

Nuevos materiales ecoeficientes a partir de residuos de la industria papelera como adiciones activas para la fabricación de cementos portland

M. Frías¹, I. Vegas², R. García³, R. Vigíl³

¹*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid.*

²*Tecnalia T&I, Derio.*

³*Universidad Autónoma de Madrid, Dpto Geología y Geoquímica. Unidad Asociada IETcc.CSIC-UAM.*

El desarrollo industrial lleva asociado la generación de grandes volúmenes de subproductos y residuos industriales que, en la mayoría de los casos, terminan en los vertederos, perdiendo su potencial como materias primas para otros sectores industriales. El sector cementero, por sus características de fabricación de clinker, es uno de las principales industrias que liberan más gases con efecto invernadero.

Una de las prioridades de este sector, es la búsqueda de cementos más ecoeficientes y respetuosos con el medioambiente. Para ello, los esfuerzos se dirigen hacia la fabricación de cementos con mayores contenidos de adiciones activas. En esta línea de investigación, el presente trabajo recopila la experiencia llevada a cabo sobre la valorización de residuos de lodos de papel como fuente alternativa para obtener metacaolinita reciclada como adición activa en la fabricación de cementos comerciales.

Mediante un proceso de activación térmica, la caolinita presente se transforma en metacaolinita, conocida por su alta actividad puzolánica. La obtención de esta puzolana reciclada, y no a través de un proceso natural, representa una línea innovadora con repercusión directa en el desarrollo sostenible.

Los resultados expuestos muestran la viabilidad científica, técnica y medioambiental de reciclar estos residuos de lodos de papel los cuales, una vez activados bajo condiciones óptimas a 650-700°C durante 2 horas, se pueden aprovechar como adiciones activas para la fabricación de cementos portland.

Residuos de lodos de papel, activación, metacaolinita, puzolana, cemento.

Industrial development is associated with the generation of large volumes of industrial by-products and wastes and, in most cases end up in landfills, losing their potential as raw materials for other industrial sectors. The cement industry by their manufacturing characteristics of clinker, is one of the main industries that release more greenhouse gases

One of the priorities of this sector, is seeking more eco-efficient cements and environmentally friendly. To this end, efforts are directed in the manufacture of cements with higher amounts of active additions. In this research, this work features the experience take place on the valorization of paper sludge waste as an alternative source of obtaining metakaolinite recycled as active addition for the manufacture of commercial cements.

Through a process of thermal activation, kaolinite is transformed into metakaolinite, known for its high pozzolanic activity. The obtaining this pozzolan recycled, and not through a natural process, represents an innovative line with direct impact on sustainable development.

The results reveal the scientific, technical and environmental viability of recycling the paper sludge waste, once activated in optimal conditions at 650-700 ° C for 2 hours, as cementing materials.

Paper sludge wastes, activation, metakaolinite, pozzolan, cement.

1. Introducción

Durante las últimas décadas, la fabricación de cementos comerciales ha experimentado sucesivos cambios con el objeto de superar o solventar los retos que la sociedad requiere en cada momento. El bienestar social está asociado a la generación de grandes cantidades de gases, residuos y desechos de diferente naturaleza, los cuales tienen una incidencia negativa desde el punto de vista medioambiental.

Como una consecuencia de ello, el Tratado de Maastrich de 1992 introdujo el concepto de desarrollo sostenible como objetivo fundamental de la política ambiental de la Unión Europea. Desde ese momento, los Estados miembros se comprometieron a incluir de forma integrada los aspectos ambientales en todos los ámbitos políticos, económicos y sociales.

Con la llegada del siglo XXI, el proceso industrial sostenible pasa ineludiblemente por dos aspectos fundamentales: La reducción de los gases con efecto invernadero (principalmente CO₂) y el reciclado de los residuos generados en los diferentes procesos industriales. La industria cementera por sus características, ha sido pionera en valorizar residuos industriales en las diferentes etapas de producción

(correctores de materia prima, combustibles alternativos y adiciones activas), contribuyendo así a conseguir uno de sus principales desafíos tal como es la compatibilización de la actividad industrial y la protección del medioambiente. Sin embargo, la línea prioritaria para los residuos sólidos con mayor potencial de reciclado es su incorporación como adición activa al cemento y hormigón.

De acuerdo con los datos disponibles [1], la industria cementera española recicló 5,7 millones de toneladas durante el 2007 de diferentes subproductos y residuos industriales como adición al clinker (humo de sílice, escorias de alto horno, cenizas volantes, etc) con las consiguientes ventajas: 1) científico-técnicas, por la mejora sustancial de algunas prestaciones con respecto a los cementos Pórtland sin adiciones; 2) ventajas económicas, por el ahorro energético asociado al proceso de clinkerización (la incorporación de 10 ton de adiciones, supone un ahorro de 1 ton de fuel-oil), así como por el ahorro de costes de explotación de materias primas naturales, y finalmente, 3) ventajas medioambientales, asociadas a la protección de espacios naturales, así como a la reducción de emisiones de gases con efecto invernadero (1 ton de clínker libera aproximadamente 800 kg de CO₂).

Con la actual coyuntura económica, el aspecto de sostenibilidad se ha incrementado notablemente, por lo que se ha reforzado enormemente la búsqueda de nuevos residuos industriales que sirvan como base de futuras adiciones puzolánicas [2], centrandó especial atención en los residuos agroindustriales [3-6] por su escaso aprovechamiento de sus propiedades, y por su negativo impacto medioambiental que supone su quemado y vertido incontrolado.

2. Generación de residuos de lodos papeleros

En los procesos de fabricación de pasta y papel se generan importantes volúmenes de residuos sólidos, recogidos en el Listado Europeo de Residuos (LER) como no peligrosos, lo que conlleva su posible acumulación en vertederos controlados, previo pago del correspondiente canon de vertido. La mayor parte de estos residuos sólidos están asociados a los procesos de reciclado de papel, y más del 80% de la materia prima que se utiliza en la industria papelera es papel usado. De los casi 47 millones de toneladas de papel reciclado en Europa, los residuos de lodos de papel representan aproximadamente el 30% del total recuperado.

El proceso industrial para la fabricación de papel, se resume en 4 etapas [7]:

- Recepción y almacenamiento del papel reciclado, en función de su calidad.
- Preparación de la pasta. Este proceso consta de varias fases de depuración para eliminar diferentes materiales no deseados (grapas, arenas, cargas minerales, etc y de blanqueo para su alimentación en la maquina de papel).

- Formación de papel. La pasta se transforma en una hoja continua que se enrolla en una bobina madre de gran tamaño.
- Bobinado, embalado y etiquetado

En el proceso de preparación se generan los dos residuos principales del proceso: 1) El residuo denominado “rechazo”, compuesto principalmente por plásticos, celulosa y materiales que no se pueden incorporar al proceso. Este residuo se puede aprovechar mediante valorización energética, y 2) El residuo de destintado, compuesto principalmente por celulosa y cargas minerales, constituyendo el 95% de los residuos y la base del presente capítulo.



Figura 1. Diferentes etapas del proceso papelerero

El aspecto y forma de los residuos de lodos de papel obtenidos se muestra en la Figura 1. Estos lodos están formados por aglomeraciones mixtas de material orgánico (celulosa) y material inorgánico (minerales arcillosos y caliza) de diferentes tamaños y formas, presentando una coloración grisácea generalizada por el proceso de destintado.



Figura 2. Aspecto de los residuos de lodos papeleros

3. Gestión actual de los residuos de lodos papeleros

Los residuos procedentes de la industria papelera por sus características presentan diferentes alternativas de gestión: vertedero, agricultura, cerámica, cementera, etc, cuyas prioridades en estos sectores varían sustancialmente por el país de origen. De acuerdo con la información suministrada por la Asociación Española ASPAPEL [8], revela que: a) el vertedero (48%) es el principal destino de estos residuos; b) seguido por el sector agrícola (28%); c) sector cerámico (13%); d) compostaje (6%), y finalmente, e) el sector cementero (7%), como materia prima para la fabricación de crudo y como combustible alternativo a los combustibles fósiles

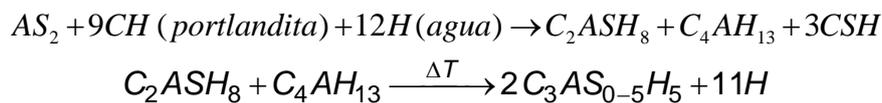
usados tradicionalmente, mostrando un poder calorífico de 9,40 MJ/kg de residuo seco.

Sin embargo, en los últimos años se ha iniciado una nueva línea de investigación sobre el aprovechamiento de estos residuos como adiciones activas para la fabricación de futuros cementos comerciales. Esta línea representa una importante novedad medioambiental por la obtención de metacaolinita reciclada y no a través de una caolinita natural, preservando así los espacios naturales y contribuyendo a un desarrollo más sostenible.

4. Obtención de una puzolana ecoeficiente procedente de residuos papeleros.

4.1 Antecedentes

Es bien conocida que la metacaolinita (AS_2 o MK) obtenida por activación térmica de la caolinita natural presenta propiedades puzolánicas, y como consecuencia de ello, esta puzolana se recoge en la normativa vigente para la fabricación de cementos comerciales tipo CEM II/A y B-Q. En los últimos años, esta línea de investigación ha sido objeto de numerosas investigaciones [9-12]. Frías y col [13-15] establecieron las bases científicas de la reacción puzolánica, resaltando la importancia que la temperatura de curado y la matriz cementante tiene sobre la cinética de reacción y estabilidad de las fases hidratadas.



Asimismo, comprobaron que todas las fases metaestables hidratadas (C_2ASH_8 y C_4AH_{13}) y la fase estable hidratada ($C_3AS_{0.5}H_5$), perteneciente a la familia de los hidrogranates, se formaban directamente durante la reacción puzolánica en el sistema MK/ $Ca(OH)_2$, no detectando la posible reacción de conversión de las fases metaestables a fase estable a corto y medio plazo, lo que conllevaría una reducción de volumen (9%) y pérdida de durabilidad. Por el contrario, en sistemas MK/cemento, las fases C_4AH_{13} y $C_3AS_{0.5}H_5$ no se identificaban. Estas averiguaciones confirman que las matrices de cemento elaboradas con metacaolinita eran estables a altas temperaturas.

A pesar de los buenos resultados obtenidos relativos a las excelentes cualidades científicas y prestaciones técnicas de la aplicación, aún quedaba por superar el impacto ambiental asociado a la extracción de recursos naturales (caolinita) necesarios para obtener metacaolinita comercial, que, a pesar de ser un producto normalizado, no se dispone de referencias sobre su utilización en la fabricación de cementos comerciales. En este contexto, la comunidad científica habría de

esforzarse en la búsqueda de alternativas que facilitaran la obtención de metacaolinita a partir de recursos alternativos.

En la búsqueda de nuevas fuentes para la obtención de esta puzolana se vislumbró la posibilidad de obtenerla por activación de lodos de destintado generados en la industria papelera, en las que se utiliza papel reciclado como materia prima para obtener celulosa. Los primeros trabajos [16] demostraron que la calcinación de estos lodos a temperaturas inferiores a 750°C produce un producto basado en metacaolinita altamente reactivo. Posteriormente, grupos de investigación españoles (IETcc-CSIC, UAM y TECNALIA), profundizaron tanto en la generación de conocimiento científico-técnico como en la innovación que representa esta vía de reciclado.

A continuación se describen los aspectos más relevantes del aprovechamiento de los residuos de lodos papeleros como adición activa al cemento.

4.2 Caracterización de los lodos de partida y proceso de activación térmica

Los lodos de partida analizados se generan en la empresa papelera Holmen Paper-Madrid (España), la cual utiliza 100% de papel reciclado como materia prima. Los lodos presentan un contenido de humedad en torno al 30-40%. La composición química y mineralógica típica de los lodos secos se recoge en la Tabla 1. Esta composición puede variar en función de la relación caliza/caolinita utilizada como carga mineral.

Debido a las características de este tipo de residuos y a la importancia que tiene las condiciones de activación de los minerales arcillosos, las investigaciones se centraron en la optimización del proceso de activación para obtener una puzolana ecoeficiente y respetuosa con el medioambiente. Para determinar la optimización del proceso, se analizaron diferentes condiciones de activación entre 500 y 800°C de temperatura y dos tiempos de permanencia en el horno de laboratorio (2 y 5 horas). Como resultado de las investigaciones se recomienda que las condiciones más idóneas para este tipo de residuos es 650-700°C y 2 horas [17,18], con el objetivo de alcanzar la completa transformación de caolinita a metacaolinita y una mínima descarbonatación de la calcita de partida. Calcinando a temperaturas superiores, se detecta la presencia de importantes cantidades de CaO (cal libre), la cual se la relaciona con fenómenos de inestabilidad de volumen.

Tabla 1. Composición del lodo de partida

<i>Composición química (%)</i>										
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	PPC
25,43	10,79	6,82	0,86	0,46	0,33	0,28	0,13	0,24	0,13	54,34
<i>Composición mineralógica</i>										
M. Orgánica	Calcita	Caolinita	Filosilicatos (talco, mica) y cuarzo							
32,34	45,27	13,67	8,72							

4.3 Aspectos científicos del lodo activado

4.3.1 Composición química y mineralógica

La caracterización química llevada a cabo por FRX muestra que los lodos activados están formados por sílice, alúmina, cal y magnesia, cuya suma supera el 75% del total. El resto de los óxidos se encuentra por debajo del 1,23 %. La pérdida por calcinación (PPC) es del 23,21%. Cualitativamente, estos lodos activados presentan una composición en óxidos similar a la de un cemento Pórtland comercial, por lo que no deberían existir problemas de incompatibilidad entre ambos componentes artificiales.

Los estudios mineralógicos llevados a cabo mediante DRX ponen en evidencia la presencia de calcita y talco como únicos compuestos cristalinos. En general, se puede afirmar que bajo estas condiciones experimentales, se favorece la formación de agregados de calcita y de metacaolinita con superficies porosas (Fig. 3).

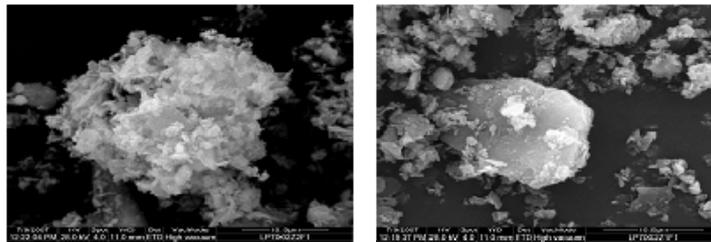


Figura 3. Morfología de calcita (izda.) y metacaolinita pseudo-hexagonal (drcha.)

4.3.2 Propiedades físicas

Los análisis granulométricos obtenidos por difracción de rayos laser (DRL) muestran tamaños de partícula inferiores a 90 micras. Sin embargo, para su uso como puzolana en cementos se recomienda finuras inferiores a 45 micras con el objetivo de incrementar la actividad puzolánica y velocidad de reacción. Bajo estas condiciones, el material obtenido presenta dos máximos de densidades de tamaños de partícula a 3 y 30 micras. Este hecho estaría relacionado con la diferente dureza de los minerales (metacaolinita, calcita, cuarzo, filosilicatos, etc).

Uno de los aspectos físicos a resaltar es su alta luminosidad (o índice de blancura) del producto activado. La eliminación tanto de la materia orgánica como de los restos de tintes, le proporciona valores superiores al 90%, confiriéndole un nuevo valor añadido como puzolana idónea para la fabricación de cementos blancos [19].

4.3.3 Propiedades puzolánicas

La característica fundamental para que un residuo industrial pueda utilizarse como adición activa al cemento es la presencia de propiedades puzolánicas. Se define como actividad puzolánica a la capacidad que tiene el material para reaccionar con el hidróxido cálcico generado durante la reacción de hidratación del cemento, dando lugar a fases hidratadas. Para disponer de información a corto plazo, la actividad puzolánica se evalúa mediante un método químico acelerado en un sistema puro material/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [20].

De los resultados obtenidos de la evolución de cal fijada (mmol/l) con el tiempo de reacción (Fig.4), se confirma que los lodos papeleros activados térmicamente (LA) presentan alta actividad puzolánica, ya que fijan importantes cantidades de cal en los primeros días de reacción, consumiendo el 90% de la cal disponible a los 28 días de reacción. Esta actividad puzolánica es similar a la metacaolinita pura (MK), muy próxima al humo de sílice (HS) y superior a la ceniza volante (CV).

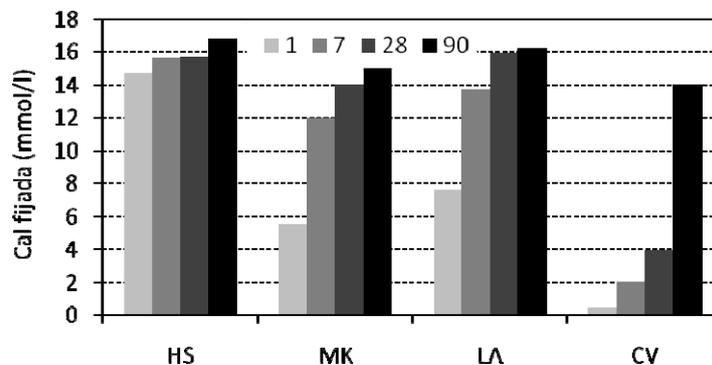


Figura 4. Evolución de la actividad puzolánica

4.3.4 Cinética de la reacción puzolánica

Desde el punto de vista científico, la identificación de las fases hidratadas, evolución y estabilidad de las mismas con el tiempo de reacción tiene una repercusión directa en las prestaciones posteriores de las nuevas matrices de cementos. Mediante la aplicación de diferentes técnicas instrumentales complementarias (TG/ATD, FTIR, DRX y SEM/EDX) se puede deducir que:

-En un sistema puro lodo activado/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las principales fases hidratadas formadas durante la reacción puzolánica fueron (Fig. 5): geles CSH, stratlingita (C_2ASH_8), aluminato cálcico hidratado (C_4AH_{13}) y estructuras tipo hidrotalcitas [$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$][21].

-En un sistema lodo activado/cemento con diferentes porcentajes de puzolana, la cinética de reacción se modifica con respecto al sistema anterior, como consecuencia de la posible interferencia de iones y/o compuestos presentes en el cemento portland (sulfatos, cloruros, elementos de transición, etc) y al grado de hidratación del cemento. A parte de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y etringita ($\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$) de la propia reacción de hidratación del clinker, se identifican geles CSH, aluminato cálcico (C_4AH_{13}) y estructuras tipo hidrotalcitas. No se ha observado la presencia de stratlingita [22].

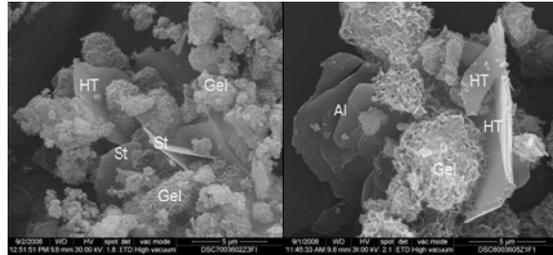


Figura 5. Morfologías de las fases hidratadas

4.4 Aspectos técnicos

4.4.1 Propiedades reológicas de pastas conteniendo lodo activado en estado fresco

Para conocer la influencia de esta adición en el comportamiento reológico de las nuevas pastas de cemento elaboradas con 5, 10 y 20% de lodo activado, se analizan las principales propiedades de los cementos [2]. Los valores de agua de consistencia normal (ACN), principio de fraguado (PF) y estabilidad de volumen (EV) se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de pastas en estado fresco

Mezclas	0%	5%	10%	20%
ACN (gr)	149	157	166	192
PF (mtos)	150	150	130	95
EV (MM)	1	1	1	1

Los resultados confirman que la adición de lodo activado modifica sustancialmente las propiedades de agua de consistencia normal y principio de fraguado con respecto a la pasta patrón, aumentando y reduciendo respectivamente con el contenido de adición incorporada [23, 24]. La presencia de lodo activado no altera la estabilidad de la pasta de cemento.

4.4.2 Comportamiento mecánico

Para investigar el efecto de varios porcentajes de lodos activados en las resistencias a compresión, se investigaron en probetas de mortero normalizadas (4x4x16cm) con sustituciones parciales del 5,10 y 20% de puzolana hasta 90 días de hidratación. Los datos relativos obtenidos (Fig. 6) revelan que los morteros de cemento elaborados con porcentajes iguales o superiores al 10% de lodo activado aumentan la resistencia a compresión con respecto al mortero de referencia, como una consecuencia de la reacción puzolánica.

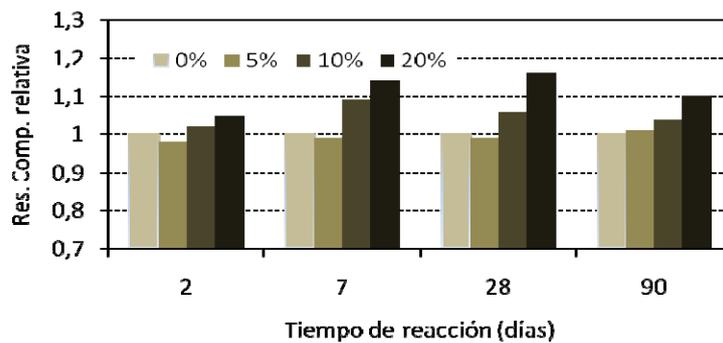


Figura 6. Evolución de las resistencias a compresión relativa

El aumento de las resistencias en los cementos mezcla esta ligado a un proceso de refinamiento de la estructura porosa, disminución de la zona de transición pasta/árido y a las propiedades hidráulicas de las fases hidratadas formadas durante la reacción puzolánica. Como una consecuencia de ello, los trabajos realizados por Vegas y García [25,26] con este tipo de matrices presentaban un mejor comportamiento frente a agresivos ambientes [25,26].

5. Consideraciones Finales

De lo expuesto anteriormente, se puede deducir que:

- Los residuos papeleros por sus características son una fuente alternativa de caolinita, mineral base para la obtención de metacaolinita, producto altamente puzolánico.
- Desde el punto de vista medioambiental, la puzolana obtenida es más ecológica que el propio clinker portland, contribuyendo a un desarrollo más sostenible del proceso industrial cementero.
- La temperatura de activación más idónea se encuentra entre 650 y 700°C, desde el punto de vista científico, técnico, energético y medioambiental.
- Las matrices de cemento elaboradas con estos lodos activados mejorar sus propiedades técnicas y su comportamiento frente a acciones agresivas externas.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio Español por la financiación de diferentes proyectos de investigación (MAT2003-06479-C03, CTM2006-12551-C03/TECNO y MAT2009-10874-C03), y a la empresa Holmer Paper Madrid y al IECA por sus colaboraciones.

7. Referencias

- [1] [www. Oficemen.com](http://www.Oficemen.com)
- [2] Norma UNE EN 197-1:2000/A1:2005. Cementos. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”.
- [3] Frías M, Villar E. Influence of calcining temperatura on the activation of sugar-cane bagasse: Kinetic parameters. *Adv. Cem. Res.* 19(3)(2007)109-115.
- [4] Villar E., Valencia E., Santos S., Savastano H., Frías M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash as active addition: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cem. Concr. Comp.* Aceptado, 2010.
- [5] Frías M., Villar E., Savastano H., Nebreda B. Brazilian sugar cane bagasse ashes from cogeneration industry as active pozzolans for the cement manufacture. *Cem. Concr. Comp.* En revisión, 2010.
- [6] Siddique R. *Waste materials and by products in concrete*, Springer, Berlin, 2008, pps.413.
- [7] Sánchez carpintero C. Subproductos procedentes del reciclado del papel y s utilización en diferentes sectores industriales. Seminario CEMCO S12. Reciclado de materiales en el sector de la construcción. IETcc (CSIC), 2007,125-135.
- [8] [www. Aspapel.es](http://www.Aspapel.es)
- [9] Lagier F., Kurtis K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with MK. *Cem. Concr. Res.* 37(10)(2007)1411-1417.
- [10] Siddique R., Klaus J. Influence of MK on the properties of mortar and concrete: A review. *App. Clay Sci.* 43(3,4)(2009)392-400.

- [11] Poon C.C., Lam L., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R. Rate of pozzolanic reaction of MK in high performance cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 31(9)(2001)1301-1306.
- [12] Sepulcre-Aguilar A., Hernández-Olivares F. Assesment of phase formation in lime based mortars with added MK, portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry. *Cem. Concr. Res.* 40(2010)66-76.
- [13] Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in MK-cement mortars. *Cem. Concr. Res.* 30 (2)(2000), 209-216.
- [14] Frías M., Cabrera J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK/blended cement systems at 20°C. *Cem. Concr. Res.* 31 (4)(2001),519-527.
- [15] Frías M., Sánchez de Rojas, M.I. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK blended cement matrixes at 60°C. *Cem. Concr. Res.* 33 (5)(2003), 643-649.
- [16] Pera J., Amrouz, A. Development of highly reactive metakaolin from paper sludge, *Adv. Cem. Bas. Mater.* (7)(1998)49-56.
- [17] García R, Vigil R., Vegas I., Frías M., Sánchez de Rojas M.I. The pozzolanic properties of paper sudge waste. *Construcc. Build. Mater.* 22(7)(2008)1481-1490.
- [18] Rodríguez O., Vigil R, García R, Nebreda, Frías M. Lower temperature activation for kaolinite-based clay waste: evaluation of hydrated phases during the pozzolanic reaction. *J. Am. Ceram. Soc. Aceptada*, 2010.
- [19] Frías M., Sánchez de Rojas, M.I., Rodríguez O., García R., Vigil R. Characterization of calcined paper sludge as an environmentally friendly source of MK for manufacture of cementing materials. *Adv. Cem. Res.* 20(1)(2008)23-30.
- [20] Frías M., Rodríguez O., García R., Vegas I. Influence of activation temperature on reaction kinetics in recycled clay-waste calcium hydroxide systems. *J. Am. Ceram. Soc.* 91(12)(2008)4044-4051.
- [21] García R, Vigil R., Rodríguez O., Frías M. Mineral phases formation on the pozzolan/lime/water system. *App. Clay Sci.* 43(3)(2009)331-335.
- [22] Ferreiro S., Blasco T., Sánchez de Rojas M.I., Frías M. Influence of activated art paper sludge-lime ratio on hydration kinetics and mechanical behaviour in mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.* 92(12)(2009)3014-3021.
- [23] Vegas I, Frías M, Urreta J., San José J.T. Obtaining a pozzolanic addition from the controlled calcination of paper mill sludge. Performance in cement matrices. *Mater. Construcc.* 56(283)(2006)49-60.
- [24] Banfill P., Frías M. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. *Cem. Concr. Res.* 37(2)(2007)184-190.
- [25] Vegas I., Urreta J., Frías M., García R. Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. *Construcc. Build. Mater.* 23(8)(2009)2862-2868.

[26] García R., Rubio V., Vegas I., Frías M. Random ionic mobility on blended cements exposed to aggressive environments. *J. Hazard. Mater.* 168(2009)1602-1608.