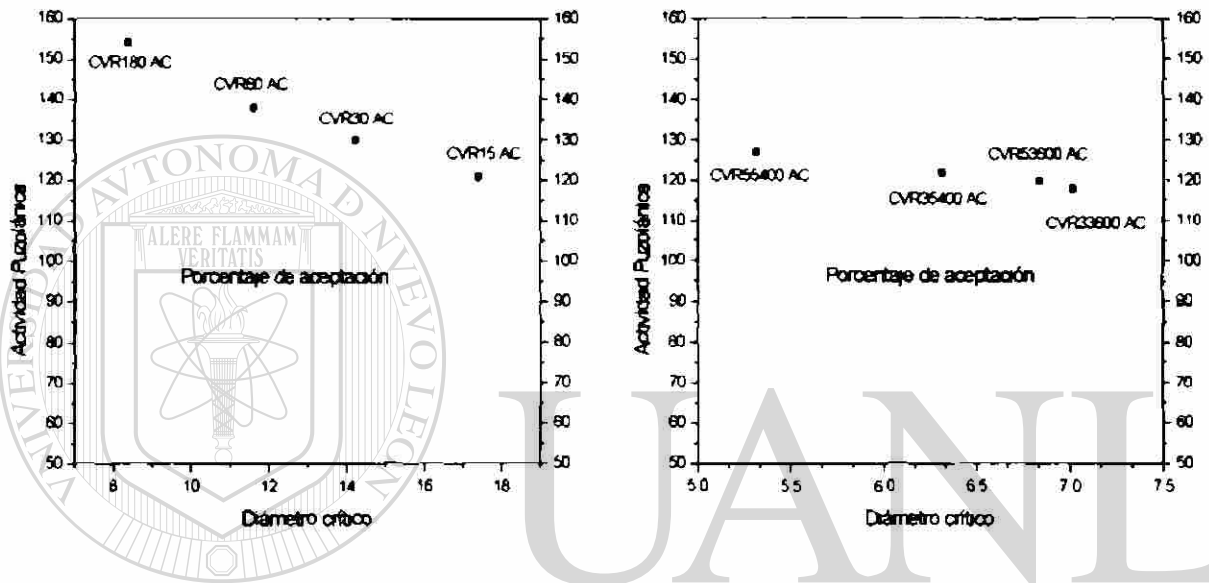


Fig 3.9 a). Actividad puzolánica contra tiempo de molienda del CVR molido en los molinos de bolas y de agujas

En la Figura 3.9 b) se presentan los gráficos del diámetro crítico respecto al tiempo de molienda, en ambos gráficos se aprecia un aumento en la actividad puzolánica conforme disminuye el diámetro crítico, en el MA se ve además que al aumentar la velocidad del disco molidor disminuye el diámetro crítico y aumenta la actividad puzolánica.



a)-CVR molido en MB

b)-CVR molido en MA

Fig 3.9. b)-Actividad puzolánica contra el diámetro crítico del CVR molido en los molinos de bolas y de agujas

En la Figura 3 9 c) se presenta la forma en que afecta el parámetro N(RRSB) a la actividad puzolanica, los graficos muestran un aumento en este parametro conforme transcurre el tiempo de molienda aunque al transcurrir determinado tiempo tiende a ser constante como se ve en el grafico del MA que a los 5 minutos de molienda e independientemente de la velocidad dio aproximadamente el mismo valor numerico y en el MB el valor de N(RRSB) a 60 y 180 minutos casi es el mismo

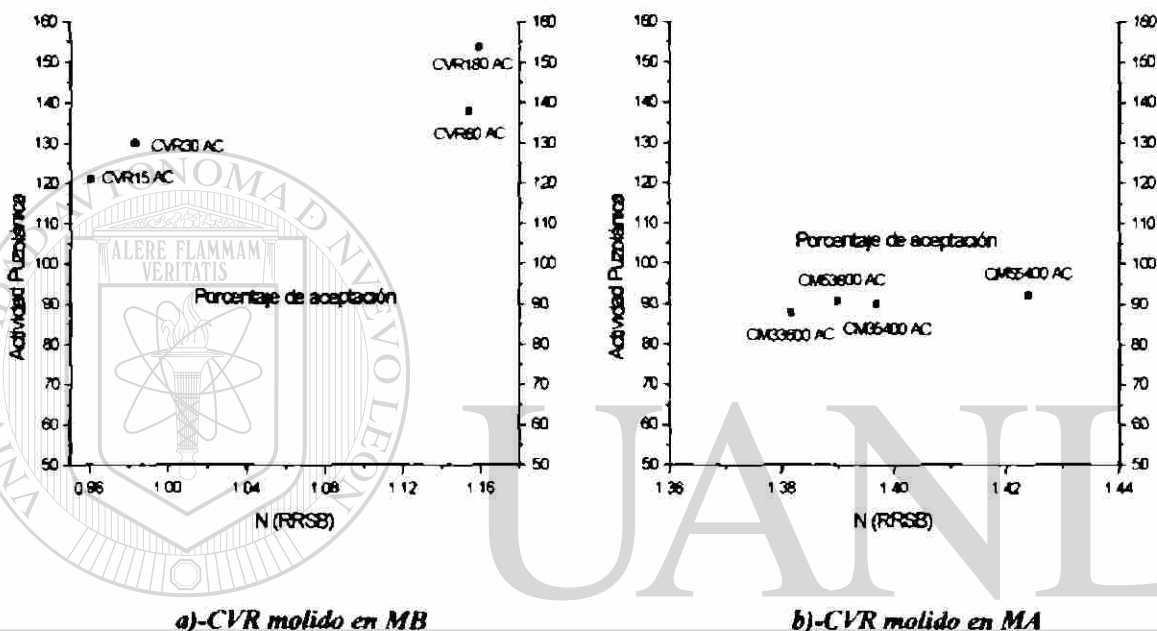


Fig 3.9. c) Actividad puzolánica contra N(RRSB) del CVR molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

Por ultimo en la Figura 3 9 d) se presentan los graficos del MB y MA de la actividad puzolanica contra el porcentaje de amorfizacion en donde se ve que al aumentar el tiempo de molienda aumenta el porcentaje de amorfizacion y al aumentar ésta aumenta la actividad puzolanica, en el grafico del MA se observa ademas que a mayor velocidad del disco molidor aumenta el porcentaje de amorfizacion y la actividad puzolanica

En la Tabla 3.16 se presenta la actividad puzolánica, diámetro crítico y porcentaje de amorfización del CVR molido en los molinos de bolas y de agujas

Tab 3.16.-Comparación de la actividad puzolánica contra diámetro crítico y porcentaje de amorfización de CVR molidos en MA y MB

	Material	Diámetro crítico	N(RRSB)	Porcentaje de amorfización	Actividad puzolánica
Molino de bolas	<i>CVR7-10ret(15min)</i>	17.39	0.9601	25	121
	<i>CVR30</i>	14.21	0.9833	30	130
	<i>CVR60</i>	11.61	1.154	48	138
	<i>CVR180</i>	8.36	1.1589	77	154
Molino de agujas	<i>CVR3-3600</i>	7.012	1.3285	22	118
	<i>CVR5-3600</i>	6.83	1.4178	28	120
	<i>CVR3-5400</i>	6.31	1.3382	27	122
	<i>CVR5-5400</i>	5.31	1.4167	29	127

De esta tabla se puede determinar que el porcentaje de amorfización es el que mas afecta a la actividad puzolánica, esto se puede comprobar al comparar los materiales molidos en MA y en MB, a pesar de que el diámetro crítico de los materiales molidos en MA son menores y que además presentan valores de N(RRSB) mas altos, es decir distribuciones mas cerradas hacia finos que los molidos en MB. La actividad puzolánica que presentan los materiales molidos en MB son mayores que los molidos en MA debido a que sus porcentajes de amorfización son mayores.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ejemplos claros al respecto se determinan al comparar el CVR7-10ret con el CVR3-3600 los cuales tienen un porcentaje de amorfización similar, pero un diámetro crítico muy distinto sin embargo presentan una actividad puzolánica parecida, por lo tanto se dice que el porcentaje de amorfización afecta en mayor proporción a la actividad puzolánica. Lo anterior se vuelve a corroborar al comparar el CVR180 con el CVR3-3600 de los cuales se puede decir que tienen un diámetro crítico similar, pero el CVR180 tiene un porcentaje de amorfización mayor que el CVR3-3600 y por lo mismo mayor actividad puzolánica.

3.4.2.-Resultados Completos del Cankab de Mérida(CM)

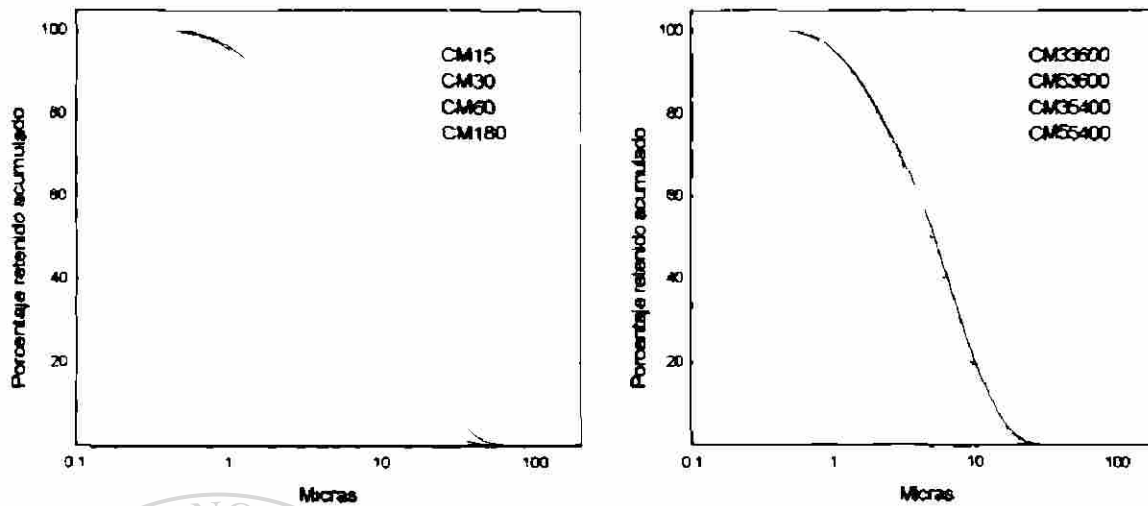
En esta parte del trabajo se presentan los resultados a detalle de las pruebas de molienda en los molinos de bolas y de agujas para el Cankab de Merida

Al igual que para el CVR el CM utilizo el molino de bolas Bond en condiciones optimas de carga de bolas y de material, es decir 716 gramos que equivalen a 700 cm³ del material, para una velocidad de rotacion del molino de 70 rpm Para el molino de agujas se molieron 400 gramos de las muestras durante tres y cinco minutos a dos diferentes velocidades 3600 y 5400 rpm En la Tabla 3 17 se presentan los resultados de los retenidos por las mallas 325 y 400 via humeda del CM molido en el molino de bolas y en el molino de agujas En donde el CM33600 significa que el material fue molido durante tres minutos a 3600 rpm en el molino de agujas, CM15MB significa que el material fue molido durante 15 minutos y así para las demas muestras (Ver abreviaturas)

Tab 3.17. Retenidos del CM molidos en MA y MB

Malla	Porcentaje Retenido				
	MA	CM33600	CM53600	CM35400	CM55400
325		3.73	2.92	1.87	1.03
400		4.21	3.53	2.57	1.67
Malla	Porcentaje Retenido				
	MB	CM15MB	CM30MB	CM60MB	CM180MB
325		8.33	7.07	3.25	1.45
400		18.32	11.04	6.52	3.46

En la Figura 3 10 a) se presentan las Mediciones experimentales de las distribuciones de tamaños de partícula realizadas en un Malvern Master Sizer 2000 del CM molido en MA y b) en MB



a) Retenido acumulado del CM molido en MB

b) Retenido acumulado del CM molido en MA

Fig 3.10.-Porcentajes retenidos acumulados del CM molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

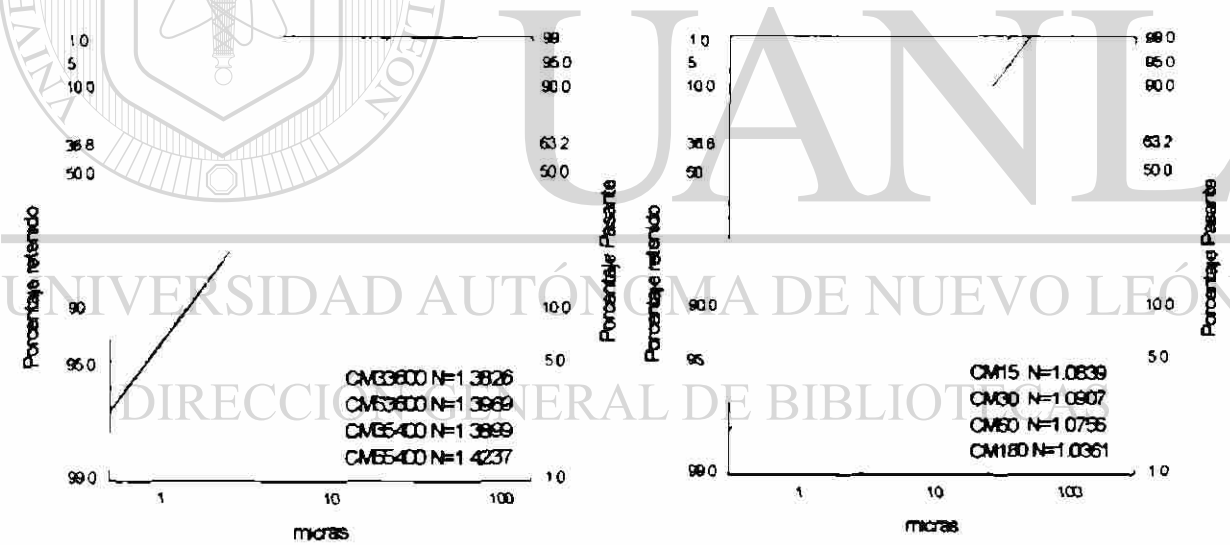
Con los datos que se obtuvieron de estas mediciones se dispuso a calcular los parámetros RRSB para representar y comparar las distribuciones granulométricas obtenidas a diferentes condiciones de molienda del molino de agujas

En la Tabla 3-18 se presentan los valores RRSB de N y $d(36.8)$ y el valor de diámetro crítico esto con el fin de analizar si estos parámetros afectan a la activación de los materiales y particularmente a la actividad puzolánica

Tab 3.18.-Parámetros RRSB para CM molidos en MA y MB

Parámetros RRSB		CM33600	CM53600	CM35400	CM55400
Molino de agujas	<i>n</i>	1 3816	1 3969	1 3899	1 4239
	<i>d</i> (36.8)micras	7 132	6 735	5 653	5 295
	<i>R</i> ² (Factor de Correlación)	0 9816	0 9936	0 9777	0 979
	Diámetro crítico	6 83	6 18	4 34	3 64
Parámetros RRSB		CM15	CM30	CM60	CM180
Molino de Bolas	<i>n</i>	1 0839	1 0907	1 0756	1 0361
	<i>d</i> (36.8)micras	18 49	9 29	8 452	8 382
	<i>R</i> ² (Factor de Correlación)	0 9815	0 9808	0 9916	0 9809
	Diámetro crítico	12 84	9 49	9 04	8 36

En la siguiente figura se presentan los diagramas RRSB del CM molidos en los molinos de bolas y de agujas en diferentes condiciones de molienda



a) Diagrama RRSB del CM molido en MA

b) Diagrama RRSB del CM molido en MB

Fig 3.11.-Diagramas RRSB del CM molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

A partir de la Tabla 3 18 y de la Figura 3 11 a) se puede observar como la N (RRSB) aumenta conforme va aumentando el tiempo de molienda y la velocidad del disco molidor en el molino de agujas En el molino de bolas la N (RRSB) aumenta al principio pero a partir de los 60 minutos disminuye lo cual puede deberse a la diferente dureza que presentan las fases presentes en el CM

El diametro critico y la d(36 8) disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda en los dos molinos En la Tabla 3 19 se presentan los resultados detallados de resistencia y actividad puzolanica por el metodo Cemex del CM molidos en MB y MA

Tab 3.19.-Resistencias y actividad puzolánica del CM molido en MB y MA a relación agua de cemento constante de 0.485

		Resultados a 7 días		Resultados a 28 días	
		Resistencia (Kg/cm ²)	Actividad Puzolánica	Resistencia (Kg/cm ²)	Actividad Puzolánica
<i>Molino de agujas</i>	<i>CM5-5400</i>	276	92	351	92
	<i>CM3-5400</i>	265	88	347	91
	<i>CM5-3600</i>	248	83	342	90
	<i>CM3-3600</i>	249	83	333	88
	<i>CPC30R</i>	300	100	380	100
<i>Molino de bolas</i>	<i>CM15</i>	263	88	337	89
	<i>CM30</i>	274	91	344	91
	<i>CM60</i>	285	95	396	104
	<i>CM180</i>	319	106	413	109
	<i>CPC30R</i>	300	100	380	100

De la tabla anterior se observa como aumenta la actividad puzolanica conforme transcurre el tiempo de molienda en los dos molinos, en el MA la actividad puzolanica también aumenta al aumentar la velocidad del disco molidor En Tabla 3 20 se presenta el porcentaje de amorfizacion del CM molido en MA y MB, obtenido a partir del metodo de áreas

Tab 3.20.-Porcentajes de amorfización del CM molidos a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

		Área	Porcentaje de amorfización
<i>Molino de agujas</i>	<i>CM0</i>	2073	0
	<i>CM33600</i>	1742	16.0
	<i>CM53600</i>	1667	19.6
	<i>CM35400</i>	1650	20.4
	<i>CM55400</i>	1630	21.4
<i>Molino de bolas</i>	<i>CM0</i>	2073	0
	<i>CM15</i>	1732	16.4
	<i>CM30</i>	1641	20.8
	<i>CM60</i>	1560	24.7
	<i>CM180</i>	1350	34.9

En la tabla anterior se nota como el porcentaje de amorfización aumenta conforme transcurre el tiempo de molienda, para las muestras que fueron molidas a mayor velocidad por MA presentaron un porcentaje de amorfización mayor. En la Figura 3.12 se presentan los difractogramas del CM molidos en MA y MB.

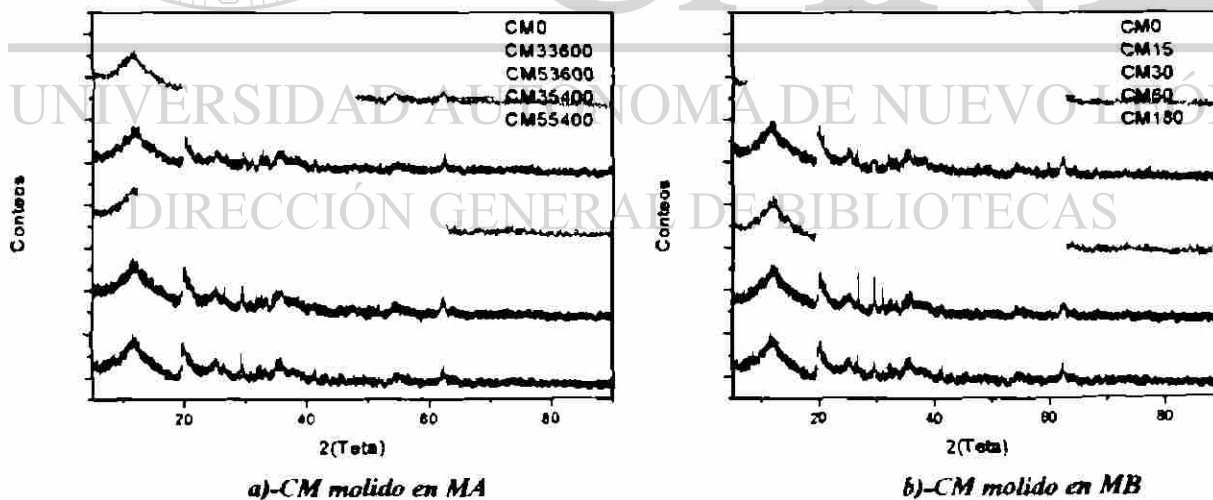


Fig 3.12.-Diffractogramas del CM molido a diferentes condiciones en los molinos de bolas y de agujas

En el inciso b) de la figura anterior se observa como el CM molido por 180 minutos en el molino de bolas fue el que se amorfizo mas respecto al patron original, mientras que el CVR molido por 5 minutos a 5400rpm del a) fue el que mas se amorfizo en el molino de agujas

Al observar estas graficas a simple vista se podria decir que todos los patrones son muy parecidos y que tienen similar porcentaje de amorfizacion, pero si se comparan a detalle se observa que al aumentar el tiempo de molienda van aumentando dos picos ubicados entre 25 y 30 de 2(Teta) los cuales corresponden a las fases cristalinas de cuarzo y calcita respectivamente

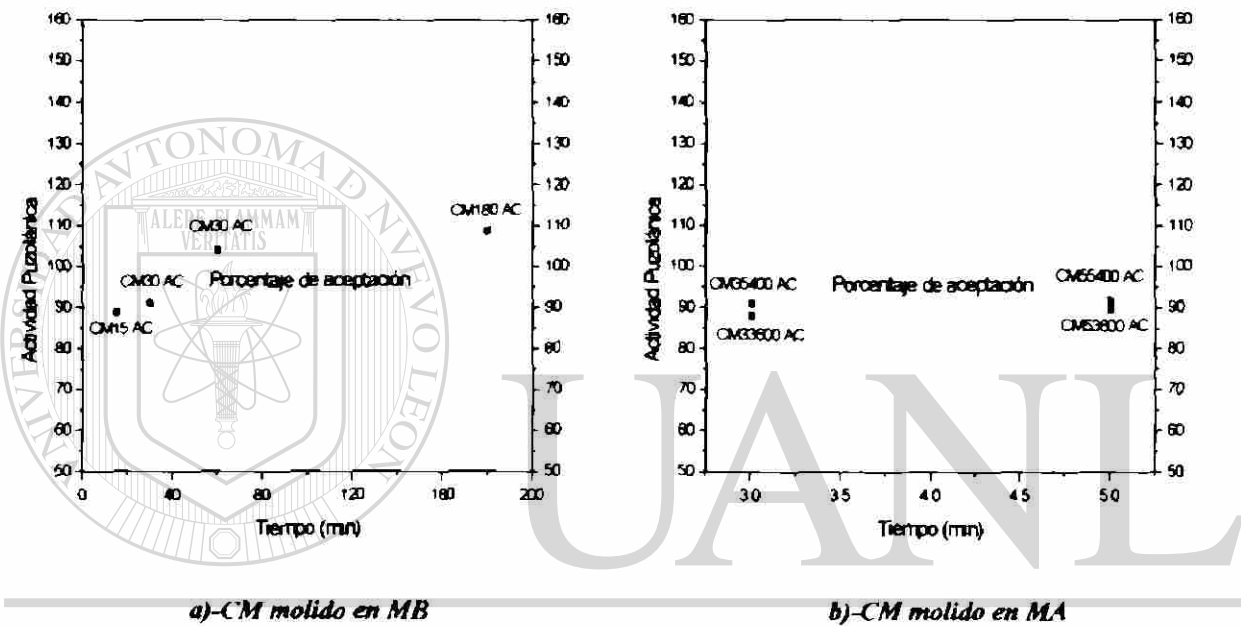
Lo anterior no quiere decir que estas dos fases se esten cristalizando o formando sino que las demas fases se estan volviendo amorfas y a estas dos no les ocurre cambio alguno, lo cual en vez de perjudicar, da una idea cualitativa de que la muestra está perdiendo su cristalinidad y por lo tanto se esta activando

a)-Análisis y discusión de resultados del Cankab de Mérida

En esta parte se correlacionan los resultados de la actividad puzolanica por el metodo Cemex a relación agua/cemento constante con los resultados de tiempo de molienda, diametro critico, N y $d(36.8)$ RRSB, así como el porcentaje de amorfización esto con el fin de evaluar cual de estas variables es la que afecta en mayor proporción a la activación mecánica del material

En la Figura 3 13 incisos a, b, c y d se presentan los resultados de la actividad puzolanica, diametro critico , N (RRSB) y porcentaje de amorfización contra el tiempo de molienda del CM molido en los molinos de bolas y de agujas

En la Figura 3.13 a) se presenta la actividad puzolánica del CM con respecto al tiempo de molienda. En el primer gráfico del MB se observa como la actividad puzolánica aumenta conforme transcurre el tiempo de molienda, en el segundo gráfico de MA se ve el mismo efecto de aumento de la actividad puzolánica conforme aumenta el tiempo de molienda y la velocidad del disco molidor.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Fig 3.13. a) Actividad puzolánica contra tiempo de molienda en MA y MB

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la Figura 3.13 b) se presentan los gráficos de la actividad puzolánica respecto al diámetro crítico, en ambos gráficos se nota que al aumentar el tiempo de molienda disminuye el diámetro crítico de la distribución de la partículas, en el gráfico del MA se ve además que al aumentar la velocidad del disco molidor disminuye también el diámetro crítico

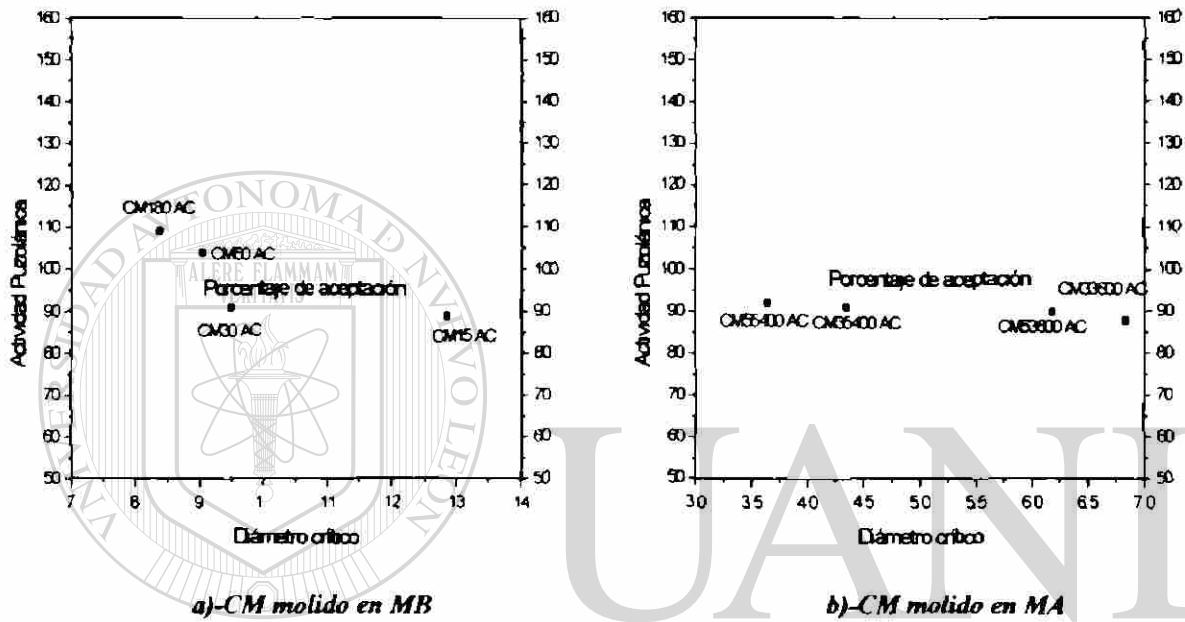


Fig 3.13. b)-Actividad puzolánica contra el diámetro crítico del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas

En la Figura 3 13 c) se muestra la actividad puzolanica contra el parametro N (RRSB), estos graficos muestran un aumento en este parametro conforme transcurre el tiempo de molienda aunque al transcurrir determinado tiempo tiende a disminuir como se ve en el grafico del MB, en el MA se nota que la N (RRSB) aumenta al aumentar el tiempo de molienda y la velocidad del disco molidor

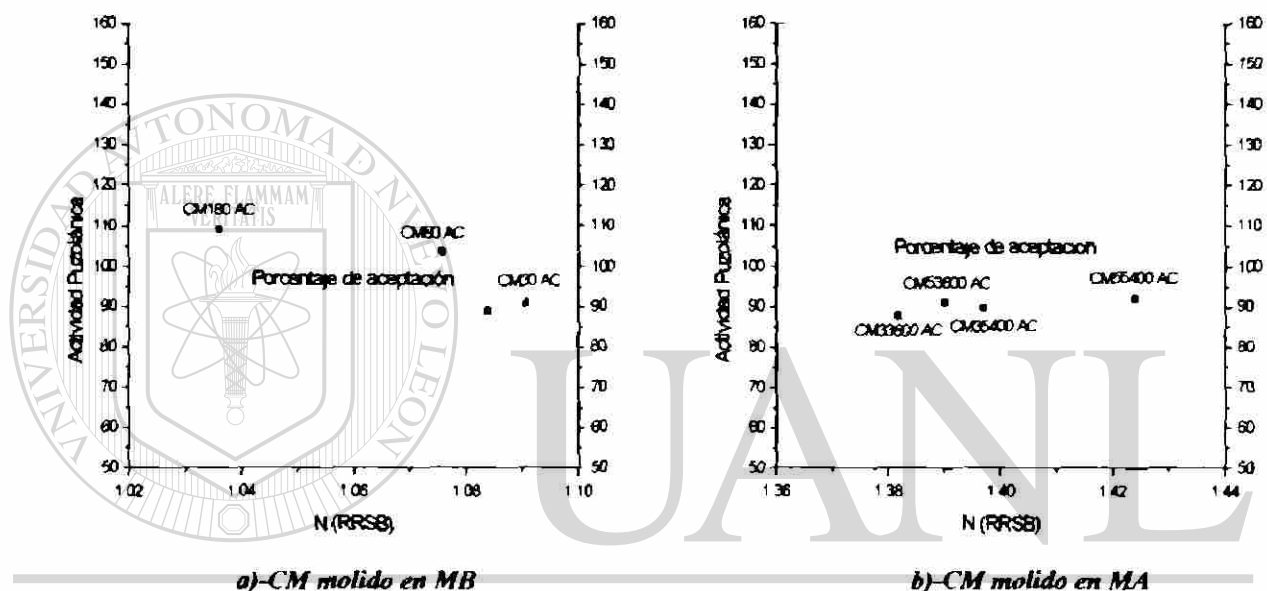


Fig 3.13. c) Actividad puzolánica contra N (RRSB) del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y de agujas

Por ultimo en la Figura 3 13 d) se presentan los graficos del MB y MA del porcentaje de amorfosidad contra el tiempo de molienda en donde se ve que al aumentar el tiempo de molienda aumenta el porcentaje de amorfosidad, en el MA tambien se observa que a mayor velocidad del disco molidor mayor el porcentaje de amorfizacion

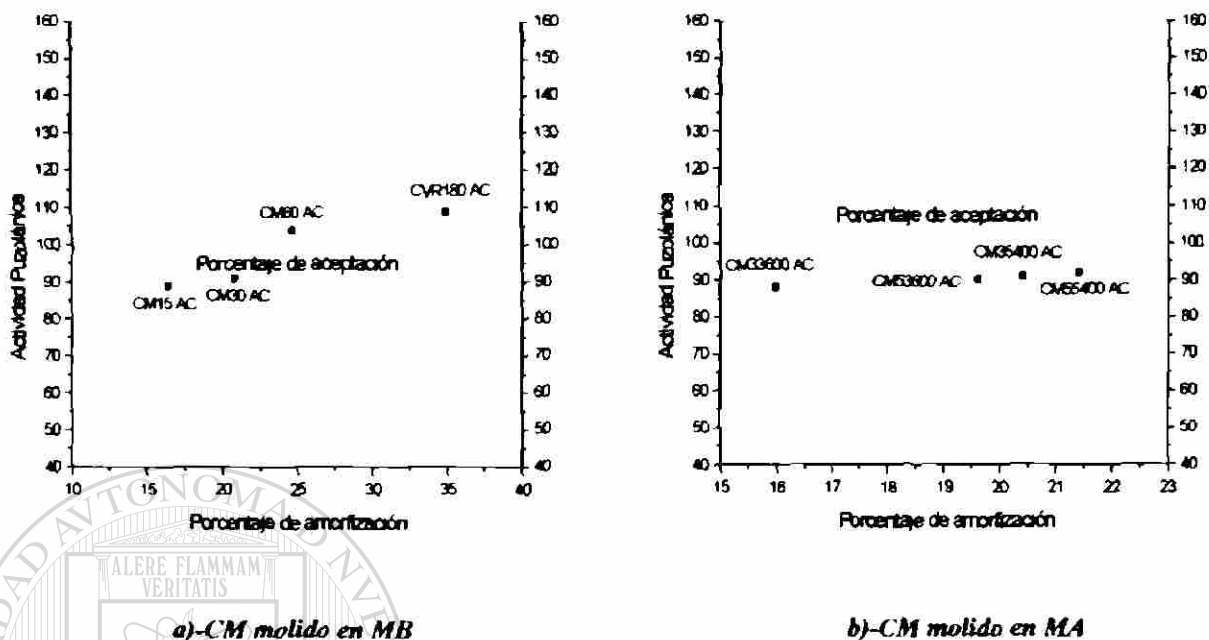


Fig 3.13. d) Actividad puzolánica contra el porcentaje de amorfización del Cankab de Mérida molido en los molinos de bolas y agujas

De la figura anterior se puede determinar cualitativamente que la activación del material depende de un efecto combinado de disminución del diámetro crítico, disminución de la N (RRSB) y aumento en el porcentaje de amorfización, siendo este el factor que afecta en mayor proporción a la actividad del material. Para corroborar esta hipótesis se pueden comparar las graficas del diámetro crítico y porcentaje de amorfización contra la de actividad puzolánica, por ejemplo los diámetros críticos del CM molidos en el MA son menores a los molidos en MB sin embargo las muestras molidas en MB presentan una mayor actividad puzolánica que las molidas en MA, lo cual se debe a que los CM molidos en MB presentan mayores porcentajes de amorfización que los molidos en MA, además N (RRSB) más pequeñas.

En la Tabla 3 21 se presenta la actividad puzolánica, diámetro crítico, N (RRSB) y porcentaje de amorfización del CM molido en los molinos de bolas y de agujas

Tab 3.21.-Comparación de la actividad puzolánica, diámetro crítico, N(RRSB) y porcentaje de amorfización del CM molidos en los molinos de bolas y de agujas

	Material	Diámetro crítico	N(RRSB)	Porcentaje de amorfización	Actividad puzolánica
<i>Molino de bolas</i>	<i>CM 7-10ret(15min)</i>	12.84	1.0839	16.4	89
	<i>CM30</i>	9.49	1.0907	20.8	91
	<i>CM60</i>	9.04	1.0756	24.7	104
	<i>CM180</i>	8.36	1.0361	34.9	109
	<i>CM3-3600</i>	6.83	1.3826	16.0	88
<i>Molino de agujas</i>	<i>CM5-3600</i>	6.18	1.3969	19.6	90
	<i>CM3-5400</i>	4.34	1.3899	20.4	91
	<i>CM5-5400</i>	3.64	1.4239	21.4	92

De esta tabla se puede determinar que el porcentaje de amorfización es el que afecta en mayor proporción a la actividad puzolánica, esto se puede comprobar al comparar los materiales molidos en MA y en MB, que a pesar de que los materiales molidos en MA presentan diámetros críticos menores y valores de N (RRSB) más altos con mayor porcentaje de finos que los molidos en MB, la actividad puzolánica que presentan los materiales molidos en MB es mayor que los molidos en MA lo que parece es debido a que presentan porcentajes de amorfización mayores.

Conclusiones

El objetivo principal que se planteo en este trabajo fue el de obtener materiales puzolanicamente activos mediante la activación mecánica, lo cual se logro al activar e incrementar la actividad puzolanica del Caolin Villa de Reyes (CVR) y del Cankab de Merida (CM) al aumentar el tiempo de molienda de los molinos de bolas y de agujas

En el capitulo 2 se elaboro una metodologia de activación de arcillas por medio de activacion mecánica Esta metodologia incluye desde los estudios preliminares y criterios para seleccionar posibles candidatos para la activacion, hasta los estudios de caracterizacion quimica y granulometrica que aseguran rangos de homogeneidad del 95% para cada material Por otra parte, se estudiaron 2 tipos de activacion mecánica por amorfizacion y por nanomolienda, tomando como base estas activaciones se realizó la selección de los parametros para estudiar ambas activaciones Por ejemplo, para la seleccion del CVR y CM se tomó en cuenta su mineralogia para ser activadas mecanicamente por amorfizacion o perdida de cristalinidad del material Por lo tanto su parametro a monitorear es el porcentaje de amorfizacion el cual esta ligado a la mineralogia propia de los materiales.

— La AV y PM se seleccionaron para la activación por nanomolienda, la cual se basa en impartir la reactividad a los sólidos solo por fenomenos fisicos de reducción de tamaños de partícula en escala nanometrica, efecto monitoreado con el diametro critico Estos dos materiales presentan en su mineralogia fases tipo cuarzo y calcita las cuales tienen un efecto despreciable sobre la perdida de cristalinidad y por lo tanto son ideales para monitorear este tipo de activacion

En el punto 3 4 se determino que el CVR y el CM aumentaron se actividad puzolanica al incrementar el tiempo de molienda de los dos molinos Al realizarles estudios detallados se logro determinar que la actividad puzolanica se habia incrementado debido a una disminucion en la cristalinidad de los materiales molidos a diferentes tiempos de molienda, clasificando este tipo de activacion como mecanica termica por amorfizacion favoreciendo la activacion a las fases mineralogicas del tipo caoliniticas o vitreas como la cristobalita

Respecto a la AV y PM se determino que no se habian activado mediante la nanomolienda, esto debido a que en los molinos probados no se llego a los diametros criticos establecidos en los antecedentes de 5 a 90 nanometros y sólo se llego a moler a diametros criticos cercanos a 300 nanometros, al probar su actividad puzolanica se determinó que no se habian activado

Como resultado de las moliendas se obtuvo que en el molino de agujas se presentan distribuciones granulometricas mas cerradas y orientadas a finos en menor tiempo que en los molinos de bolas en circuito abierto. Al variar la velocidad del disco moedor se vio que las distribuciones de los materiales se desplazan hacia diametros criticos menores es decir que tienden a cerrarse y a volverse mono granulares al pasar el tiempo de molienda

Otra caracterstica importante que se encontro al moler en este molino fue que para cada velocidad existe un diametro critico unico cuando los materiales se muelan por grandes periodos de tiempo. Esto implica que el material que halla sido molido hasta dicho diametro critico no se molera mas aunque este recirculando en el sistema, y solo se molerá aquel material que no haya llegado a este diametro.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Bibliografía

- 1 H F W Taylor “La Química de los cementos” Tomo 2 Vol 2 Enciclopedia de la Química Industrial pp 81-97 Editorial Urmo, S A de ediciones
- 2 P C Hewlett Lea’s “Chemistry of cement and concrete” Cuarta edición, pp 471-631 Editorial Arnold (1998)
- 3 D K. Arginbaev, “Development of processes for mechanical, thermal, and chemical activation” Yuzhno-Kaz Gos Univ im M O Auezova, Shymkent, Kazakhstan Izv Minist Nauki Vyssh Obraz Resp Kaz , Nats Akad Nauk Resp Kaz , Ser Khim (1999), (4) pp 91-95
- 4 M Miyazaki, M Kamitani, T Nagai, J Kano, F Saito “Amorphization of kaolinite and media motion in grinding by a double rotating cylinders mill - a comparison with a tumbling ball mill” Sekisui Chemical Co Ltd , Kyoto, Japan Adv Powder Technol (2000), 11 (2), pp 235-244
- 5 M Miyazaki, J Kano, F Saito. “Simulation of operational power of co-axial double rotating cylinders mill by Particle Element Method Research Center, Sekisui Chemical Co Ltd , Kyoto, Japan J Chem Eng Jpn (1999), 32(3),pp 257-261
- 6 J L. Dandurand, R Jauberthie “Relations entre les deformations des pics de diffraction X des cristaux soumis au broyage et la nature de leurs liaisons”, C R Acad SC Paris, Vol 281, pp531 (1975)
- 7 J Gottschaik, K Bernhardt “Mechanical activation of quartz in a vibrating mill” Inst Enrichment, DAW, Freiberg, E Ger Editor(s) Deryagin, B V Mater Vses Simp Mekhanoemiss Mekhanokhim Tverd Tel, 5th (1977), Meeting Date 1975, pp 24-30

8. J C Benezet, A Benhassaine "Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders" Laboratoire Genie Particulaire, Ales School of Mines, Ales, Fr Powder Technol (1999), 105(1-3), pp 167-171
- 9 N Alvarez "Metodos quimicos para la obtencion de materiales ceramicos" Fundamentos de la ciencia y tecnologia de los materiales, Instituto de materiales y reactivos, Universidad de la Habana Cuba, Primera y única edicion, pp 147-154.
- 10 L Smart, E. More "Una introduccion a la quimica del estado solido" Editorial Addison-Wesley Iberoamericana
- 11 A R West "Solid state chemistry and applications" Edited for John Wiley and sons Ltd (1996), pp125-200
- 12 A Z Juhasz "The mechanochemical activation of gypsum and anhydrite Hung Epitoanyag (1988), 40(4), pp 143-4
- 13 G Goswami, B N Mohapatra, P K Panigrahy, J P Panda "Aplication of X- ray Diffractometry in Communion of Gypsum" 3v008, 4pp Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)
- 14 A Katz "Fly Ash Blended Cement Activated by a Strong Base", 3ii083, 4pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)
- 15 Fernandez-Jimenez, F Puertas "Kinetic Study of Alkali- activated Blast Furnace Slag" 3ii098, 4pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6(1997)
- 16 W J McCarter, H Ezirim "Characterising Reactivity of Alkali Activated Puzzolans" 3ii112, 4pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)

- 17 L G Shumskaya, T S Yusupova, E A Kirillova. "Mechanochemical modification of zeolites by ammonium phosphates" *Ob'ednennyyi Inst Geol Geofiz. Miner, Sib Otd RAN, Novosibirsk, Russia Khim Interesakh Ustoich Razvit* (1998), 6(2-3), pp 235-239
- 18 V Nivoix, F Bernard, E Gaffet, P Perriat, B Gillot "Mechanical activation conditions of the Fe_2O_3 and V_2O_3 mixture powder in order to obtain a nanometric vanadium spinel ferrite" 9th European Symposium on Comminution, pp 243-452, Albi France (1998)
- 19 Y Murakami, D Shindo, F Saito "Mechanochemical Synthesis of CaTiO_3 from a CaO-TiO_2 mixture and its HR-TEM observation" 9th European Symposium on Comminution, pp 252-262, Albi France (1998)
- 20 A Z Juhasz, "Kinetics of mechanochemical reactions". *Epitoanyagok Tansz, Budapesti Musz Egy, Budapest, Hung Epitoanyag* (1975), 27(9), pp 337-43.
- 21 N J. Welham "Mechanical activation of the solid-state reaction between Al and TiO_2 " Research School of Physical Sciences and Engineering, Department of Electronic Materials Engineering, Australian National University, Canberra, Australia *Mater Sci Eng., A* (1998), A255 (1-2), pp 81-89
- 22 G D Semchenko, I. N Opryshko, E E Starolat, K P Vernigora "A new direction in the creation of ceramic materials with a specified composition and structure". Part II Theoretical foundations of low-temperature synthesis of SiC from gels and practical realization of this process in the technology of ceramics and refractories 2. Mechanochemical synthesis of silicon carbide and oxynitride in modified powders of refractory compounds Kharkov State Polytechnical University, Ukraine *Refract Ind Ceram* (2000), 40 (11-12), pp 489-494
- 23 G D Semchenko, I N Opryshko, Ya N Goncharenko, N S Chopenko, L A Angolenko "Mechanochemical synthesis of mullite" Khar'kov State Polytechnical University, Khar'kov, Ukraine *Glass Ceram* (1999), 56(11-12), pp 393-396

- 24 T Nakano, M Kamitani, M A Senna "New inorganic bonding agent from mechanically activated kaolin" Kyoto Technology Center, Sekisui Chemical Co., Ltd., Kyoto, Japan Mater Sci Forum (1996), 225-227 (Pt 1), pp 587-592
- 25 J N Liu, M R Silsbee, D M Roy "Strength and hydration of an activated Alumino Silicate Material" 3ii114, 6pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)
- 26 Z Sekulic, M Stefanovic, B Zivanovic "Mechanical activation of ordinary Potland Cement and Cement with additives" 3ii028, 5pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)
- 27 L J Andric, S Milosevic "Mechanochemical activation and reactivity of processed material" 9th European Symposium on Comminution, pp 269-279, Albi France (1998)
- 28 Z Juhasz "Mechanochemical activation of silicate minerals" Asvanybanyaszati Kut Szolgalat, Eger, Hung. Kem Kozlem (1969), 31 (3), pp 227-66
- 29 S Meissner, V. V Timashev, L. M. Sulimenko "Mechanochemical activation in the synthesis of tricalcium silicate" Mosk Khim -Tekhnol Inst, Moscow, USSR Avail VINITI Deposited Doc (1982), pp 278-79
- 30 Z Juhasz, H Veszprem, "Mechanochemical phenomena during fine grinding of clay minerals" Sprechsaa (1985), 118 (2), pp 110-14, 116-19
- 31 A V Usheroov-Marshak, Y A Bondar "Calorimetric examination of mechanochemical activation of the cement hardening processes" Kharkov Civil Engineering Inst, Kharkov, Peop Rep. China Proc Int. Conf. Mechanochem, 1st (1993), pp 2 172-5

- 32 H Lu, J Zhong, Y Fan "The mechanochemical activation of belite" Department of Inorganic Material Science and Engineering, South-China University of Technology, Canton, Peop Rep China Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban (1996), 24 (3), pp 116-123
- 33 A Z Juhasz "Colloid-chemical aspects of mechanical activation" University of Veszprem, Budapest, Hung Part Sci Technol (1998), 16(2), pp 145-161
- 34 I G Mitov, V N Blaskov, R K Stoyanova, V I Mitrov "Study of the mechanochemical activation of Fe(III) molybdate" Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulg Bulg Chem Commun (1998), 30 (1-4), pp 422-429
- 35 K Johansson, C Larsson, O N Antzutkin, W Forsling, H R Kota, V Ronin "Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement". ²⁹Si magic-angle-spinning NMR study Division of Inorganic Chemistry, Lulea University of Technology, Lulea, Swed Cem Concr Res (1999), 29 (10), pp 1575-1581.
- 36 Y K Shchipalov "Physicochemical aspects of mechanochemical activation of glass powders" Ivanovo State Chemical Engineering University, Ivanovo, Russia Glass Ceram (1999), 56 (5-6), pp 167-169
- 37 A Z Juhasz, E. Kristof-Mako. "Selective solubility of aluminum and iron as a function of mechanical activation of kaolin" University of Veszprem, Veszprem, Hung Hung J Ind Chem (2000), 28 (2), pp 135-138
- 38 F K Urakaev, V V Boldyrev "Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices" I Theory United Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia Powder Technol (2000), 107 (1-2), pp 93-107.

- 39 M Sorescu, D Tarabasanu-Mihaila, L Diamandescu. "The role of particle morphology in the mechanochemical activation of hematite" Physics Department, Duquesne University, Pittsburgh, PA, USA *J Mater Synth. Process* (1999), 7 (3), pp 167-173
- 40 W Duda "Manual Tecnológico del Cemento" Primera edición pp 131-136 (1986)
- 41 P Somasundaran, G Onoda, L Hench "Theories of grinding" Ceramic processing before firing, Ed , John Wiley and Sons, 1987, pp 105-121
- 42 Labahn/Kohlhaas "Prontuario del cemento". Editores tecnicos asociados SA de CV Barcelona España Editorial ETA, pp 189-3
- 43 S G Malghan "Comminution" Ceramic division national institute of standars and technology Ceramic processing before firing, Ed , John Wiley and Sons, 1987, pp 247-49
- 44 F C Bond "Crushing and grinding calculations" *Mining Engineering*, May 1952. pp 187-91
-
- 45 F C Bond "Standar grindability Test Tabulated" *AIME Trans*, pp 183, 313, *Mining Engineering* 1949
- 46 R Rasper, K Husemann, R Wolf "Size reduction in a novel pinned disk mill" *Forschungsinst Aufbereit, Freiberg, Germany Chem -Ing.-Tech* (1992), 64 (11), pp 1013-15.
- 47 V C Marshall "The mechanism of comminution in pin mills" *Bradford Inst. Technol* , Bradford, Engl *DECHEMA-Monogr* (1966), 57 (993-1026), pp 729-39
- 48 M A. Tuezuen, B K Loveday, A L Hinde "Effect of pin tip velocity, ball density and ball size on grinding kinetics in a stirred ball mill" *Mintek, Private Bag X3015, Randburg 2125, Transvaal, S Afr Int J Miner Process* (1995), 43 (3-4), pp 179-91

- 49 Patente europea GB 2006737 A
- 50 A. C Rabilero "Contribucion a la quimica de las puzolanas" Cemento Hormigon (revista tecnica) Año LXIX Febrero 1998 N° 781 Bouza pp 129-137
- 51 A C Rabilero. "Las Puzolanas Cinetica de Reacciones" Editorial oriente, Santiago de Cuba (1988).
- 52 M P Luxan, M I Sanchez de Rojas, M Frias "Investigation on the fly ash calcium hydroxide reactions" Instituto Eduardo Torroja Cement Concrete Research Vol 19, pp 69- 80, (1989)
- 53 Skoog and Leary "Análisis Instrumental" 4ª Edicion Mc Graw Hill, (1979)
- 54 J C Miller, J N Miller "Estadística para Química Analítica" 2ª Edicion. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, USA (1993)
- 55 H M. Rietveld "A Profile Refinement Method for Nuclear an Magnetic" J Appl Cryst 2, pp 65-71 (1969)
-
- 56 N Scian, J M. Porto Lopez, E. Pereira. "Mechanochemical Activation of High Alumina cements hydration Behaviour". Cement Concrete Research. Vol 21, pp 51-60, (1991)
- 57 J Neubaner, H. Pollmann, H W Meyer "Quantitative X-ray Analysis of Clinker and OPC by Rietveld Refinement" 3v007, 12pp, Vol 3 Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement Gothenburg, Sweden, June 2-6 (1997)
- 58 G Goswami, B Mohapatra, J D Panda "Gypsum deshydration during comminution and its effect on cement properties" Ellis Horwood Ltd, Chichester, England (1990)

59 H P Klug, L E Alexander "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials" J Wiley, New York (1974)

60 Willard, Merrit, Dean, "Metodos Instrumentales de Analisis" 5ª impresión CECSA (1976)

61 J Kano, F Saito "Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the particle element method" Inst Adv Mater Processing, Tohoku Univ, Sendai, Japan. Powder Technol (1998), 98 (2), pp 166-170

62 A A Akhundov, Y P Batalin, A Y Bekker, Y V Gudkov, V V Ivaritskii, V V Slesarev, O N Khmyz "Manufacture of foam concrete by mechanochemical activation of binder and amorphous silica" (Russia) Russ (1999)

63 X Liu, M Ma, S Xi, J Zhou, Q Wang, W Ding "Mechanochemical effects of alumina in high-energy ball milling" State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, Peop Rep China Cailiao Kexue Yu Gongyi (2000), 8 (2), pp 41-45

64 M Y Bikbau, O A Korshun, V. P Efimova "Highly filled thermoplastic composites reinforced with dispersed mineral, wood or misch metal magnetic powder, and fabrication of materials therefrom by mechanochemical activation". (Moskovskii Institut Materialovedeniya i Effektivnykh Tekhnologii, Russia) Russ. (1999)

