

Caracterización y transformación de un residuo industrial (lodo de papel estucado) en un material con propiedades puzolánicas

Characterization and transformation of an industrial by-product (coated paper sludge) into a pozzolanic material

E. Sabador^(*), M. Frías^(*), M. I. Sánchez de Rojas^(*), R. Vigil^(**), R. García^(**) y J. T. San José^(***)

Recepción/Received: 13-X-05
Aceptación/Accepted: 12-V-06

RESUMEN

La necesidad de dar un correcto uso a los subproductos industriales requiere del conocimiento de sus características, tanto desde un punto de vista químico como mineralógico y físico. El subproducto utilizado para esta investigación es un lodo de papel estucado procedente de la industria papelera, la cual usa como materias primas un 100% de material reciclado. Debido al alto contenido de materia orgánica y carbonato cálcico y a la presencia de diferentes materiales arcillosos, como el talco y la caolinita, las condiciones de calcinación presentan un papel principal en la mineralogía de este lodo. En el actual trabajo se considera el papel que juegan estas condiciones, tiempo y permanencia en horno, en las propiedades puzolánicas del lodo de papel estucado como material cementante. Por esta razón, se estudiaron diferentes intervalos de temperatura, entre 600 y 750 °C y 2 horas de permanencia en horno con el objetivo de obtener las mejores propiedades puzolánicas.

Palabras clave: lodo de papel estucado, propiedades puzolánicas, caracterización, activación, propiedades físicas.

SUMMARY

The effective re-use of industrial by-products calls for an understanding of their chemical, mineralogical and physical characteristics. The by-product used in this study was coated paper industry sludge from a plant whose sole prime material is recycled paper. Due to its high organic and calcium carbonate content and the presence of several clayey materials such as talc and kaolinite, incineration conditions had a significant effect on the mineralogy of such sludge. The present study examined the impact of such conditions on the pozzolanic properties of coated paper sludge. Several temperature intervals ranging from 600 to 750 °C were studied to determine the conditions yielding the most promising pozzolanic properties.

Keywords: coated paper sludge, pozzolanic properties, characterization, activation, physical properties.

(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid (España).

(**) Universidad Autónoma de Madrid (España).

(***) Centro Tecnológico Labein, Bilbao (España).

1. INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento al máximo de cualquier subproducto, desecho, etc., generado durante un proceso industrial, tiene, en la actualidad, carácter prioritario. Una de las formas de reciclar estos materiales es buscar aplicaciones concretas de uso compatibles con las características de los mismos.

Durante los últimos treinta años, la cantidad de subproductos y residuos industriales que se generan es cada vez mayor, especialmente en los países industrializados, lo que preocupa tanto a las Administraciones y sectores industriales, como a la opinión pública debido, fundamentalmente, a que la mayor parte de estos residuos terminan en vertederos que, en muchos casos, son incontrolados.

A pesar de que la Directiva Comunitaria establece un régimen concreto para la gestión de subproductos y residuos industriales mediante su vertido en vertederos controlados, esta vía no es la única opción para la correcta gestión de los residuos industriales a medio y largo plazo y su aplicación se verá sometida constantemente a regulaciones más estrictas, que repercutirán económicamente en favor de opciones, cada vez más frecuentes hoy en día, como son la minimización y reciclado. De acuerdo con sus características, estos residuos necesitarán un tratamiento de reciclado y/o reutilización diferentes.

El sector de la construcción (principalmente la industria cementera) juega un papel decisivo desde el punto de vista medioambiental, ya que contribuye directamente en la reducción sustancial de estos vertidos, en las diferentes etapas de la fabricación de cementos comerciales y, concretamente, en lo que respecta a la incorporación de materiales puzolánicos de distinta naturaleza y procedencia, como se especifica en la norma vigente (1).

En los últimos años, las investigaciones están centrando la atención en las propiedades puzolánicas del metacaolín, obtenido mediante la activación de caolinita a temperatura controlada. Previa investigación (2-5) han puesto de manifiesto las excelentes cualidades del metacaolín en las prestaciones de las nuevas pastas, morteros y hormigones elaborados con esta puzolana activa, con respecto a las matrices cementante de referencia (sin esta puzolana). En esta línea, conviene resaltar los estudios llevados a cabo por Frías y Col. (6-9) sobre cinética de reacción y estabilidad de las fases hidratadas en diferentes matrices elaboradas con metacaolín y la influencia de la incorporación de esta adición activa en la microestructura y evolución del calor de hidratación.

La preocupación creciente de la sociedad actual sobre los problemas medioambientales, desde el punto de

1. INTRODUCTION

In today's environment-conscious world, optimum re-usability of any manner of industrial waste or by-product is a priority issue. One way to recycle such materials is to seek specific applications compatible with their characteristics.

The steady rise in the amount of industrial waste and by-products generated, particularly in industrialized countries, in the last thirty years is a growing concern for governments, the manufacturing industry and the public at large, inasmuch as most of this waste is removed to (often uncontrolled) refuse dumps.

Despite the specific arrangements laid down in the respective Community directive for industrial waste and by-product management via deposit in controlled land fills, this is not the only approach to proper mid- and long-term industrial waste management. Moreover, the economic consequences of the increasingly stricter regulation to which this procedure will be subject will contribute to the increasing popularity of options such as minimization and recycling. Depending on its characteristics, each type of waste will call for different recycling and/or re-use treatment.

The construction (and primarily the cement) industry plays a decisive environmental role, for it contributes directly to a substantial reduction of this waste in the various phases of commercial cement manufacture, specifically via the inclusion of pozzolanic materials of different types and origin, to the specifications set out in the standard in effect (1).

Research has focused in recent years on the pozzolanic properties of metakaolin, obtained by activating kaolinite at controlled temperatures. Prior studies (2-5) showed the beneficial effect of metakaolin additions paste, mortar and concrete performance. Particularly relevant in this vein are the papers by Frías et al. (6-9) on reaction kinetics and hydrated phase stability in different matrices made with metakaolin, as well as the effect of including this active addition on microstructure and heat of hydration.

Society's growing concern about the conservation of natural areas and support of industrial waste and by-product

vista de la conservación y preservación de los espacios naturales, a favor del reciclado de subproductos y residuos industriales, está forzando a los investigadores a cambiar la mentalidad a favor de buscar alternativas para las materias primas, gestionando los residuos que sean potencialmente aptos para este fin.

En esta línea de investigación cabe destacar los trabajos pioneros llevados a cabo por Pera y col. (10, 11), en el reciclado de lodos de papel, que bajo condiciones de calcinación controladas (750 °C) dan lugar a la obtención de un producto cementante secundario (MK) que permite su empleo en la fabricación de hormigón. Posteriormente, Bai y col. (12) mostraba el buen comportamiento de las cenizas de lodos de papel procedentes del proceso de generación de vapor en las pastas elaboradas con ceniza de papel y escoria de alto horno.

En este sentido y debido a la escasa bibliografía existente a nivel mundial, el Grupo de Investigación de "Reciclado de Materiales" pertenecientes al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) está abordando y profundizando, por primera vez en España, la posibilidad de obtener metacaolín a través de la calcinación de los lodos de papel procedente de una industria papelera española que utiliza el 100% de papel reciclado como materia prima. Los primeros estudios llevados a cabo por Frías y Col. (9, 13, 14) están poniendo de manifiesto la viabilidad científica de reciclar estos residuos de lodos de papel como un material altamente activo, comparable con el humo de sílice, a partir de las 24 primeras horas de reacción. Posteriormente, Vegas y col. (15) estudiaron las prestaciones de las nuevas matrices cementantes.

El presente trabajo de investigación recoge los primeros resultados sobre la tecnología y transformación de otro tipo de lodos de papel (estucado) en una puzolana muy activa (metacaolín), centrando especial atención a la caracterización química, física y mineralógica tanto del lodo de partida, como de las características de los productos calcinados y, finalmente, evaluando su potencial puzolánico como adición activa al cemento.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA DE TRABAJO

2.1. Materiales

El residuo que se utilizó para el presente trabajo es un lodo de papel procedente de la industria papelera, la cual suministra los lodos de papel con un 40-50% de humedad de acuerdo a su proceso industrial, de modo que fue necesario secar los lodos de papel en una estufa de

recycling is changing researcher mentality and prompting the pursuit of alternative prime materials and the identification of waste potentially apt for this purpose.

Some of the more prominent pioneer studies in this line of research were authored by Pera et al. (10, 11) on paper sludge recycling. Under controlled incineration conditions (750 °C), this waste yields a secondary cementitious product (MK) usable in concrete manufacture. Subsequently, Bai et al. (12) reported that paper sludge ash produced during steam generation performed well in pastes made with paper ash and blast furnace slag.

In light of the scant literature on the subject worldwide, the Eduardo Torroja Institute for Construction Science's (CSIC) "Material Recycling" Group is, for the first time in Spain, exploring the possibility of obtaining metakaolin by incinerating the paper sludge generated by Spanish paper manufacturing plants using recycled paper as their sole prime material. Earlier studies conducted by Frías et al. (9, 13, 14) suggested the scientific feasibility of recycling such paper sludge to produce a highly active material, comparable to silica fume, after 24 hours of reaction time. Latterly, Vegas et al. (15) studied the new cementing matrixes performances.

The present paper reports preliminary results on the technology and transformation of another type of paper sludge (coated paper) into a very active pozzolan (metakaolin). The focus was on the chemical, physical and mineralogical characterization of both the initial sludge and the incinerated products and an evaluation of their pozzolanic potential as active cement additions.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

2.1. Materials

The waste used in the present study was paper industry sludge. Supplied with a moisture content of 40-50% as a result of the industrial processes involved, it consequently had to be dried in a dessicator for 24 hours at 105 °C prior to incineration. The

secado a 105 °C durante 24 horas. Estos lodos están formados por aglomeraciones de material con diferentes tamaños y formas, los cuales presentan una coloración grisácea generalizada (Figura 1).

2.2. Calcinación de los lodos de papel estucado

Los lodos de partida, una vez secos, se calcinaron bajo las condiciones recogidas en la Tabla 1. Una vez obtenido el producto calcinado, se molieron y se tamizaron por debajo de 45 micras con el objetivo de obtener finuras superiores a las del cemento Portland, como es recomendado a la hora de fabricar cementos con adiciones. En este caso, las condiciones de calcinación se fijaron entre 600 y 750 °C, condiciones inferiores al intervalo establecido por el trabajo tomado como referencia (700-800 °C) (10) y muy diferente a la referenciada por Bai *y col.* (12), cuya ceniza era obtenida entre 800 y 1.200 °C.

2.3. Actividad puzolánica

En el presente trabajo, el estudio de la actividad puzolánica de los lodos calcinados fue llevado a cabo por medio de un método de análisis acelerado. Este ensayo consiste en poner en contacto a los lodos calcinados con una disolución saturada de cal a 40 °C, durante distintos periodos de tiempo. Al final de cada periodo, se analiza la concentración de CaO en disolución. La cal fijada (mMol/L) se obtiene por diferencia entre la concentración del ensayo en blanco y el CaO analizado de la solución en contacto con la muestra. Para completar el trabajo, se compararon los resultados con los obtenidos para los productos comerciales siguientes: humo de sílice (HS), metacaolín (MK) y cenizas volantes (CV).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Lodos de papel estucado inicial

3.1.1. Caracterización química

La composición química de los lodos de partida fue determinada por FRX como técnica instrumental. Los resultados analíticos muestran que estos residuos están formados principalmente por SiO₂ (10,69%), Al₂O₃ (6,74%) y CaO (24,15%). El resto de los óxidos muestran valores por debajo de la unidad. La pérdida por calcinación (PPC) es de 55,71%, calculada según norma (16). También se detecta la presencia de iones cloruros (0,06%). Los valores obtenidos para la sílice y alúmina son inferiores a los recogidos en el trabajo previo por Pera *y col.* (10), cuyos valores eran de 22 y 14%, respectivamente; sin embargo, el contenido de cal es superior (7-14%).

sludge contained clustered material of different sizes and shapes (Figure 1).

2.2. Calcining of coated paper sludge

*After drying, the sludge was calcining under the conditions listed in Table 1. The incinerated material was ground and filtered through a 45-micon sieve to obtain a material finer than Portland cement, as recommended for the manufacture of cement with additions. In this case, the calcining temperature ranged from 600 to 750 °C, which is lower than the values reported in the paper used as a reference (700-800 °C) (10) and substantially lower than the 800 to 1,200 °C used in the Bai *et al.* (12) study.*

2.3. Pozzolanic activity

In the present research, the pozzolanic activity of the incinerated sludge was determined with the accelerated analysis method, consisting in storing the sludge in a lime-saturated solution at 40 °C for different periods of time. The CaO concentration in the solution was analyzed at the end of each period. The lime fixed (mmol/l) was determined as the difference between the concentration in the control and the CaO content in the solution containing the sample. These results were compared to the findings for commercial silica fume (HS), metakaolin (MK) and fly ash (CV).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Initial coated paper sludge

3.1.1. Chemical characterization

*The initial sludge was characterized chemically with XRF techniques. The analytical results showed that this waste consisted primarily in SiO₂ (10.69%), Al₂O₃ (6.74%) and CaO (24.15%). The values for the remaining oxides were all under one per cent. Loss on ignition (LOI) was 55.71%, computed with standard methodology (16). Chloride ions (0.06%) were also detected. The values obtained for silica and alumina were lower than the 22 and 14%, respectively reported by Pera *et al.* (10), although a higher lime content was found in the present study (7-14%).*

3.1.2. Caracterización mineralógica y morfológica

Para la determinación de los materiales presentes en este tipo de residuos se han utilizado diferentes técnicas y métodos analíticos normalizados. En la composición mineralógica se emplea difracción de rayos X, en muestra total mediante el método de polvo desorientado y para el estudio de los minerales de la arcilla se han elaborado agregados orientados y solvatados en etilenglicol (17-19). El diagrama de difracción de rayos X correspondiente al lodo inicial se muestra en la Figura 2.

La fracción mineral del lodo inicial está constituida, sobre todo, por calcita (60%) y caolinita (35%), acompañando a estos minerales se ha identificado illita, clorita y talco, sin superar el 5% (Tabla 2). La agudeza y simetría de los picos de difracción de calcita a 3,04Å y caolinita a 7,16Å ponen de manifiesto el alto grado de cristalinidad que muestran estos minerales (Figura 2).

El estudio de las morfologías se realizó utilizando Microscopía Electrónica de Barrido con análisis químico puntual por energías dispersivas de rayos X con detector de silicio/litio y analizador DX4i de EDAX. En los análisis que se efectuaron sobre varios granos se ha hecho un cálculo de medias, y en

3.1.2. Mineralogical and morphological characterization

Several standard techniques and analytical methods were used to determine the materials present in this waste. The mineralogical composition of whole samples was found with X-ray diffraction following the randomly oriented method, whereas ethylenglycol-solvated, textured clusters (17-19) were prepared for XRD studies of the clay minerals. Figure 2 shows the X-ray diffractogram for the initial sludge.

The mineral fraction consisted primarily in calcite (60%) and kaolinite (35%), with traces of illite, chlorite and talc in the remaining 5% (Table 2). The sharp, symmetrical diffraction peaks for calcite at 3.04Å and kaolinite at 7.16Å denoted the high crystallinity of these minerals (Figure 2).

Sample morphology was studied with Scanning Electron microscopy by means of X-ray dispersive energy point chemical analysis, using a silicon/lithium detector and a DX4i EDAX analyzer. Mean values were calculated from the analyses conducted on several grains; the

Tabla 1 / Table 1
 Designación y condiciones de calcinación
 Incineration conditions

Designación / Sample	Condiciones de calcinación / Conditions	
	Tª (°C)	Tiempo (horas) / Time (hours)
LPC 1	600	2
LPC 2	650	2
LPC 3	700	2
LPC 4	750	2

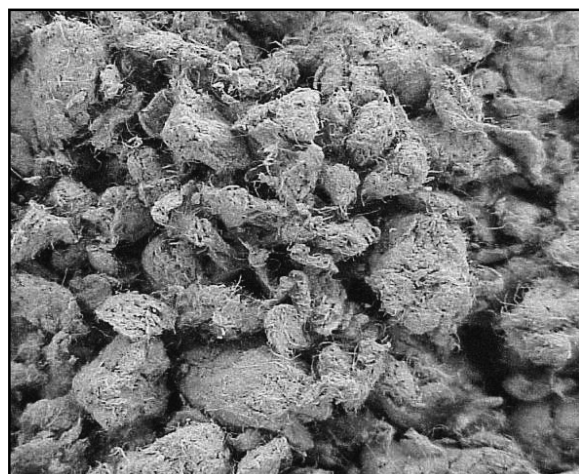


Figura 1. Aspecto general del lodo de partida observado con lupa binocular (X40).
 Figure 1. Initial sludge under a binocular microscope (40X).

Tabla 2 / Table 2
 Composición mineralógica del lodo inicial
 Mineralogical composition of initial sludge

Mineral / Mineral	Illita / Illite	Caolinita / Kaolinite	Calcita / Calcite	Clorita / Chlorite	Talco / Talc
(%)	3	35	60	2	1

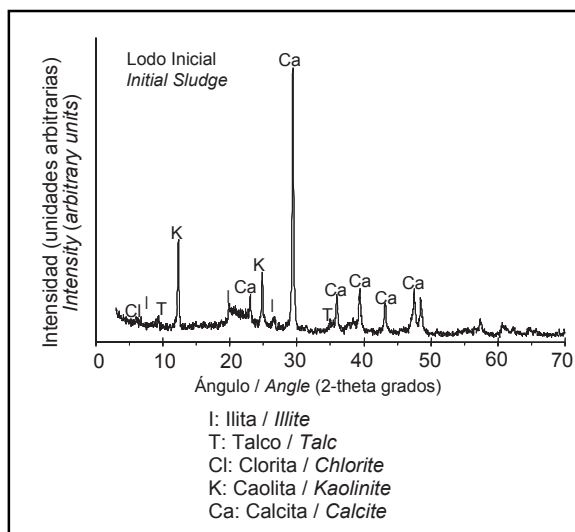


Figura 2. Espectro de difracción de RX en el lodo inicial.
 Figure 2. X-ray diffractogram of the initial sludge.

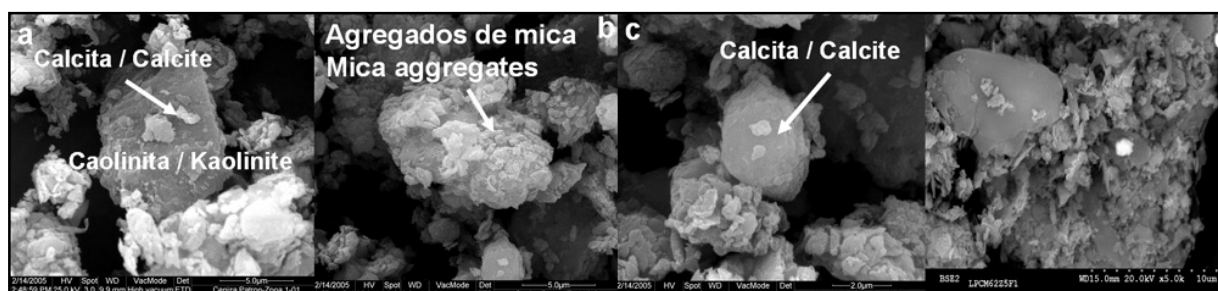


Figure 3. Microfotografías del lodo inicial a) aspecto general de caolinita en sus típicas láminas monoclinicas, b) agregados de micas, c) agregados de calcita con su típica cristalización en romboedros, d) detalle de la superficie.

Figure 3. Microphotographs of the initial sludge: a) kaolinite with typical monoclinic laminae; b) mica clusters; c) calcite clusters with typical rhombohedral crystals; d) detail of surface.

Tabla 3 / Table 3

Análisis químico del lodo inicial mediante energía dispersiva de rayos X (EDX)
Energy dispersive X-ray chemical analysis of initial sludge

% óxidos Oxide	Caolinita (depósitos de Ca) Kaolinite (Ca deposits)	Mica (depósitos de Ca) Mica (Ca deposits)	Agregados de calcita Calcite clusters	Agregados de caolinita (*Ca) Kaolinite clusters (*Ca)
MgO	0.31±0.08	0.21	-	-
Al ₂ O ₃	3.69±0.01	3.92	1.61±0.12	3.33±0.20
SiO ₂	33.30±4.47	37.56	14.41±0.28	30.79±2.73
K ₂ O	-	0.36	-	-
TiO ₂	-	0.67	-	-
CaO	62.70±4.24	56.26	83.98±0.41	65.88±2.58
Fe ₂ O ₃	-	1.02	-	-
Total	100	100	100	100

la Tabla 3 se resalta en negrita el contenido en calcio, dado su anómalo y elevado valor. Las formas observadas en el lodo inicial corresponden a fibras de celulosa de tamaño variable (componente orgánico), agregados de caolinita y micas con depósitos ricos en calcio que impregnan la superficie, lo que lleva a análisis químicos con altas proporciones de calcio. Son muy abundantes los agregados constituidos por caolinita, en general, de menor tamaño, con aspecto laminar, reconociéndose en algunos las típicas formas monoclinicas (Figura 3a), micas (Figura 3b) y calcita (Figura 3c) en su típica cristalización en romboedros (Figura 3d, Tabla 3).

3.2. Lodos de papel calcinado

3.2.1. Caracterización química

De forma análoga a los lodos de partida, los lodos calcinados fueron caracterizados químicamente mediante FRX, observándose cómo estos productos están compuestos principalmente por SiO₂ (20,24-25,36%), Al₂O₃ (13,11-16,45%) y CaO (36,39-45,70%) y MgO (2,15-2,74%), al igual que en el producto inicial. La cantidad de estos óxidos aumenta con la temperatura de calcinación debido a la disminución de la pérdida por calcinación. El resto de los óxidos presentes se encuentra en un porcentaje menor al 0,9%. El contenido en SO₃ de los lodos calcinados está cercano al 0,3%.

anomalously high calcium content found is shown in bold on Table 3. The forms observed in the initial sludge were associated with cellulose fibres of varying size (organic component) and kaolinite clusters, as well as mica clusters whose calcium-rich surface deposits would explain the high proportions of calcium observed in the chemical analyses. An abundance of generally smaller, laminar kaolinite clusters were found, some with the characteristic monoclinic form (Figure 3a), along with mica (Figure 3b) calcite (Figure 3c), and typically rhombohedral calcite crystals (Figure 3d, Table 2).

3.2. Incinerated paper sludge

3.2.1. Chemical characterization

Like the initial sludge, the incinerated waste was characterized chemically via XRF and also found to comprise primarily SiO₂ (20.24-25.36%), Al₂O₃ (13.11-16.45%), CaO (36.39-45.70%) and MgO (2.15-2.74%). The amount of these oxides increased with incineration temperature due to the decline in loss on ignition. None of the other oxides present accounted for more than 0.9%. The SO₃ content of the incinerated sludge came to around 0.3%.

3.2.2. Caracterización mineralógica y morfológica

Una vez analizados los lodos de papel químicamente, se realizó su caracterización mineralógica y morfológica.

DRX

La Figura 4 recoge los resultados obtenidos al someter el lodo a los distintos tratamientos térmicos, siempre empleando en cada uno de ellos un tiempo de permanencia en horno de dos horas. Así, a 600 °C los picos de calcita permanecen y aparece el espaciado a 14Å, relativo a clorita. El talco muestra un registro de difracción con sus reflexiones características (9,44°, 19,49° y 19,03° 2θ) mucho más agudas e intensas que las del lodo inicial, además han desaparecido las reflexiones correspondientes a caolinita, ya que se ha transformado en metacaolinita, hecho que se confirma por Microscopía Electrónica de Barrido.

Incrementando la temperatura a 650 °C no se observa ninguna variación respecto a lo mencionado para 600 °C, excepto que los picos de difracción correspondientes a illita, clorita y calcita disminuyen en intensidad relativa. Por su parte, el talco adquiere mayor cristalinidad al agudizarse y perfilarse mejor sus picos.

Las variaciones observadas a 700 °C y 750 °C corresponden con la formación de hidróxido de calcio (reflexiones características a 18,09° y 34,09° 2θ) como consecuencia del proceso de decarbonatación parcial de la calcita presente en el lodo y su posterior hidratación con la humedad ambiental; además, en 750 °C aparece bredigita (silicato dicálcico).

SEM-EDAX

En los calcinados a 600 °C los análisis puntuales (Tabla 4) ponen de manifiesto, al igual que en la muestra de partida, una gran abundancia de calcio que tapiza las superficies, siendo éstas muy porosas (Figura 5a). Se observa la formación de agregados de metacaolinita en tamaño de grano muy pequeño (Figura 5b) que aparecen junto a estructuras fibrosas de composición algo más rica en magnesio que corresponden a talco (Figura 5c), que en algunos casos se aúnan formando haces (Figura 5d).

Las muestras calcinadas a 650 °C presentan agregados de calcita con tamaños cada vez mayores, mostrando la zona de crecimiento sobre su superficie (Figura 6a). Los agregados de metacaolinita, de tamaño muy variado, a veces exhiben aspecto compacto y mayor tamaño, con cantidades variables de sodio y potasio (Figura 6b). El talco, en estas condiciones experimentales, no presenta buenos cristales; no obstante, las formaciones ocupan mayor volumen, con composiciones próximas a la estequiometría óptima para este mineral (Figura 6c). En

3.2.2. Mineralogical and morphological characterization

After chemical analysis, the sludge was characterized for its mineralogical and morphological properties.

XRD

Figure 4 gives the results obtained when the sludge was incinerated at the different temperatures (for two hours in all cases). At 600 °C the calcite peaks were still visible, while a broad peak attributed to chlorite appeared at 14Å. The talc diffraction pattern contained the signals characteristic of this mineral at 9.44°, 19.49° and 19.03° (2θ), which were much sharper and more intense than in the initial sludge. Due to the transformation of kaolinite into metakaolin, as confirmed by the Scanning Electron Microscopic findings, the respective signal disappeared on these XRD traces.

The only difference between the diffractograms obtained at 600 and 650 °C was the decline in the intensity of the peaks corresponding to illite, chlorite and calcite in the latter. The peaks for talc were sharper and more clearly defined, an indication of higher crystallinity.

In addition to the foregoing, calcium hydroxide (characteristic signals at 18.09° and 34.09°, 2θ) was detected at 700 and 750 °C, as a result of the partial decarbonation of the calcite present in the sludge and subsequent hydration mediated by the ambient humidity. At 750 °C, bredigite (dicalcium silicate) also appeared.

SEM-EDAX

Point analyses of the material incinerated at 600 °C (Table 4) showed, as in the initial sample, large amounts of calcium on the porous surfaces (Figure 5a). Metakaolinite clusters with very small grain sizes were observed (Figure 5b) alongside fibrous structures with a higher magnesium content than found in talc (Figure 5c), with a tendency to bundle in some cases (Figure 5d).

Larger calcite clusters were found growing on the surface (Figure 6a) of the samples incinerated at 650 °C. The metakaolinite clusters, which varied widely in size, were sometimes larger and very compact, with variable amounts of sodium and potassium (Figure 6b). Under these experimental conditions, no good talc crystals formed, although the formations occupied a larger volume and their composition was close to the optimum stoichiometry for this mineral (Figure 6c). Generally speaking, incineration at 650 °C favoured the formation

general, se puede afirmar que a 650 °C se favorece la formación de agregados de metacaolinita y de calcita, cada vez más compactos (Figura 6d y Tabla 5).

Los lodos calcinados a 700 °C presentan una situación similar a lo descrito anteriormente aunque las superficies son cada vez más porosas, así aparecen cristales de calcita (Figura 7a y Tabla 6) y de metacaolinita con morfología pseudo-hexagonal (Figura 7b). La misma situación sucede a 750 °C, pero con porosidad más elevada.

ATD

En el análisis térmico de las muestras se observan los cambios térmicos y las pérdidas de peso debidas a la eliminación de agua, descomposición de los componentes y las reacciones químicas (20). Como se puede apreciar en la Figura 8, todos los lodos calcinados muestran entre 600 y 800 °C un pico endotérmico debido a la descarbo-

of increasingly compact metakaolinite and calcite clusters (Figure 6d and Table 5).

The sludge incinerated at 700 °C exhibited characteristics similar to the preceding, although with more porous surfaces: calcite (Figure 7a and Table 6) and pseudo-hexagonal metakaolinite (Figure 7b) crystals appeared. The 750 °C findings were likewise similar, but with even higher porosity.

DTA

Thermal analysis of the samples showed the thermal changes and weight loss due to the elimination of water, component decomposition and chemical reactions (20). All the calcined sludge had an endothermic peak between 600 and 800 °C due to the decarbonation of the calcite present in this waste (see Figure 8).

Tabla 4 / Table 4

Análisis químico, mediante energía dispersiva de rayos X, en las muestras sometidas a 600 °C/2 horas
Energy dispersive X-ray chemical analysis of sludge samples calcined for two hours at 600 °C

% óxidos Oxide	Agr. Metacaolín (*Ca) Metakaolin (*Ca) cluster	Talco Talc	Agr. Talco (*Ca) Talc cluster, (*Ca)	Agr. Talco (*Ca) Talc cluster, (*Ca)
MgO	3.27±1.18	25.92	7.77±2,74	13.35±2.76
Al2O3	21.85±4.65	5.54	17.2±2,12	12.07±1.83
SiO2	34.73±5.97	58.83	36.97±1,08	48.64±2.94
K2O	-	-	-	-
CaO	40.15±10.34	9.71	38.06±1.71	25.94±5.68
TiO2	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	-	-
Total	100	100	100	100

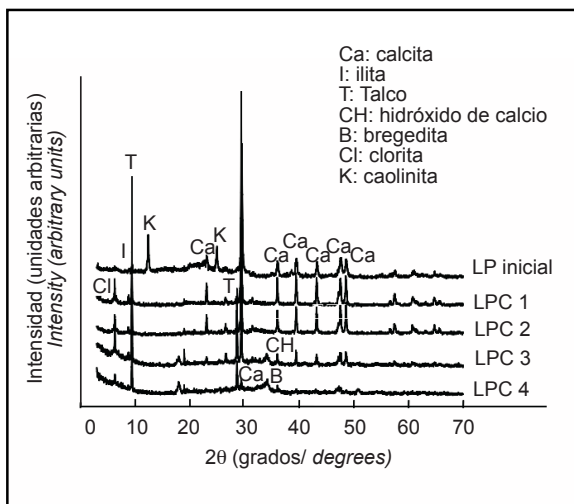


Figura 4. Difractogramas de RX de lodo inicial y tratado a diferentes temperaturas durante dos horas.
Figure 4. X-ray diffractograms of initial sludge and the same material after two hours of incineration at different temperatures.

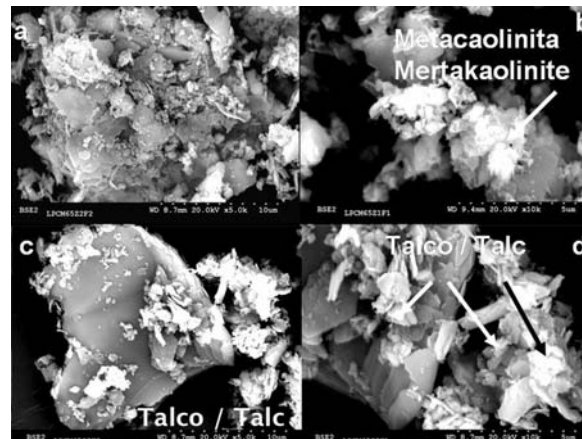


Figura 5. Microfotografías de lodos calcinados a 600 °C: a) superficie de la muestra con abundantes poros, b) cristal de metacaolinita, c) gran cristal de talco, d) agregados de talco formando haces.

Figure 5. Microphotographs of paper sludge incinerated at 600 °C: a) highly porous sample surface; b) metakaolinite crystal; c) large talc crystal; d) bundled talc clusters.

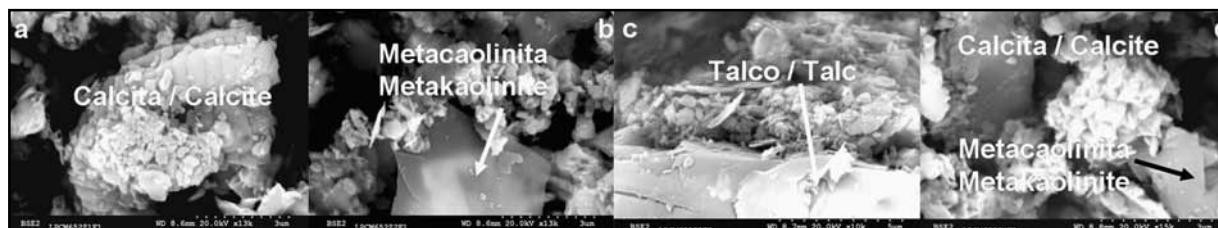


Figura 6. Microfotografías de lodos calcinados a 650 °C: a) agregado de calcita como sustrato, b) metacaolinita, c) cristales de talco, d) agregados de metacaolinita y calcita.
 Figure 6. Microphotographs of paper sludge incinerated at 650 °C: a) calcite cluster as substrate; b) metakaolinite; c) talc crystals; d) metakaolinite and calcite clusters.

Tabla 5 / Table 5

Análisis químico, mediante energía dispersiva de rayos X, en las muestras sometidas a 650 °C / 2 horas
 Energy dispersive X-ray chemical analysis of sludge samples incinerated for two hours at 650 °C

% óxidos Oxide	Agr. Meta. Meta.	Ca Ca cluster	Metacaolín Metakaolinite	Talco Talc	Agr. Calcita Calcite cluster
Na ₂ O	-		1.40±0.02	-	-
MgO	2.80±1.93		1.62±0.25	31.40	2.13±1.60
Al ₂ O ₃	23.87±1.65		23.77±0.76	0.86	13.95±4.69
SiO ₂	34.75±2.91		35.83±2.69	63.59	19.36±7.09
K ₂ O	-		0.58±0.02	-	-
CaO	38.58±4.67		36.89±3.53	2.12	64.55±10.79
Fe ₂ O ₃	-		-	2.03	-
Total	100		100	100	100

Tabla 6 / Table 6

Análisis químico, mediante energía dispersiva de rayos X, en las muestras sometidas a 700 °C / 2 horas
 Energy dispersive X-ray chemical analysis of sludge samples incinerated for two hours at 700 °C

% óxidos Oxide	Agr. Metacaolín Metakaolinite	Ca Ca cluster	Agr. Calcita Calcite cluster	Agr. Talco Talc Ca cluster
MgO	-		0.17±0.05	2.45±0.12
Al ₂ O ₃	6.39		0.80±0.14	1.04±0.11
SiO ₂	48.56		7.28±1.67	77.09±0.75
K ₂ O	0.52		-	-
CaO	43.76		91.75±1.88	18.03±1.11
TiO ₂	-		-	-
Fe ₂ O ₃	0.77		-	1.39±0.60
Total	100		100	100

natación de la calcita presente en estos residuos. Alrededor de los 900 °C se observa un pico endotérmico debido a la deshidroxilación del talco, y a su transformación en enstatita, también se observa la aparición de un pico exotérmico debido a la transformación de fase no cristalina de la metacaolinita a espinela o a fase pre-mullita, estos picos no pueden ser observados mediante DRX a causa de su baja cristalinidad. Por otro lado, solamente en las calcinados a 700 y 750 °C durante 2 horas aparece el pico característico de la portlandita (Ca(OH)₂, alrededor de los 400 °C). Este hidróxido de calcio no es un producto inicial, sino que se origina durante la manipulación de los productos, debido a la presencia del CaO procedente de la descarbonatación del carbonato cálcico con la humedad ambiental. Estos compuestos aumentan con la temperatura de calcinación.

IR

Los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja complementan a los obtenidos mediante otras técnicas (DRX, ATD) y ofrecen la posibilidad de detectar sustancias amorfas o muy pobremente cristalinas. En la Figura 9 se observan las bandas características de vibración correspondientes a la deshidroxilación del talco (3.674

Another endothermal peak, attributed to talc dehydroxylation and transformation into enstatite, was observed at around 900 °C. The exothermal peak on the thermogram was attributed to the transformation of non-crystalline metakaolinite into spinel or a pre-mullite phase. Such peaks are not visible with XRD due to the low crystallinity involved. The peak at around 400 °C, characteristic of portlandite (Ca(OH)₂), only appeared in the material incinerated for two hours at 700 and 750 °C. This calcium hydroxide is not an initial incineration product, but rather appears during handling due to hydration, by the moisture in the air, of the CaO resulting from calcium carbonate decarbonation. The amount of these compounds grew with rising incineration temperatures.

IR

Infrared spectroscopy, which detects amorphous or poorly crystallized substances, furnished results that supplemented the XRD and DTA findings. Figure 9 shows the vibration bands characteristic of talc (3,674 cm⁻¹) and chlorite (3,640 cm⁻¹) dehydroxylation, calcium carbonate decarbonation (1,428, 875 and 710 cm⁻¹,

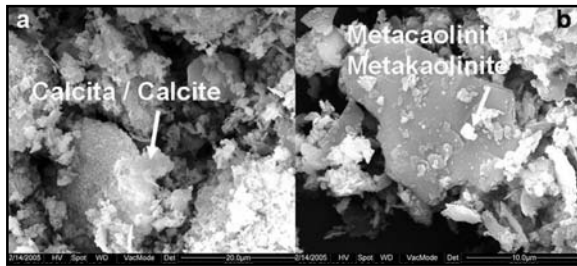


Figura 7. Microfotografías de los lodos calcinados a 700 °C: a) agregados de calcita, b) cristal de metacaolinita con morfología pseudo-hexagonal.

Figure 7. Microphotographs of paper sludge incinerated at 700 °C: a) calcite clusters; b) pseudo-hexagonal metakaolinite crystal.

cm^{-1}) y de la clorita (3.640 cm^{-1}), a la descarbonatación del carbonato cálcico ($1.428, 875$ y 710 cm^{-1} , principalmente), la presencia de bandas OH^- , típicas del agua (3.427 cm^{-1}) y finalmente las bandas características del enlace Si-O ($1.018, 670$ y 461 cm^{-1}) correspondientes a los diferentes tipos de silicatos (talco, clorita, silicatos cálcicos).

Comparando los diferentes lodos calcinados, se observa un incremento de la intensidad del pico del talco, unido a una disminución de la intensidad del pico de la clorita y calcita al aumentar la temperatura de calcinación. Estos resultados corroboran a los obtenidos mediante DRX y ATD.

3.2.3. Caracterización física

El estudio de las propiedades físicas se basó en dos aspectos: finura e índice de blancura.

Finura

Como se ha comentado anteriormente, los productos calcinados se molieron y tamizaron por debajo de 45 micras.

Posteriormente, la finura se determinó mediante el método de área superficial BET (21). La Figura 10 muestra la evolución del área superficial en función de las condiciones de calcinación. Los valores oscilan entre $9,89$ y $12,11 \text{ m}^2/\text{g}$, y se observa cómo los productos calcinados entre 650 y 750 °C presentan un aumento del área superficial a medida que aumenta la temperatura de calcinación. El comportamiento anómalo del calcinado a 600 °C puede ser debido a la presencia de celulosa, tal y como se verifica mediante SEM.

La Figura 11 muestra la evolución de los diámetros de poro medio frente al volumen de poro diferencial. En todos los casos, se detecta un comportamiento muy similar.

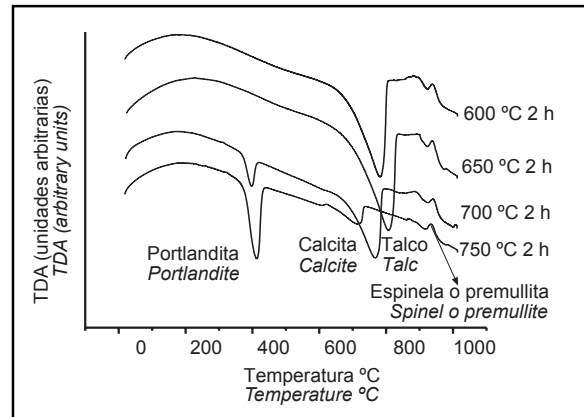


Figura 8. Análisis térmico diferencial de los lodos calcinados. Figure 8. Differential thermal analysis of incinerated sludge.

mainly), the presence of OH^- bands characteristic of water ($3,427 \text{ cm}^{-1}$) and the bands characteristic of the Si-O bond ($1,018, 670$ and 461 cm^{-1}) in the various types of silicates (talc, chlorite and calcium silicates).

A comparison of the different incinerated sludge samples revealed an increase in the intensity of the talc peak and a decline in chlorite and calcite peak intensity at higher incineration temperatures. These results corroborated the XRD and DTA findings.

3.2.3. Physical characterization

The two physical properties studied were fineness and whiteness index.

Fineness

As described above, the incinerated products were ground and sieved to under 45 microns.

Fineness was subsequently determined by the BET specific surface area method (21). Figure 10 shows the variation in specific surface area with incineration temperature. The values ranged from 9.89 to $12.11 \text{ m}^2/\text{g}$, with the specific surface area of the products incinerated at 650 to 750 °C increasing with incineration temperature. The anomalous behaviour of the material incinerated at 600 °C may be due to the (SEM-verified) presence of cellulose.

Figure 11 shows the variation in mean pore diameters against differential pore volume. Similar behaviour was observed for all samples.

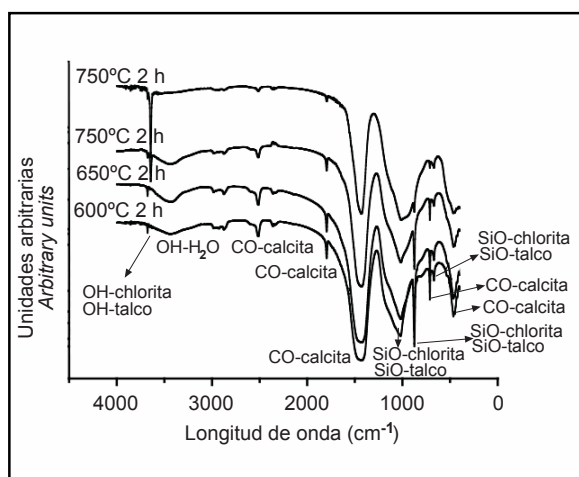


Figura 9. Espectro de infrarrojos de los lodos calcinados.
Figure 9. Infrared spectrum of incinerated sludge.

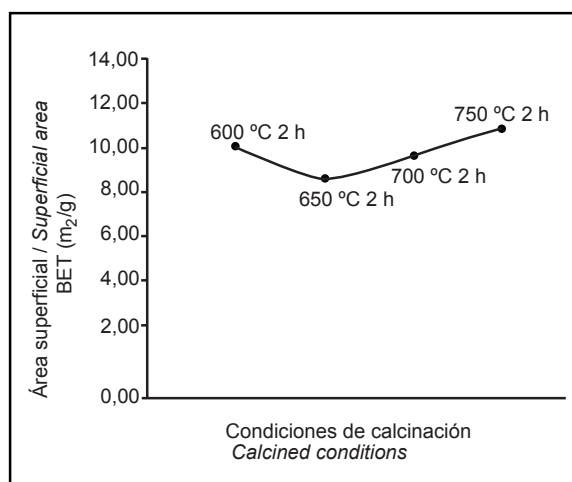


Figura 10. Área superficial BET.
Figure 10. BET specific surface area.

Índice de blancura

Debido a la importancia que pueden tener los posibles cambios de color en los cementos con adiciones activas, se llevó a cabo la determinación de las variables colorimétricas de los productos calcinados, de acuerdo con las especificaciones recogidas en la norma (22).

Para poder hacer comparaciones en las mismas condiciones es necesaria la utilización de métodos instrumentales para cuantificar las variaciones colorimétricas. La medida y cuantificación de las mismas se ha realizado mediante un espectrofotómetro UV, que permite observar las variaciones de reflectancia con la longitud de onda, cuantificación de las coordenadas L^* (claridad o luminosidad) y las coordenadas a^* y b^* (definen la desviación del punto acromático correspondiente de L).

En el gráfico espectral, los valores de luminosidad (media de tres medidas colorimétricas) en función de la longitud de onda incrementan con la temperatura de calcinación, así de 600 °C a 750 °C este incremento es del 6,76%. Los valores de L^* obtenidos son todos más altos que el especificado para cementos blancos (según norma $L^* \geq 85,0$); esto significa que estos productos calcinados podrían utilizarse en la elaboración de cementos blancos con adiciones.

Los valores de los parámetros cromáticos a^* y b^* encontrados para los diferentes productos calcinados se recogen en la Figura 12. Se observa que los productos calcinados a diferentes condiciones de calcinación se mueven hacia tonalidades amarillo-rojo. Se observa que todos los lodos, excepto el calcinado a 600 °C, presentan un comportamiento lineal, moviéndose hacia tonalidades rojas y verdes más intensas (incremento de a^* y b^*) a medida

Whiteness index

In light of the importance of colour changes in cements containing active additions, the colorimetric variables of the incinerated products were determined as specified in the respective standard (22).

Instrumental methods must be used to quantify colorimetric variations under controlled conditions. These variations were measured and quantified with a UV spectrophotometer that detects variations in reflectance with wavelength and quantifies the L^* (brightness or luminosity) and a^* and b^* coordinates (which define the deviation of L from the achromatic point).

On the spectrogram, the brightness values (mean of three colorimetric measurements) at a given wavelength increased with the incineration temperature: by 6.76% from 600 to 750 °C. The L^* values obtained were all higher than specified for white cements (according to the standard $L^* \geq 85.0$), meaning that these incinerated products could be used as additions for white cements.

The values of the chromatic parameters a^* and b^* found for the various incinerated products are shown in Figure 12. The products incinerated under different conditions tended toward yellow-red hues. All the sludge, except the material incinerated at 600 °C, exhibited linear behaviour, tending toward intense red and green hues (increases in a^* and b^*) with increased incineration temperature. The anomalous behaviour of the

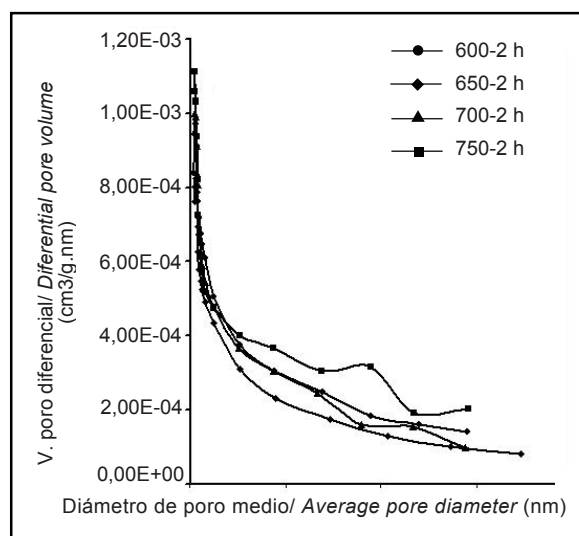


Figura 11. Diámetro de poro vs. volumen de poro diferencial.
Figure 11. Pore diameter vs differential pore volume.

que aumenta la temperatura de calcinación. El comportamiento anómalo del calcinado a 600 °C se debe a la presencia de celulosa en la muestra, tal y como se observa en los análisis por medio de SEM.

4. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS LODOS CALCINADOS

Los resultados obtenidos para la actividad puzolánica del sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /lodos calcinados se muestran en la Figura 13. Se aprecia en esta gráfica cómo la actividad disminuye al aumentar la temperatura de calcinación.

Comparando los productos calcinados con los subproductos industriales normalizados para la fabricación de cementos comerciales (HS y CV) y un producto activado térmicamente de la caolinita natural (MK), los lodos calcinados a 600 y 650 °C fijan cantidades de cal similares a las del metacaolín comercial en edades comprendidas entre 7 y 28 días; aunque a corto plazo (≤ 24 horas), la velocidad de activación varía. Todos los productos calcinados muestran una mejor actividad que la ceniza volante, con excepción de los lodos calcinados entre 700 y 750 °C, que a 2 horas de reacción los valores de estos lodos son negativos. Este hecho se debe a un exceso de CaO procedente de la descarbonatación parcial de la calcita presente en el lodo de papel original.

Los valores de cal fijada por los lodos de papel calcinados son similares a los obtenidos para el HS a 28 días de reacción e inferiores a 7 días.

De acuerdo con los datos experimentales del presente trabajo (DRX, SEM-EDAX, puzolánicos), existe un importante

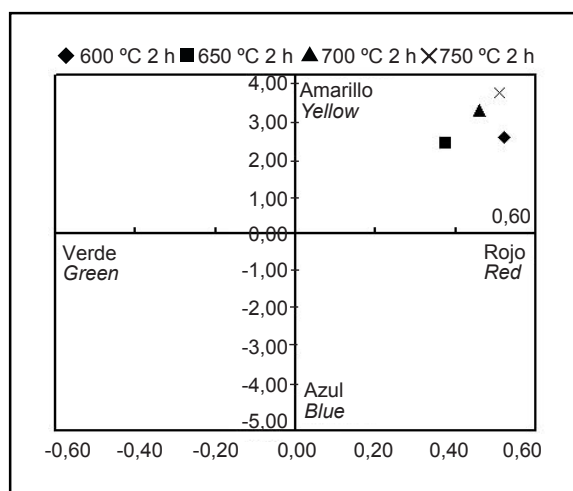


Figura 12. Coordenadas cromáticas.
Figure 12. Chromatic coordinates.

material incinerated at 600 °C was due to the presence of cellulose in the sample, as observed in SEM analysis.

4. POZZOLANIC ACTIVITY OF INCINERATED SLUDGE

The pozzolanic activity found for the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /calcined sludge system is given in Figure 13. The graph shows that activity declined as incineration temperature rose.

A comparison of the incinerated products to standard industrial by-products used to manufacture commercial cements (SF and FA) and a thermally activated product of natural kaolinite (MK) showed that between the ages of 7 and 28 days, the sludge incinerated at 600 and 650 °C fixed amounts of lime comparable to the amounts fixed by commercial metakaolin. The short-term (≤ 24 hours) activation rates differed, however. All the incinerated products were found to be more active than fly ash, with the exception of the sludge incinerated at 700 and 750 °C, which exhibited negative values after two hours of reaction time. This was due to an excess of CaO, a product of the partial decarbonation of the calcite present in the initial sludge.

The amount of lime fixed by incinerated paper sludge after 28 days was similar to the value obtained for SF, but lower than the seven-day SF figure.

Further to the experimental data found for the present study (XRD, SEM-EDAX, pozzolans), a wide range of

rango de temperatura de calcinación para estos lodos de papel (600 °C-750 °C), con diferentes velocidades de activación. Esta actividad puzolánica disminuye con la temperatura de calcinación, debido fundamentalmente al proceso parcial de decarbonatación de la calcita presente en el lodo de papel y a la formación de nuevas fases mineralógicas de silicatos cálcicos, que producen la disminución de la superficie reactiva y formación de agregados esféricos de mayor tamaño. Por esta razón, las condiciones idóneas para la activación de los lodos calcinados estarían entre 600 °C-650 °C, sin olvidar otros aspectos tan importantes como los económicos (ahorro energético que implica trabajar a temperaturas desde 700 a 600 °C) como aspectos medioambiental, debido a la generación de CO₂ procedente de la descomposición de calcita presente en el lodo de partida cuando se manipula a temperaturas más altas (700-750 °C).

5. CONCLUSIONES

1. El lodo de partida y los respectivos productos calcinados están formados principalmente por sílice, alúmina y cal. La difracción de rayos X relativa a los lodos iniciales muestra que calcita, caolinita, illita, clorita y talco son los componentes mineralógicos principales. Una vez calcinados, no se detecta la presencia de caolinita y se observan transformaciones en filosilicatos y calcita a 750 °C.
2. El aumento de la temperatura de calcinación tiene una gran influencia en la morfología y mineralogía de los componentes presentes en los lodos calcinados respecto al lodo inicial. En general, se observa la formación de agregados ricos en calcio, metacaolín y talco junto a cristales de calcita, todos con superficies más porosas a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.
3. Los valores de L* (luminosidad) de los calcinados son superiores al especificado para cementos blancos, detectándose que la luminosidad aumenta con la temperatura de calcinación, por lo que tendrían, además, una aplicación directa en la elaboración de cementos blancos con adiciones.
4. Los ensayos de activación puzolánica indican que los lodos de papel calcinados presentan alta actividad puzolánica desde las 24 horas de reacción, en el rango 600-750 °C, aunque, considerando aspectos económicos y medioambientales, se recomienda temperatura de calcinación en el intervalo 600-650 °C.

De los resultados obtenidos se pone de manifiesto la viabilidad de reciclar lodos de papel estucado para la obtención de productos calcinados de alta actividad puzolánica (metacaolín) como vía alternativa a la calcinación de caliza natural, con el consiguiente beneficio medioambiental. Por otro lado, es importante resaltar que debido a la blancura de los

incineration temperatures is valid for this type of paper sludge (600-750 °C), although the activation rates vary. Pozzolanic activity declined with rising incineration temperature due essentially to the partial decarbonation of the calcite present in the paper sludge and the formation of new mineral calcium silicate phases that reduced the specific reactive surface area, generating larger spherical clusters. From the standpoint of pozzolanic activity, then, the ideal temperatures for activating incinerated sludge would be 600-650 °C. But there are also important economic (energy savings involved in working at 600 °C rather than 700 °C) and environmental (generation of CO₂ from the decomposition of the calcite present in the initial sludge when incinerated at 700-750 °C) reasons for recommending these lower temperatures.

5. CONCLUSIONS

1. *The initial sludge and respective incinerated products consisted primarily in silica, alumina and lime. X-ray diffraction of the initial samples showed the main mineral components to be calcite, kaolinite, illite, chlorite and talc. Kaolinite disappeared after incineration and was observed to transform into filosilicates and calcite at 750 °C.*
2. *Increases in incineration temperature had a significant effect on the morphology and mineralogy of the products with respect to the original sludge. Generally speaking, calcium-, metakaolin- and talc-rich clusters were observed to form, along with calcite crystals; and surface porosity was found to increase at higher incineration temperatures in all cases.*
3. *The L* (brightness) values of the incinerated materials rose with calcination temperature and were higher than specified for white cements, making them apt additions for this commercial product.*
4. *Pozzolanic activation tests showed that paper sludge incinerated at 600-750 °C has high pozzolanic activity from a reaction time of 24 hours onward. In light of economic and environmental considerations, however, the recommended temperature range for incineration is 600-650 °C.*

The above findings support the feasibility of recycling coated paper sludge to obtain incinerated products with high pozzolanic activity (metakaolin) as an alternative to calcining natural limestone, with the resulting environmental benefits. Moreover, due to their whiteness index, this incinerated sludge can be classified as a

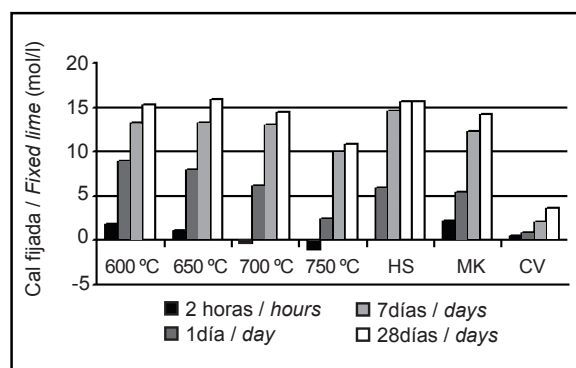


Figura 13. Actividad puzolánica de los lodos calcinados.
Figure 13. Pozzolanic activity of incinerated sludge.

lodos calcinados pueden ser catalogados como puzolanas blancas, imprescindibles para la fabricación de cementos blancos comerciales.

white pozzolan, an indispensable substance for white cement manufacture.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid (ref. Proyecto: GR/AMB/0448/2004) por su financiación y también a la empresa Holmen Paper - Papelera Peninsular y al laboratorio STDI (Lafarge-Asland) por su ayuda a esta investigación.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present study was funded by the Regional Government of Madrid (Project ref.: GR/AMB/0448/2004). The authors wish to thank Holmen Paper - Papelera Peninsular and the (Lafarge-Asland) STDI Laboratory for their assistance in this research.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Norma UNE-EN 197-1:2000: "Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".
- (2) Silva, P. S. y Glasser, P. P.: "Hydration of cements based on MetaKaolin: thermochemistry", *Advn. Cem. Res.*, 3(12) (1990), pp. 167-177.
- (3) Wild, S.; Khabit, J. M. y Jones, A.: "Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete", *Cem. Concr. Res.*, 26(10) (1996), pp. 1537- 1544.
- (4) Talero, R.: "¿Is the clay "exchange capacity" concept wholly applicable to pozzolans?", *Mater. Construcc.*, 54(276) (2004), pp. 17-36.
- (5) Frías, M. y Cabrera, J.: "The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin—lime—water systems", *Cem. Concr. Res.*, 32(2002), pp. 133-138.
- (6) Frías, M. y Sánchez de Rojas, M. I.: "The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C", *Cem. Concr. Res.*, 33(2003), pp. 643-649.
- (7) Frías, M. y Sánchez de Rojas, M. I.: "Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60 °C", *Cem. Concr. Res.*, 35(7) (2005), pp. 1292-1298.
- (8) Frías, M.; Sánchez de Rojas, M. I. y Cabrera, J.: "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in MK-blended mortars", *Cem. Concr. Res.*, 30(2) (2000), pp. 209-216.
- (9) Frías, M.; Sánchez de Rojas, M. I. y Rivera, J.: "Influence of calcining conditions on pozzolanic activity and reaction kinetics in paper sludge-clacium hydroxide mixes", en Malhotra, V. M. (ed.): *Proceedings of the 8 CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Las Vegas, 2004, pp. 879-892.
- (10) Pera, J.; Ambrose, J.; Chabannet, M.: "Transformation of wastes into complementary cementing materials" en Malhotra, V. M. (ed.): *7th Inter. Conf. on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Chennai (Madras), India, SP-199-26, V-II, 2001, pp. 459-475.
- (11) Pera, J. y Amrouz, A.: "Development of highly reactive metakaolin from paper sludge", *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 7(1998), pp. 49-56.
- (12) Bai, J.; Chaipanish, A.; Kinuthia, J. M.; O'Farrell, M.; Sabir, B. B.; Wild, S.; Lewis, M. H.: "Compressive strength and hydration of wastepaper sludgeash-ground granulated blastfurnace slag blended pastes", *Cem. Concr. Res.*, 33(2003), pp. 1189-1202.
- (13) Rodríguez, O.; Frías, M. y Sánchez de Rojas, M. I.: "Influence of the calcined paper sludge pozzolanic activity on the development of both the heating and the hydration heat in CPS-cement mortars", *Advn. Cem. Res.*, under review, 2006.

- (14) Frías, M.; Sánchez de Rojas, M. I.; Rodríguez, O.; García, R. y Vigil, R.: "Characterization of calcined paper sludge as environment friendly source of metakaolin for manufacture of cementing matrixes", *Advn. Cem. Res.*, under review, 2006.
- (15) Vegas, I; Frías, M.; Urreta, J. y San José, J. T.: "Obtención de una adición puzolánica a partir de la calcinación controlada de lodos destintados de papel: Estudio de las prestaciones en matrices de cemento", *Mater. Construcc.*, 56 (283) (2006), pp. 49-60.
- (16) UNE EN 196-2:1996: "Métodos de ensayos de cementos. Parte 2: análisis químicos de cementos".
- (17) Barahona, E.: "Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos en materias primas". *Tesis doctoral*, Universidad de Granada, 1974, 398 pp.
- (18) Brindley, G. W.: "Order-Disorder in Clay Minerals Structure", en Brindley, G. W. y Brown, G. (eds.): *Cristal Structures of Clays Minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society Monograph 5, Londres, (1980), 496 pp.
- (19) Schultz, L. G.: "Quantitative interpretation of the mineralogical composition from X-ray and Chemical data for the Pierre Shale". *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap*, 391 C (1964), 31 pp.
- (20) Tamborea, S.; Mazzoni, A. D. y Aglietti, E. F.: "Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis", *Thermochimica Acta*, 411 (2) (2004), pp. 219-224.
- (21) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A. y Thommes, M.: "Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density". *Kluwer Academic Publishers*. Dordrecht, Netherlands (2004), 347 pp.
- (22) UNE 80117:2001: "Métodos de ensayos de cementos: Ensayos físicos: blancura (factor de reflectancia luminosa)".

* * *