

Uso de solventes orgánicos como dispersantes de molienda para obtener nanopartículas de puzolana natural

Jiménez-Alvarez F. J. [#], Téllez-Jurado L. ^{*}, Ortega-Fernández K. A.
Instituto Politécnico Nacional, Depto. Ing. en Metalurgia y Materiales, ESIQIE
Unidad Profesional Adolfo López Mateos
Av. IPN s/n, Col. Zacatenco, C.P. 07738 México D.F., México
 (Recibido: 30 de abril de 2011; Aceptado: 20 de septiembre de 2011)

Estudios previos han reportado que la reactividad de las puzolanas incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye, por lo que en el presente trabajo se llevó a cabo la molienda de puzolanas naturales y se estudió el efecto del tipo de solvente como medio dispersante en la distribución de tamaños de partícula. Los molinos utilizados fueron el ultrafino y el de bolas, mientras que los solventes utilizados fueron acetona, benceno, metanol, etanol e isopropanol. Se utilizó un analizador de tamaños de partícula y los resultados mostraron que la acetona fue el medio de dispersión más apropiado. La distribución de tamaños de partícula resultó 1-modal con 10 % de partículas con tamaños promedio de 1 μm . lo cual indica que la actividad puzolánica puede ser incrementada, aumentando la resistencia a edades tardías.

Palabras clave: Nanopuzolana; Cemento; Molienda

Previous studies have reported that the reactivity of the pozzolan increases when the particle size decreases, so that in the present work was carried out grinding natural pozzolans and studied the effect of type of solvent and dispersing medium in the distribution of particle sizes. The mills used were ultrafine and the ball, while the solvents used were acetone, benzene, methanol, ethanol or isopropanol. We used a particle size analyzer and the results showed that acetone was the most appropriate dispersion medium. The particle size distribution was 1-modal with 10% of particles with average sizes of 1 μm . which indicates that the pozzolanic activity can be increased, increasing resistance to later ages.

Keywords: Nanopozzolana; Cement; Milling

1 Introducción

Las puzolanas naturales tales como tierra volcánica, arcillas (en crudo o forma calcinada) son usadas en la construcción de varios tipos de estructuras tales como acueductos, monumentos y estructuras resistentes al agua. Existen trabajos publicados en relación a su uso en cementos y concretos [1-14]. Las puzolanas naturales están compuestas mayoritariamente por sílice y otros compuestos de aluminosilicatos y además contienen una proporción de sílice vítrea, la cual puede reaccionar con el hidróxido de calcio (C-H) formando silicato de calcio hidratado (C-S-H) y éste contribuye a la resistencia del concreto. Las puzolanas naturales se emplean en la fabricación de cemento puzolánico como adiciones para reemplazar parte del clinker, lo cual es ventajoso porque incrementa la

resistencia del cemento hidratado. En sí mismas, las puzolanas poseen poco o nulo valor cementante, pero en forma finamente dividida y en presencia de hidróxidos alcalinos se hacen químicamente reactivas a temperatura ordinaria para formar compuestos que poseen propiedades cementantes [15]. Particularmente, la puzolana finamente dividida agregada como adición a materiales cementantes, puede afectar las propiedades del cemento mortero/concreto en el estado fresco y en el estado endurecido. En estado fresco o plástico, las adiciones tienen influencia en las proporciones de mezcla, requerimiento de agua para una consistencia específica, características de tiempo de fraguado, trabajabilidad incluyendo cohesividad, sangrado y calor de hidratación. En el estado endurecido, estas adiciones minerales tienen influencia en el desarrollo de resistencia a edades tardías,

Tabla 1. Características físicas de los solventes.

Solvente orgánico	Momento bipolar (D)	Densidad	Temperatura de ebullición (°C)	Marca comercial
Acetona	2.85	0.79	56.3	
Benceno	0	0.8786	80.05	
Metanol	1.7	0.7918	64.7	J.T. Baker
Etanol	1.69	0.789	78.4	
Isopropanol	1.66	0.7863	82.4	

Tabla 2. Distribución de diámetros de las bolas.

Diámetro de bola (mm)	Peso (%)
25.4	50
17.5	25
8.7	25

permeabilidad, durabilidad y ciclos de frío-calor, ataque a sulfatos, reacción a álcalis, carbonatación y resistencia a cambios térmicos. El requerimiento del tamaño de partícula para una puzolana natural de acuerdo a la ASTM [16] es que quede el 35% arriba de la malla de 45 μm . Para una alta reactividad puzolánica, el tamaño promedio de partícula de una puzolana típica debe estar en el intervalo entre 2.5 y 3.0 μm , con un porcentaje mayor al 90% de partículas con un diámetro promedio menor a 5 μm , lo cual beneficia una alta consistencia en la pasta y a concretos de autocompactación.

2 Parte experimental

2.1. Caracterización de las puzolanas

Se utilizaron cinco puzolanas (P1 a P5) de diferente yacimiento y la composición química fue determinada por Fluorescencia de rayos-X (XRF) y el equipo utilizado fue un S4 PIONEER utilizando las siguientes condiciones; se utilizó presión atmosférica normal con gas nitrógeno, con tubo de excitación el tubo de rayos X de Rh, y ventana de Be 75 μm . La preparación de la muestra se hizo por prensado. Las pérdidas al rojo (PR) y el residuo insoluble (RI) se determinaron en base a la norma ASTM C114 [17]. El porcentaje de fase vítrea se determinó por microscopía óptica (M. O.) de acuerdo al método Ono [18], utilizando un equipo de M.O. marca Axioscop Zeis, y la preparación de las muestras se realizaron mediante la preparación de lámina delgada fijando las muestras con resina. El índice de reactividad puzolánica (IRP) de las pastas se determinó a 28 días de curado en base a la norma ASTM C311 [19].

Finalmente, la composición mineralógica de las puzolanas fue caracterizada por difracción de rayos X (DRX), en un equipo marca Bruker, modelo D-5000.

2.2. Selección puzolana, dispersante y tiempo óptimo de molienda

A partir de la composición química y contenido de fase a morfa, se selecciona la puzolana natural más adecuada para realizar las moliendas mecánicas utilizando como medio de dispersión diferentes solventes: acetona, benceno, metanol, etanol e isopropanol. Las características físicas de los solventes se muestran en la tabla 1.

Las moliendas se llevaron a cabo en un molino ultrafino de disco marca Retsch serie RS, durante dos minutos utilizando 10 g de la puzolana natural seleccionada con 50 mL de cada solvente orgánico como medio dispersante, se realizaron 5 pruebas en esta etapa y se realizó una molienda de referencia (sin solvente). Se determinó la

distribución y el tamaño promedio de partícula para cada prueba utilizando un analizador de tamaños de partícula marca CILAs 1064 liquid de rango 0.04 a 500 μm . A partir de estos resultados se seleccionó el medio dispersante más adecuado. Una vez seleccionado el medio dispersante más adecuado, se procedió a hacer moliendas en un molino de bolas de la marca XMQ utilizando 700 g de la puzolana seleccionada en 3 L del solvente seleccionado a diferentes tiempos (de 30, 60, 90 y 120 minutos). El molino trabajó a 70 r.p.m. con 20 Kg de carga de bolas de acero inoxidable. El tamaño y el porcentaje de las bolas (tabla 2) se eligieron en base a los criterios del Índice de Bond [20] para una molienda eficiente. Se determinó la distribución y el tamaño promedio de partícula para cada prueba, como función del tiempo de molienda, utilizando el analizador de partículas antes mencionado. A partir de estos resultados se determinó el tiempo de molienda para llevar a cabo moliendas con las diferentes puzolanas y con el dispersante seleccionado.

2.3. Molienda de las puzolanas

Una vez seleccionado el medio dispersante y el tiempo de molienda más adecuado, se procedió a hacer moliendas en el molino de bolas a las mismas condiciones y cantidades de puzolana (P1 a P5) y solvente antes mencionadas.

3 Resultados experimentales

3.1. Caracterización de las puzolanas

La tabla 3 muestra la composición química, la pérdida al rojo (PR), el residuo insoluble (RI), el % de fase vítrea y el índice de reactividad puzolánica (IRP) de las puzolanas utilizadas en el presente estudio. Como se observa en la tabla anterior, las puzolanas P2, P3 y P5 están constituidas mayoritariamente por minerales cristalinos, mientras que las puzolanas P1 y P4 presentan una alta cantidad de fase vítrea. Las puzolanas P2, P3 y P4

Tabla 3. Composición química de las puzolanas.

Óxidos	P1	P2	P3	P4	P5
SiO ₂	72.39	56.71	67.8	54.71	71.43
Al ₂ O ₃	12.3	12.8	12.9	14.2	12.8
Fe ₂ O ₃	1.6	3.46	3.19	4.18	1.81
CaO	0.92	4.26	3.23	13.66	1.74
MgO	0.23	2.67	1.54	1.42	0.35
SO ₃	0.03	0.06	0.17	0.3	0.07
Na ₂ O	3.2	0.75	0.88	3.82	1.86
K ₂ O	6.08	1.91	3.09	3.03	5.22
PR	2.96	16.7	9.63	3.76	4.4
RI	85.73	45.09	51.16	85.1	79.91
% amorfa	82	<1	<1	49	<1

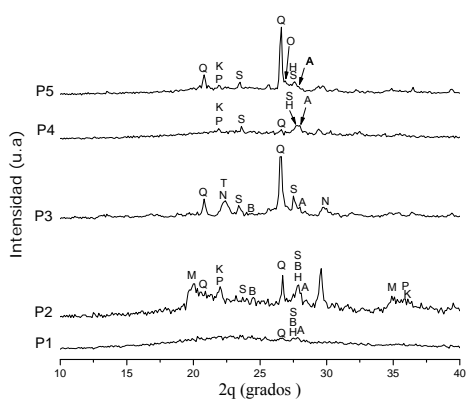


Figura 1. Espectros de DRX de las puzolanas naturales.

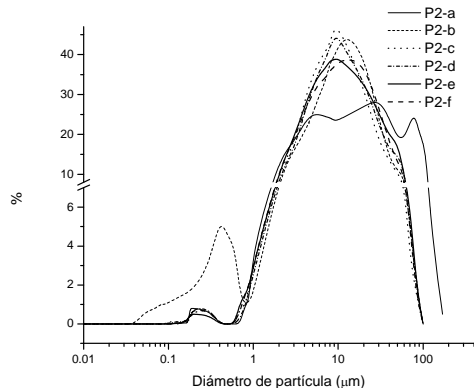


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de la tabla 4.

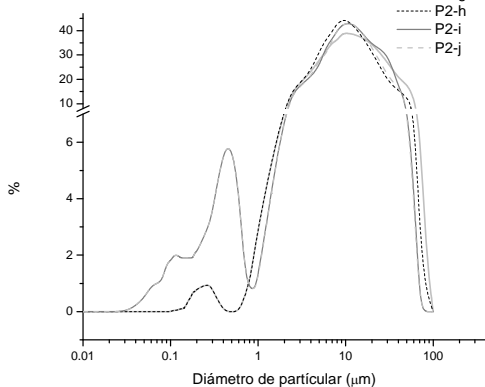


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de la tabla 5.

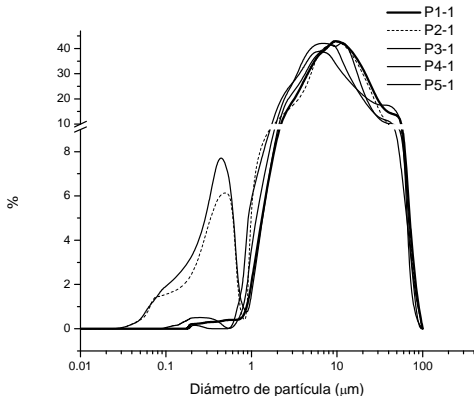


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de la tabla 6.

presentan un IPR por arriba del 90%, indicando que son más reactivas y la sustitución de cemento por puzolana es mayor que las puzolanas por debajo del 90%. También se observa que las puzolanas P1, P4 y P5 presentan un contenido total de álcalis alto (7 a 9% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), en comparación con las puzolanas P2 y P3 (3 a 4% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$). La reactividad de las puzolanas naturales depende de diversos factores tales como contenido de la fase vítrea y de la fase cristalina, de su composición química y mineralógica, de su superficie específica, de la presencia de álcalis, alcalinotérreos y del grado de condensación de grupos SiO_4 , AlO_4 [22, 23].

La figura 1 muestra los espectros de DR-X de las puzolanas P1 a P5. En estos espectros se observa que las puzolanas presentan en su estructura diferentes fases mineralógicas, y predominantemente se observa la estructura de sílice en forma de cuarzo (Q), cristobalita (K), vidrio (V), ópalo (P) y estructuras pertenecientes a los feldespatos (S, H, A, O, B).

Las puzolanas P1, P4 y P5 presentan valores pequeños de PR (3 a 4, tabla 2) indicando que provienen de origen volcánico, las cuales son rocas ácidas debido a la presencia de cuarzo y feldespato, como se observa en la figura 1. Las puzolanas P2 y P3 son de origen sedimentario debido a que los valores de PR son elevados (10 a 17), indicando que estas puzolanas estuvieron expuestas al medio ambiente y en contacto con compuestos orgánicos en comparación con las puzolanas de origen volcánico, es decir, agua combinada en las estructuras cristalinas de los minerales dispersas en una matriz de sílice vítrea, que tienen la característica morfológica de ser ligeras y porosas [24, 25, 26]. Los valores de RI son bajos (45 a 51), indicando que el contenido de silicatos en las puzolanas sedimentarias es mayor que las puzolanas de origen volcánico ya que el ataque del HCl (ácido clorhídrico) es sobre la existencia de silicatos. Por otro lado, se observa que la puzolana natural P2 es el material que presenta el mayor contenido de fase vítrea y fase cristalina como se observa en la tabla 4, y un IPR arriba del 90%, por lo cual se seleccionó la puzolana P2 para la selección del dispersante y tiempo de de molienda óptimo (apartado 3.2).

En la tabla 4 se presentan las estructuras cristalinas ordenadas en función de la dureza en la escala de Mohr. El mineral de cuarzo es de mayor dureza, el vidrio de dureza intermedia y la calcita junto con la motmorillonita son cristales suaves.

3.2. Selección de la puzolana, dispersante y tiempo óptimo de molienda

En la tabla 5 se presentan los resultados del tamaño promedio de partícula de las moliendas utilizando el molino ultrafino con un tiempo de molienda de 2 minutos utilizando la puzolana P2 y diferentes solventes.

En la tabla 5 se observa que existe una disminución significativa en el tamaño promedio de partícula de la puzolana independiente de tipo de solvente orgánico. La

Tabla 4. Dureza y morfología de minerales de feldespato y sílice [21].

Puzolana (carta DRX)	Símbolo	Grupo de minerales	Dureza Mohs	Forma
Montmorillonita (29-1499)	M	Arcilloso	2	Masiva, agregados microcristalinos
Calcita (5-586)	C	Carbonato	3	Agregados finos a gruesos, anhidricos
Natroapophyllita (41-1371)	N	Sulfato	4	Agregados finos a gruesos, tabular a la romboédrica
Cristobalita (39-1425)	K	Sílice	5	Diminutos cristales cuadrados
Vidrio	V	Sílice	5.5	Sílice vítrea amorfa, vesicular
Opalo (38-448)	P	Sílice	5.5	Costras colofórmicas, en vetillas
Sanidita (19-1227)	S	Feldespato	6.5	Cristales diferenciados con fenocristales
Anortoclasa (9-478)	H	Feldespato	6.5	Fenocristales y cristales anhidricos
Anortita (9-465)	A	Feldespato	6.5	Fenocristales, cristales anhidricos y subhidricos
Ortoclasa (31-966)	O	Feldespato	6.5	Fenocristales, cristales anhidricos y subhidricos
Albita (19-1184)	B	Feldespato	6.5	En láminas o secciones tabulares
Cuarzo (33-1161)	Q	Sílice	7	Cristales prismáticos euhédricos, vetillas

figura 2 presenta la distribución de tamaños de partícula para estas moliendas.

Se puede observar en la figura 2 que P2-a (sin solvente orgánico) presenta una distribución 4-modal en 0.84, 5.3, 26.6, 78.8 μm . Para P2-b a P2-f hay una distribución 2-modal entre 0.23-0.42 y 9-13 μm . La muestra P2-b (acetona como medio dispersante) presenta partículas con un diámetro promedio de 200 nm, lo cual corresponde al 10% por debajo de 1 μm , esto indica que se obtiene una población importante de nanopartículas de puzolana que a diferencia del uso con otros solventes es notoria la diferencia en la formación de nanopartículas. Como se puede observar, aunque el metanol tienen en promedio una distribución de tamaño de partícula de 13.82 μm menor a la acetona de 15.09 μm , el diámetro por debajo del 10% es mayor que a la acetona y el metanol no presenta formación de nanopartículas en la cantidad que muestra la acetona. Lo anterior da como pauta elegir la acetona como medio dispersante en las sucesivas moliendas en el presente estudio.

La tabla 6 y la figura 3 muestran los resultados del tamaño promedio y de las distribuciones de tamaños de partícula, respectivamente, de las moliendas en molino de bolas utilizando la Puzolana 2 y la acetona como medio de dispersión como función del tiempo de moliendo (30 a 120 minutos).

La tabla 6 y la figura 3 muestran los resultados del tamaño promedio y de las distribuciones de tamaños de

partícula, respectivamente, de las moliendas en molino de bolas utilizando la Puzolana 2 y la acetona como medio de dispersión como función del tiempo de molienda (30 a 120 minutos).

En la tabla 6 y figura 3 se observa que en la prueba P2-j (con acetona como medio dispersante) con 120 minutos de molienda, la distribución del tamaños de partícula ya no cambia significativamente, obteniendo una distribución 3-modal, con tamaños de partícula promedio de 0.11, 0.45 y 10.2 μm , y con presencia de nanopartículas de 190 nm de diámetro promedio, por debajo de 1 μm . A partir de estos resultados se determinó que el tiempo óptimo de molienda es de 120 minutos.

Los resultados observados de la figura 3, presentan un comportamiento cercano a una molienda industrial, lo anterior debió a que se utiliza molino de bolas para la molienda, la implicación que esto tiene al obtener un tamaño de partícula más fino a diferencia de no utilizar acetona afecta de manera positiva al IRP (Índice de Reactividad Puzolanica), ya que para el P2 su valor normal es de 94%, se podría esperar el obtener mayores resistencias a la compresión a 28 días cercanas a un cemento portland sin adiciones, esto trae finalmente una mejora en la calidad del concreto y un impacto positivo en costos y emisiones de CO_2 .

Tabla 5. Diámetro promedio de partícula obtenido a partir de las moliendas con puzolana P2 y diferentes solventes.

Prueba	Solvente orgánico	Momento dipolar (D)	Concentración	Diámetro al 10%	Diámetro al 50%	Diámetro al 90%	Diámetro promedio (DP)
P2-a	---	---	105	2.49	15.07	77.78	27.69
P2-b	Acetona	2.85	119	2.3	11.31	32.23	15.09
P2-c	Metanol	1.7	156	2.86	9.88	30.02	13.82
P2-d	Etanol	1.69	137	3.06	10.8	35.33	15.51
P2-e	Isopropanol	1.66	128	2.84	10.8	38.12	16.13
P2-f	Benceno	0	124	2.78	11.12	35.22	15.63

Tabla 6. Diámetro promedio de partícula obtenido a partir de las moliendas con puzolana P2 y acetona como medio dispersante como función del tiempo de molienda.

Prueba	Tiempo (min)	Concentración	Diámetro al 10%	Diámetro al 50%	Diámetro al 90%	Diámetro promedio (DP)
P2-g	30	121	2.83	11.23	38.11	16.33
P2-h	60	131	2.7	9.75	38.11	13.84
P2-i	90	110	1.92	9.91	29.84	13.23
P2-j	120	135	1.77	9.04	27.44	12.25

Tabla 7. Diámetro promedio de partícula obtenido a partir de las moliendas diferentes puzolanas, acetona como dispersante y 120 min de tiempo de molienda.

Prueba	Puzolana	Concentración	Diámetro en 10%	Diámetro en 50%	Diámetro en 90%	Diámetro promedio (DP)	Desviación estándar (µm)
P1-1	P1	118	2.95	10	33.04	14.58	15.74
P2-1	P2	151	1.71	9.23	27.89	13.01	13.48
P3-1	P3	108	2.1	7.48	33.96	12.94	17.05
P4-1	P4	123	0.82	7.26	24.74	10.63	12.38
P5-1	P5	138	2.33	7.71	27.13	12.13	13.05

3.3. Molienda de las puzolanas.

La tabla 7 y la figura 4 muestran los resultados del tamaño promedio y de las distribuciones de tamaños de partícula, respectivamente, de las moliendas en molino de bolas utilizando diferentes puzolanas (P1 a P5), acetona como medio de dispersión y un tiempo de molienda de 120 minutos.

En la tabla 7 se observa que el uso de acetona como medio dispersante en la molienda de las diferentes puzolanas (P1 a P5) da como resultado diámetros promedio de partícula por debajo de 15 µm.

En la figura 4 se observa que la distribución de tamaños de partícula presentan un comportamiento 2-modal con tamaño de partícula entre 240-440 nm y 6.2-12.3 µm. Las pruebas P2-1 y P4-1 son las que presentan mayor población con nanopartículas con tamaño de partícula de 180 nm de diámetro promedio, por debajo de 1 µm. De la figura 4 se observa en general que al utilizar acetona como medio

dispersante se obtiene un diámetro promedio de partículas muy cercana en todas las puzolanas, esto implica una potencial mejora en el IPR, pero es relevante que las puzolanas P2 y P4 presentan una mayor formación de nanopartículas, esto daría una mayor reactividad de la puzolana en comparación con las otras puzolanas debido a que la puzolana reaccionaría más con el hidróxido de calcio formado de la reacción de hidratación del cemento y por tanto, incrementando la resistencia del concreto a edades tardías (14 a 28 días).

Esta población de partículas de 180 nm de diámetro promedio de las puzolanas P2 y P4 representa el 10% del total de la puzolana. Analizando lo anterior desde el punto de vista de salud ocupacional, significa un potencial incremento en el riesgo en la manufactura y en el uso del consumidor final. Es sabido que el impacto en la salud en el uso del cemento puzolánico comercial actúa en las vías respiratorias, pero a nivel nanométrico podría afectar

también por absorción dérmica, esto es una tarea por investigar [27].

4 Análisis de resultados y conclusiones

En general, al utilizar solventes orgánicos como medio dispersante en las puzolanas naturales tienen un efecto positivo en la formación de nanopartículas con comportamiento poli-modal, con el 10% de partículas menores a 1 μm ., esto es debido a su efecto en la distribución de carga electrostática. La acetona fue el medio dispersante orgánico más adecuado para la obtención de nanopartículas debido a su momento dipolar alto en comparación con los otros disolventes utilizados, esto hace que la carga electrostática de la puzolana se modifique ejerciendo una mayor dispersión de las partículas. La reducción en el tamaño de partícula fue favorecido tanto para las puzolanas sedimentarias (P2) como a las volcánicas (P4), con IRP cercanas, esto indica que otro factor tiene influencia en la reducción del tamaño de partícula además del mineralógico y químico, lo que hace que los materiales contengan minerales más suaves y con una mayor cantidad de poros que facilite la ruptura de las partículas hasta lograr tamaños nanométricos.

Por otro lado, En este trabajo no es suficiente con DRX y fluorescencia de rayos X para saber a que se debe que se logre obtener nanopartículas, es necesario realizar un estudio más profundo con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar morfología así como análisis de superficie específica y porosidad. Además es necesario en futuros trabajos tomar en cuenta el impacto ambiental debido a la presencia de mayor cantidad de nanopartículas en materiales de uso masivo, como es el mercado de los cementos.

Referencias

- [1]. Abdun Nur, E. A., Fly Ash in Concrete: An Evaluation, Highway Research Board Bulletin, 284 (1961).
- [2]. ACI Committee 226, Silica Fume in Concrete, ACI Materials Journal, pp. 158-166 (Mar. 1987)
- [3]. Berry, E. E. and Malhotra, V. M., Fly Ash for Use in Concrete-A Critical Review, ACI Journal, **2**, 59 (1982).
- [4]. Sellevold, E. J., Condensed Silica Fume in Concrete: A World Review, Proc., Int'l. Workshop on Condensed Silica Fume in Concrete, V. M. Malhotra, ed. (Montreal, Canada 1987) pp. 1.
- [5]. Cement Replacement Materials, R. N. Swamy, ed. (Surrey, Inglaterra 1986) pp. 259
- [6]. Syner, M. J., A Critical Review of Technical Information on the Utilization of Fly Ash, Edison Electric Institute Report, pp. 62-902 (1962).
- [7]. R. Talero, S. Delvasto, R. Mejía de Gutiérrez. Construction and building materials, **25**, 2370 (2011).
- [8]. R. E. Rodríguez-Camacho; R. Uribe- Afif. Cement and concret research. **32**, 1851 (2002).
- [9]. Hanifi Binici Orhan Aksogan, Ismail H. Cagatay, Mustafa Tokyay, Engin Emsen, Powder tech. **177**, 140 (2007).
- [10]. L. Turanli, B. Uzal, F. Bektas, Cement and Concrete Research, **34**, 2277 (2004).
- [11]. Prinya Chindaprasirt, Chai Jaturapitakkul, Theerawat Sinsiri, Cement and Concrete Composites, **27**, 425 (2005).
- [12]. L. Turanli, B. Uzal, F. Bektas, Cement and Concrete Research, **35**, 1106 (2005).
- [13]. Hanifi Binici, Hüseyin Temiz, Mehmet M. Köse, Construction and Building Materials, **21**, 1122 (2007).
- [14]. Alireza Naji Givi, Suraya Abdul Rashid, Farah Nora A. Aziz, Mohamad Amran Mohd Salleh, Composites Part B: Engineering, **41**, 673 (2010).
- [15]. ASTM C51-06, Standard Terminology Relating to Lime and Limestone (as used by the Industry), 2006.
- [16]. ASTM C618-08a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 2008.
- [17]. ASTM C114-10, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, 2010.
- [18]. Donald H. Campbell, Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker, 2a. ed., Portland Cement Association, (Portland, E.U. 1999).
- [19]. ASTM C 311-07: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete, 2007.
- [20]. Fred. C. Bond. British Chemical Engineering, **6** 378 (1961).
- [21]. Paul F. Kerr, Mineralogia Óptica, 1a. ed., Mc Graw Hill (N.Y, E.U. 1965).
- [22]. M.T. Blanco Varela, S. Martínez Ramírez, I. Ereña, M. Gener, P. Carmona, Applied Clay Science, **33**, 149 (2006).
- [23]. G. Habert, N. Choupay, J.M. Montel, D. Guillaume, G. Escadeillas, Cement and Concrete Research, **38**, 963 (2008).
- [24]. Franco Massazza, Pozzolana and Pozzolan Cements, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, (Londres, Inglaterra 2003) pp. 471.
- [25]. Paul Maina, Makame Mbarawa, Fuel Processing Technology, **92**, 1910 (2011).
- [26]. Ali Ergün, Construction and Building Materials, **25**, 806 (2011).
- [27]. Richard J. Kelly, Journal of Chemical Health and Safety, **16**, 24 (2009).