



Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos

Autor: Sergio Martínez Martínez

Institución: Universidad de Jaén

Otros autores: Luis Pérez-Villarejo (Universidad de Jaén); Dolores Eliche-Quesada (Universidad de Jaén); Eduardo Garzón-Garzón (Universidad de Almería); Pedro J. Sánchez-Soto (Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla)

Resumen

La actividad de las industrias primarias genera una gran cantidad de residuos que son altamente contaminantes. Se estima que en Europa se producen más de 850 millones de toneladas de residuos industriales, con una tasa de crecimiento anual del 3%. Debido al crecimiento exponencial de los residuos en los últimos años, la política de la Unión Europea en materia medioambiental promueve la minimización, el reciclado y, sobre todo, la valorización de los residuos industriales. Entre las medidas a adoptar está la incorporación de residuos en nuevos productos para dar lugar a materiales con un ciclo de vida más amplio. Uno de estos residuos es el llamado 'lodo rojo', procedente de la producción de aluminio a partir del mineral bauxita. El lodo rojo es altamente alcalino, oscilando su pH entre 10 y 13.

Una alternativa a la reutilización del lodo rojo es la fabricación de cementos belíticos. La industria cementera emite entre 0,7 y 1,2 toneladas de CO₂ por cada tonelada de clínker fabricado. Aproximadamente el 5% de las emisiones de carbono mundiales a la atmósfera provienen de la fabricación de cemento. Los cementos belíticos suponen un gran avance para el desarrollo sostenible del sector cementero debido a un menor consumo energético y a menores emisiones de dióxido de carbono (12 – 16%) y NO_x a la atmósfera. Todas estas ventajas medioambientales de los cementos belíticos no tienen ninguna consecuencia sobre las propiedades mecánicas de estos ya que, aunque tardan más tiempo en fraguar, adquieren finalmente la resistencia necesaria.

En lo que respecta a las materias primas empleadas en la fabricación del clínker belítico, el lodo rojo usado ha sido suministrado por la empresa Aluminium Hellas (Grecia), así como la arcilla y la caliza por la empresa de fabricación de cemento TITAN (Patra, Grecia).

Se han caracterizado las materias primas utilizadas y fabricado una serie de materiales diseñados con la incorporación de lodos rojos sometiéndolos posteriormente a una serie de análisis para conocer su composición y sus propiedades físicas, químicas y tecnológicas, pudiendo conocer así su viabilidad como materiales de construcción.

Palabras clave: residuos; valorización; medio ambiente; contaminación; lodo rojo; cemento

1. Introducción

Desde sus inicios y hasta la actualidad, los avances técnicos han transformado al cemento en un elemento indispensable para el desarrollo social y la mejora de la calidad de vida de las personas. Aunque se encuentran vestigios del empleo de morteros hidráulicos en las edificaciones romanas, estos hallazgos indican que el uso del cemento sólo tuvo un carácter casual o empírico en estos tiempos.

La era del cemento puede afirmarse que se inicia con los estudios efectuados por Smeaton en 1756 acerca del posible mecanismo de acción del fraguado y con los posteriores ensayos de Vicat realizados en los primeros años del siglo XIX sobre la producción de cementos por la cocción de mezclas artificiales de calizas y arcillas. Hasta entonces, solamente se habían empleado cementos que consistían en una mezcla de cenizas volcánicas y cal viva. A partir de esta fecha se repitieron los intentos, con poca fortuna, siendo Aspin en Inglaterra (1824) el primero que consiguió un producto que mereciera verdaderamente el nombre de cemento, cociendo a temperatura muy elevada una mezcla bien dosificada de cal apagada y arcilla.

Se denomina cemento a un conglomerante hidráulico que, al mezclarse con agua, forma una masa plástica que endurece progresivamente, a medida que se forman cristales entrelazados de aluminosilicatos hidratados, hasta alcanzar una dureza similar a la piedra.

Dentro de los cementos el más importante es el cemento Portland y su predominancia en la industria de la construcción y en las grandes obras de ingeniería civil es tal que cuando se habla simplemente de cemento, se sobreentiende que es del cemento Portland.

Las materias primas que se utilizan en la fabricación del cemento son fundamentalmente materiales arcillosos, calizos y margosos. A veces se emplean además de éstos, otros productos naturales o artificiales, como puzolanas, escorias, residuos de bauxita, minerales de hierro, pirita tratada, arena y areniscas entre otros. Los materiales calizos son rocas constituidas especialmente por carbonato cálcico, habitualmente impurificados por otros materiales como sílice, sales magnésicas y compuestos de hierro o azufre. Los materiales arcillosos son rocas compuestas por silicatos de aluminio hidratados, impurificados por sílice y por compuestos alcalinos de aluminio o de hierro, principalmente. Las margas son mezclas más o menos íntimas de caliza y arcillas en proporción variable.

Estos componentes raramente se encuentran realmente en proporciones deseadas en una sola sustancia. Por tanto, la mayoría de las veces se ha de elegir la mezcla de un componente rico en cal (componente calcáreo) con otro pobre en cal pero que contiene más alúmina y óxidos de hierro (componente arcilloso).

1.1. Componentes minerales principales del clinker de cemento

La composición química del cemento tiene gran importancia desde el punto de vista de la durabilidad del material en los diferentes medios de su emplazamiento. Así, por ejemplo, el contenido de parte aluminica (Al_2O_3) jugará un papel muy relevante en las estructuras cuyos emplazamientos estén en contacto con agua de mar o en terrenos yesíferos, como puede ser el caso de España, donde abundan estas condiciones. Esta parte aluminica puede reaccionar con los iones sulfato del medio, formando un sulfoaluminato cálcico

hidratado llamado etringita de gran volumen y, por tanto, expansivo que podría crear tensiones internas y fisuración del material.

Los componentes principales o activos del clinker están formados por la composición de dos o más óxidos principales y forman cristales mixtos en los que entran compuestos de otras fases en cantidades reducidas.

De los componentes principales del clinker, los silicatos suman del 60 al 90% de ellos y son los responsables de las resistencias mecánicas del cemento. Estos componentes son principalmente cuatro: los silicatos cálcicos, los aluminatos cálcicos y el óxido de magnesio. Los silicatos cálcicos son dos, el C_3S y el $\beta-C_2S$, y ambos contienen pequeñas impurezas de iones Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ y S^{2-} que dan lugar a las formas impuras, conocidas como alita y belita. Según Ferrari et al. [1] la fabricación de clinker de cemento consiste en un sólido multifásico de partículas esféricas de silicato cálcico de dos composiciones químicas diferentes $(CaO)_3 \cdot SiO_2$ y $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ (alita y belita), inmersas en una matriz intersticial de aluminato y ferrita (felita y celita).

Silicato tricálcico (C_3S) o alita: Se puede considerar como el componente principal y decisivo del clinker en el cemento Portland, ya que desarrolla una resistencia inicial elevada, siendo su calor de hidratación igualmente elevado y confirmando altas resistencias iniciales al hormigón. Su fraguado es lento y su endurecimiento bastante rápido, siendo esto por lo que aparece en gran proporción en los cementos de endurecimiento rápido y en los de altas resistencias iniciales. Normalmente en el cemento Portland ordinario (OPC's) se encuentra en un porcentaje del 45-60% en peso.

Silicato bicálcico (C_2S) o belita: Este componente, que es metaestable, da una pobre resistencia en los primeros días pero luego la va desarrollando progresivamente hasta alcanzar los valores del silicato tricálcico. Proporciona al cemento su resistencia a largo plazo, al ser lento su fraguado y muy lento su endurecimiento. La hidratación de C_2S es similar a la de C_3S , pero es mucho más lenta porque es un compuesto menos reactivo químicamente. Su calor de hidratación es el más bajo de los cuatro componentes principales del clinker Portland y su estabilidad química es mayor que la del silicato tricálcico.

Se presenta bajo tres formas enantiomórficas: alfa, beta y gamma. Sus cristales adoptan formas redondeadas dentro del cemento Portland al observarlo al microscopio óptico. La transformación de alfa en beta ocurre a $1420^\circ C$ y la beta en gamma a $675^\circ C$. Durante el enfriamiento, parte del silicato se transforma en la forma metaestable $\beta-C_2S$ (la forma beta es la más frecuente en los clínkeres comerciales (ver figura 1) y si el enfriamiento es lento esta variedad se transforma en la estable $\gamma-C_2S$ que es hidráulicamente inactiva. En un principio, la alfa-belita aparece en los clínkeres con una forma redondeada de superficie completamente lisa, y su coloración pardo-amarillenta se debe a una pequeña cantidad de Fe_2O_3 que contiene en disolución, puesto que el C_2S nunca puede considerarse puro. Los OPC's tienen entre un 15 y un 30% en peso de belita.

Aluminato tricálcico (C_3A) o felita: Es el principal aluminato cálcico presente en el clinker de los OPC's (6-12%). Éste componente por sí sólo contribuye muy poco a la resistencia del cemento pero en presencia de silicatos desarrolla unas buenas resistencias iniciales. Suministra al cemento un calor de hidratación muy grande, elevadísima velocidad de fraguado y gran retracción, por lo que es el compuesto que controla las resistencias a corto plazo. Su hidratación es rapidísima al tomar contacto con el agua. Al hidratarse, los

aluminatos precipitan originando una pérdida de consistencia y solidificación de la pasta que no es deseable en términos de trabajabilidad y puesta en obra del material. Así, para retrasar y regular el tiempo de fraguado del cemento, se utiliza un sulfato (yeso) que actúa como regulador de fraguado. Hay que tener también presente que los clínker que poseen un contenido alto de aluminato tricálcico dan lugar a pastas, morteros y hormigones muy sensibles al ataque por sulfatos y otros agentes agresivos. No obstante, este componente tiene la capacidad de fijar cloruro, reduciendo el riesgo de corrosión de las armaduras.

Funde incongruentemente a los 1525°C, originando CaO y una fase líquida. Es lógico que a dicha temperatura el CaO reaccione con el C₂S situado a su alrededor para originar C₃S, motivo por el cual los clínkeres enfriados rápidamente dan un contenido mayor de C₃S y un contenido de aluminatos inferior al calculado como C₃A.

Ferrito aluminato tetracálcico (C₄AF) o celita: Apenas tiene importancia en la resistencia mecánica del cemento, encontrándose en un porcentaje de entre un 6-8% en peso. El óxido de hierro tiene la finalidad de actuar como fundente durante la cocción del crudo. Posee un bajo calor de hidratación y una gran velocidad de fraguado. Al igual que el C₃A contiene impurezas de Mg⁺, Na⁺, K⁺ y SiO₂ y sus estructuras cristalinas son muy complejas caracterizándose por un elevado contenido en grandes huecos estructurales que les confieren una altísima reactividad química.

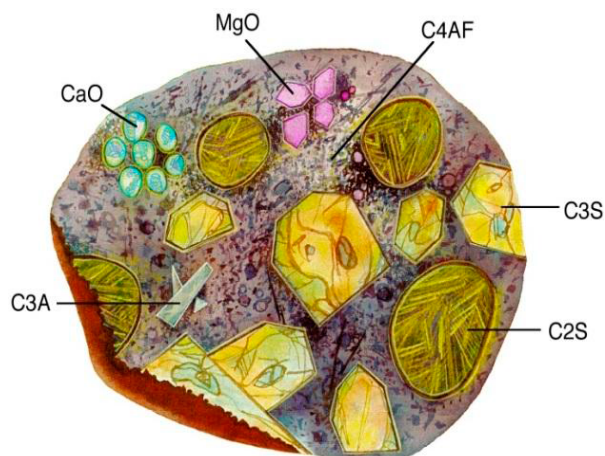


Figura 1. Representación de los componentes del clinker de cemento [2]

Para la caracterización de estos componentes del cemento se usan principalmente técnicas microscópicas, tanto ópticas como electrónicas (SEM principalmente), aunque recientemente han aparecido algunos estudios que usan nuevas técnicas como la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía de fuerza lateral (LFM), que complementan a éstas técnicas en el estudio de las especies que se forman en los procesos de hidratación [1,3].

En la figura 2 se puede apreciar la evolución de la resistencia a la compresión con el tiempo de los cuatro principales componentes del clinker.

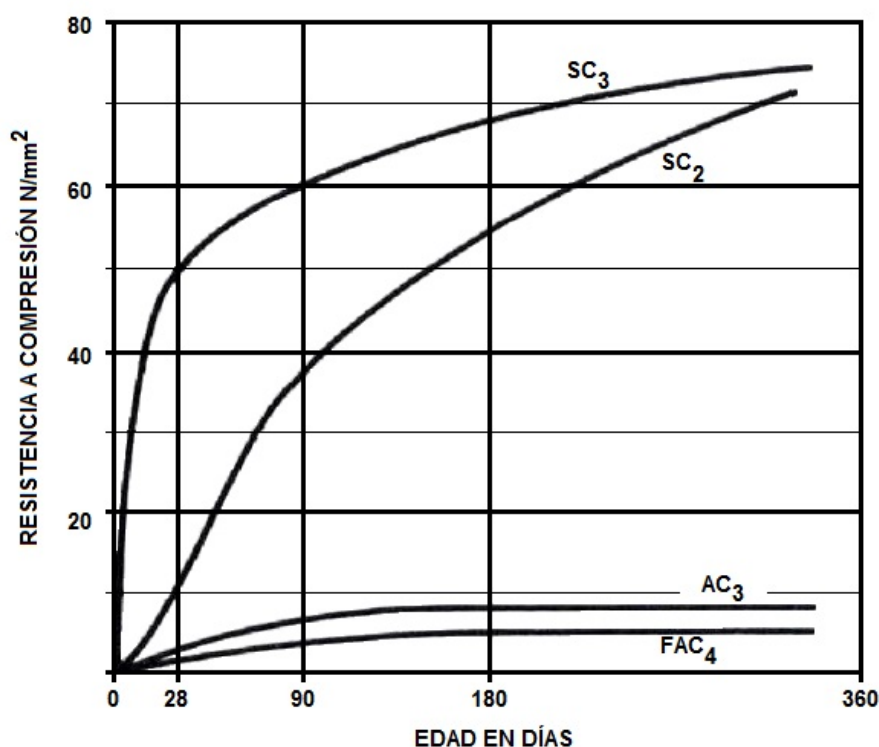


Figura 2. Evolución de la resistencia a compresión de los componentes puros del clinker en función del tiempo [4]

La composición porcentual de un cemento se puede estimar a partir de su proporción en óxidos, es lo que se conoce como composición potencial de Bogue.

Los contenidos medios del cemento Portland están señalados en la tabla 1.

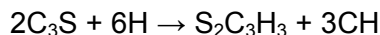
Tabla 1. Fases mineralógicas principales generadas en el cemento Portland

Componente	Fórmula	Contenido (%)
Silicato Tricálcico C ₃ S	3Ca·SiO ₂	40-50
Silicato Bicálcico C ₂ S	2CaO·SiO ₂	20-30
Aluminato Tricálcico C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃	10-15
Aluminoferrito Tetracálcico C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	5-10

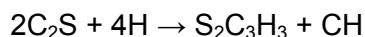
Hay otro aspecto importante en el estudio del cemento: la hidratación del clinker y las fases mineralógicas que origina.

De forma resumida, la hidratación separada de cada componente se produce de la siguiente forma:

-El silicato tricálcico reacciona rápidamente con el agua produciéndose “tobermorita hidratada” $S_2C_3H_3$ y “portlandita” $Ca(OH)_2$, en forma simplificada CH:



-El silicato bicálcico se hidrata más lentamente según la siguiente reacción:



-El aluminato tricálcico reacciona muy rápidamente debido al gran poder de disolución del mismo dando lugar a un endurecimiento rápido de la pasta. En presencia de portlandita, procedente de la hidratación de los silicatos, se forman los aluminatos, que cristalizan hexagonalmente. Dependiendo de la riqueza en cal de la fase líquida de la pasta de cemento se forman dos tipos: pasta pobre en cal (AC_3H_6) o bien pasta rica en cal (AC_4H_{12-24}).

1.2. Proceso de fabricación del cemento Portland

Haciendo una síntesis, el proceso de fabricación del cemento se podría resumir en las siguientes etapas:

1. Mezcla de materias primas y obtención del crudo del cemento

Como en general no hay yacimientos que suministren todos los componentes de lo que sería el “cemento natural”, en la mayoría de los casos es necesaria la aportación de arcillas o materiales portadores de sílice e incluso la adición de rocas calizas con alto contenido en carbonato cálcico. Esta mezcla que se realiza sobre bases químicas se denomina crudo de cemento.

2. Trituración y secado del crudo del cemento

Tras la previa trituración de las materias primas, se procede a la del crudo del cemento en molinos adecuados. Posteriormente se somete a secado, pues sólo pueden molerse las materias secas, ya que de lo contrario se formarían barros o pastas. Este proceso se realiza en secadores de tambor o rápidos que eliminan la humedad del material en una corriente de gas.

3. Molturación y ensilado del crudo de cemento

La molturación del cemento se efectúa en dos fases. Primero se moltura en unos molinos de bolas reduciendo el tamaño del material y segundo se lleva a tamaño más pequeño en los molinos de refino, combinados con separadores de aire y centrífugos. El crudo una vez molido, se almacena en silos, donde se homogeniza y se dispone para su posterior cocción en hornos. En general, la composición de estos molinos y hornos es metálica, preferentemente de aceros al Cr-Mn (12-14% manganeso y 15% cromo). Las bolas suelen ser de acero forjado, principalmente acero-cromo-níquel ya que presentan mayor resistencia a la abrasión y mayor dureza.

4. Cocción del crudo o clinkerización

Este procedimiento se realiza en dos tipos de hornos: verticales u horizontales. Los hornos verticales son los tradicionales y poco usados en la actualidad. Generalmente se calientan con carbón de bajo contenido en productos volátiles para evitar pérdidas de calor. Los hornos rotatorios horizontales constan de un tubo cilíndrico de hierro de gran diámetro recubierto de material refractario que a menudo contiene cromo, son los más empleados en la actualidad. Su combustible puede ser carbón pulverizado, petróleo o gas natural con un suplemento de aire. La mezcla de crudo al someterla a cocción expulsa el agua de hidratación de la arcilla. A temperaturas entre 700°C y 1000°C, la caliza o carbonato cálcico cede dióxido de carbono y se convierte en óxido de calcio o cal viva, que al aumentar la temperatura reacciona con los demás componentes de la mezcla. Cuando la temperatura alcanza 1400-1450°C se produce la fusión completa del material formándose entonces el clinker.

Finalmente, el clinker resultante sedimenta en forma de pellets tras el enfriamiento y reposo de la mezcla. En este momento puede añadirse yeso, sulfato cálcico u otros aditivos generalmente en cantidades inferiores al 5% con la misión de controlar el tiempo de fraguado y otras propiedades de la mezcla.

5. Molturación y ensilado del cemento

Una vez mezclado se procede a la molturación en los mismos molinos en que se realiza la operación en crudo y se ensila en grandes depósitos listos para su transporte y uso.

1.3. Cementos belíticos formulados con residuos industriales

La actividad de las industrias primarias genera una gran cantidad de residuos que son altamente contaminantes. La forma en que es resuelto el problema del vertido de estos residuos al medio ha estado condicionada hasta ahora por razones estrictamente económicas, depositándose en vertederos cerca del lugar de extracción o tratamiento. Sin embargo, dichos vertederos en su mayoría, están cerca de llenarse o bien tienen problemas con los permisos medioambientales.

Se estima que en Europa se producen más de 850 millones de toneladas de residuos industriales, con una tasa de crecimiento anual del 3%. Entre las medidas a adoptar está la incorporación de residuos en nuevos productos para dar lugar a materiales con un ciclo de vida más amplio [5]. Debido al crecimiento exponencial de los residuos en los últimos años, la política de la Unión Europea en materia medioambiental promueve la prevención o minimización y reciclado de residuos, en relación al empleo de tecnologías limpias y gestión de residuos [6].

La obtención del cemento Portland supone la incorporación a la atmósfera de una elevada cantidad de CO₂. Así, la producción de 1 tonelada de cemento conlleva la emisión de una tonelada de CO₂ aproximadamente [5,7], dependiendo del combustible empleado. Estos cementos belíticos contribuyen a la reducción de las emisiones de CO₂ debido al menor contenido de CaO requerido para la formación de la belita (2CaO·SiO₂) comparado con el cemento Portland tradicional. Debido a que éste gas contribuye en gran proporción al efecto invernadero y al calentamiento del planeta, los países desarrollados están considerando desde décadas poner en práctica medidas para limitar las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Entre las medidas llevadas a cabo por los principales productores de clinker de cemento está la de formular clínkeres modificados para obtener cementos especiales de bajo consumo energético y bajas emisiones de CO₂ [8,9]. Según Sharp et al. [10] una vía de solución es la producción de cemento a partir de crudos con bajos módulos de cal, lo que supone un incremento en el contenido de belita y una disminución de alita. Los cementos basados en una preponderancia de la belita en detrimento de la alita necesitan menos temperatura para ser fabricados que los cementos Portland ordinarios (OPC's) con alita como principal componente. Como consecuencia, el total de CO₂ emitido se puede reducir [11], además la menor temperatura de formación de esos tipos de clinker reduce también la emisión de NO_x. Según Elkhadiri et al. [5] en la industria moderna de la construcción se precisa que aquella belita presente una mayor reactividad, o que se integren en la composición del clinker otras fases adicionales más reactivas, de ahí la adición de fases como el sulfoaluminato cálcico (C₄A₃S). Los cementos belíticos de sulfoaluminatos son muy interesantes debido a su bajo consumo energético y a los beneficios medioambientales que aportan, ya que el requerimiento teórico de calor de éste tipo de cemento es de 1337 kJ/kg, notablemente más bajo que el del cemento Portland, el cual requiere 1756 kJ/kg [12].

El cemento tradicional que se utiliza en construcción, normalmente es cemento Portland que tiene una composición aproximada de sus fases cristalinas, ya señaladas anteriormente en la tabla 1.

En los cementos belíticos la preponderancia de la fase alita sobre la belita está invertida. La principal desventaja de los cementos con alto contenido en belita es que tienen una cinética de hidratación más lenta y, por tanto, necesitan más tiempo para adquirir las mismas características de resistencia a la compresión que los cementos Portland, con alto contenido en alita.

La producción de cementos belíticos, de bajo CO₂ y bajo consumo energético, obtenidos a partir de residuos y sub-productos industriales como materia prima secundaria, supone un gran avance para el desarrollo sostenible del sector del cemento. Aproximadamente el 5% de las emisiones globales de carbono a la atmósfera tienen su origen en la fabricación de cemento y se genera a nivel mundial una media de 0.81 Kg de dióxido de carbono por kilo de cemento producido [8]. Se calcula que la fabricación de cementos belíticos podría reducir entre un 12-16% el coste energético respecto a la fabricación tradicional de cemento Portland [13]. Este tipo de cemento se pueden fabricar, además de emplear los productos tradicionales, como son la caliza, yeso, arcilla y la bauxita, con otros subproductos industriales como el fosfoyeso, las cenizas volantes, escorias de alto horno y otros subproductos que contengan CaO, Al₂O₃, SiO₂ y SO₃ en su composición [5,14-18]. Debido a la relativamente baja temperatura de formación y la fácil molturabilidad en relación a los OPC's estos cementos se conocen también como cementos de baja energía.

Aparte de las citadas ventajas a nivel medioambiental expuestas anteriormente, la fabricación de cementos belíticos tiene otras ventajas: disminución de la temperatura de fabricación del clinker entre 150 y 250°C, la reducción de las temperaturas de cocción del clinker conlleva una reducción de las emisiones de gases NO_x, altamente contaminantes y responsables en parte del efecto invernadero y, finalmente, que la resistencia mecánica de los cementos así fabricados (en base belita) alcanzan valores mayores que los cementos Portland a lo largo del tiempo.

Otras opciones consideradas [19] para reducir el uso de energía en la fabricación de cemento que han sido investigadas en los últimos años son la utilización de hornos secos en lugar de cementos húmedos en la fabricación del clinker, una mejor recuperación de los residuos procedentes de los hornos, mejora de las técnicas de molturación y también una reducción de la porción de clinker (95% en cemento Portland) mediante el mezclado con otros materiales.

Aunque la utilización de residuos industriales como materia prima para la fabricación de cemento Portland lleva investigándose desde hace varias décadas [13,20], se han hecho estudios de valorización de diferentes residuos o subproductos industriales para fabricar estos cementos alternativos, más verdes y sostenibles medioambientalmente, entre los que se incluyen: escorias de acerías, cenizas volantes procedentes de plantas de cogeneración de energía, utilización de materiales de origen volcánico, piedra caliza natural, lodos de galvanizado, arena común, residuos procedentes de tratamientos de aguas, vidrio, residuos de la minería y residuos urbanos [16-21].

En lo que respecta a la valorización de los residuos o subproductos industriales como materia prima para la fabricación de estos cementos, las escorias de alto horno han sido utilizadas para fabricar cementos Portland tradicionales [22,23]. Según Van Oss y Kiggins [23,24] la utilización de escorias de alto horno como materias primas en la manufactura del clinker ayuda a reducir el consumo de energía, disminuye las emisiones de CO₂ y NO_x, incrementa la capacidad de producción y reduce la extracción de piedra caliza virgen. Según Shi [25] los cementos que contienen escorias de acería en su composición tienen una resistencia a la corrosión mucho mayor que el cemento Portland convencional.

En cuanto a la utilización de lodos rojos en la fabricación de cementos hay algunas investigaciones previas [25,26], aunque el lodo rojo se ha venido investigando en su uso como materia prima para el cemento desde el año 1936 [27]. A nivel mundial se generan 2.7 millones de toneladas anuales de lodo rojo [28]. En Galicia (España) la cantidad almacenada alcanza los 15 millones de toneladas, aumentando dicha cantidad 1 millón de toneladas anuales [29,30] lo que representa un gran problema medioambiental.

El hierro y la alúmina que posee el lodo rojo pueden ser beneficiosos en el fraguado y la resistencia a la compresión del cemento [31]. Singh [32,33] utilizó mezclas de yeso y residuos de bauxita como materias primas para fabricar cementos especiales, optimizó las temperaturas de calcinación y las composiciones y obtuvo mejores propiedades mecánicas que los cementos Portland, usando proporciones de entre 20-50% en peso seco de residuos. Tsakiridis [34] y Vangelatos [35] estudiaron la posibilidad de añadir el lodo rojo en pequeñas cantidades en una industria local de Grecia; el trabajo fue llevado a cabo con un proyecto financiado por el gobierno griego, y demostraron al llevarlo a escala piloto que el cemento Portland era capaz de incorporar satisfactoriamente hasta un 5% de lodo rojo. El coste de incorporarlo fue de 10 €/tonelada de residuo seco. En el caso de Bhatti [36] la adición de lodo rojo fue del 2.5% y los cementos producidos tenían las mismas propiedades físicas y, además, incorporaban una mejora de las propiedades mecánicas en los primeros días de fraguado con respecto a otros trabajos.

Fabricando estos cementos belíticos es posible reducir la temperatura de formación del clinker del cemento o "clinkerización" en unos 150-250°C comparado con la necesaria para obtener el clinker del cemento Portland tradicional, en la que es necesario alcanzar 1400-1500°C. De este modo se necesita menos combustible para conseguir la clinkerización y el ahorro energético estaría entorno al 12-16%, con el consiguiente

abaratamiento de costes fijos para la industria productora [37,38]. También hay que apuntar que la evolución del calor de hidratación de la reacción de la fase belita es más bajo que el producido en la hidratación de la alita.

Otra de las ventajas que se consigue con la fabricación de cementos belíticos es que las emisiones de CO_2 a la atmósfera se verán reducidas al quemar menos combustible en ésta etapa del proceso. Aproximadamente el 5% de las emisiones globales de carbono a la atmósfera tienen origen en la fabricación de cemento [39,40]. Otros autores [41] mantienen que una tonelada de clinker de cemento Portland emite a la atmósfera 0.54 toneladas de CO_2 como resultado de la descomposición de la calcita. Según Macfarrey [42], las emisiones provocadas por la industria del cemento son las responsables de aproximadamente el 6% del CO_2 antropogénico y del 4% del calentamiento global del planeta.

Los cementos belíticos también contribuyen a la reducción de las emisiones de CO_2 debido al menor contenido de CaO requerido para la formación de la belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) comparado con el cemento Portland tradicional ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). A esto ayuda que se utilice menos caliza como materia prima en la elaboración del clinker, por lo cual, estaremos introduciendo en el proceso menos carbonato cálcico (CaCO_3), que al descomponerse a alta temperatura emiten óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2), ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), y por tanto se va a producir también menos CO_2 proveniente de las materias primas por el propio diseño de las mezclas del clinker. Por todo esto, se puede llegar a alcanzar una reducción de las emisiones totales de CO_2 a la atmósfera de un 10% [43,44].

A todo ello hay que añadir que la disminución de la temperatura de clinkerización lleva acompañada una reducción de las emisiones de NO_x que son altamente contaminantes y responsables en parte del efecto invernadero. Además, los cementos belíticos consiguen valores de resistencia a la compresión que son comparables con los obtenidos para el cemento Portland tradicional (OPC) a los 28 días desde su fraguado, incluso a medio-largo plazo pueden alcanzar valores superiores, aunque hay que apuntar como una desventaja que los cementos belíticos tienen una cinética de hidratación más lenta que los OPC y, por tanto, tardan más tiempo en adquirir las mismas características de resistencia a la compresión [2]: alcanzan el 90% de su resistencia final a la compresión a los 28 días mientras que los OPC la alcanzan a los 7 días.

Todas estas ventajas y factores demuestran el potencial de los cementos ricos en fase belita para formar una matriz cementante más perdurable en el tiempo.

Según A. G. de la Torre et al. [41] los cementos belíticos proporcionan cementos más duraderos que los cementos Portland. Sin embargo, los cementos belíticos son más difíciles de molturar y reaccionan más lentamente con el agua. El volumen de porosidad de los cementos belíticos es también más bajo que el de los OPC's.

2. Experimental

2.1. Materiales

El lodo rojo empleado en la fabricación del clinker belítico fue suministrado por la empresa “Aluminium Hellas”, Grecia. La arcilla y la caliza por la empresa de fabricación de cemento TITAN (Patra, Grecia). Como regulador de fraguado se empleó yeso desulfurado (FGD).

Respecto al lodo rojo empleado, se recibe en unos recipientes que contienen tres kilos de material húmedo con un aspecto pastoso y homogéneo, teniendo aproximadamente una humedad promedio del 35%. Para poder ser usado en la fabricación de las piezas es necesario secarlo en estufa a 105°C durante 48 horas, posteriormente se muele en un molino de bolas.

Así mismo, en la etapa de molienda se lleva la arcilla a un tamaño de grano más pequeño y más homogéneo. Esta etapa se realiza en un molino de martillos.

Finalmente, hay que realizar un tamizado de la arcilla y del lodo rojo proveniente de la molienda. Para ello se hacen pasar por un tamiz que impide el paso de partículas superiores a 100 micras (μm).

Tanto en el caso de la arcilla como en el del lodo rojo, el control del tamaño de partícula es importante porque influye en las características físicas y mecánicas del producto final [45].

La caliza fue suministrada ya seca y tamizada a tamaño de partícula inferior a 90 μm .

2.2. Métodos y técnicas

2.2.1. Caracterización de las materias primas

Aplicando diferentes técnicas instrumentales se han caracterizado las materias primas utilizadas: arcilla, lodo rojo y caliza. De forma abreviada sus características son las siguientes:

-Difracción de rayos X (DRX): La determinación cualitativa de las fases mineralógicas cristalinas mayoritarias presentes en las materias primas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). El equipo utilizado para el análisis por DRX fue un difractómetro automático Siemens D5000 con geometría ($\theta/2\theta$) con monocromador de grafito y radiación $\text{CuK}\alpha$.

-Fluorescencia de rayos X (FRX): La composición química de las materias primas en forma de óxidos fue determinada por fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Phillips Magix Pro (PW-2440). La FRX se trata de una técnica analítica multielemental [46] que consiste en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X.

-Humedad: La humedad es la cantidad de agua que poseen las materias primas a su llegada al laboratorio. Se determina pesando una cantidad de muestra conocida e introduciéndola en la estufa a $105\pm 5^\circ\text{C}$ en una cápsula de porcelana o

vidrio de reloj y se comprueba cada 24 horas hasta pesada constante entre dos pesadas consecutivas.

-Medida del pH: La medida del pH se determina mediante un pH-metro Crison modelo 507. Para ello se usó un gramo de cada uno de los clinker formulados y se puso en suspensión en agua destilada mediante una fuerte agitación a temperatura ambiente.

-Análisis térmico: Con la denominación de análisis térmico hemos usado tres técnicas diferentes para describir el comportamiento térmico de las materias primas. Las tres técnicas son el Análisis Termogravimétrico (ATG), el Térmico-diferencial (ATD) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los análisis térmicos fueron llevados a cabo en un Analizador térmico STA 1500 con una purga de aire de 50 ml/min y las muestras se colocaron en crisoles de alúmina de alta pureza.

El análisis termogravimétrico (ATG) registra de forma continua la pérdida o ganancia de masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo.

En el análisis térmico diferencial (ATD) las muestras son sometidas a calentamientos que hacen sufran una serie de transformaciones físicas y químicas que es preciso conocer para posteriormente diseñar la curva de clinkerización. Así el ATD detecta las reacciones en las que hay un intercambio de calor entre la muestra y el equipo, tanto de calentamiento como de enfriamiento (reacciones endotérmicas y exotérmicas). Esto se consigue midiendo la diferencia de temperaturas entre la muestra y una sustancia inerte inorgánica que se usa como referencia o patrón, que normalmente es carburo de silicio SiC o bien alúmina Al₂O₃. El calentamiento de la muestra y del material inerte de referencia [47] debe ser tal que la temperatura aumente linealmente con el tiempo.

Según la norma ASTM E473 [48] la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC en sus siglas en inglés) se define como la técnica en la cual la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura, mientras muestra y referencia se someten a un programa de temperaturas controlado. Se trata de una de las técnicas más importantes y más utilizada dentro del análisis térmico ya que todas las transiciones (cambios en las propiedades físicas) conllevan la emisión o absorción de calor.

-Contenido en carbonatos: El contenido en carbonatos de las materias primas se determinó mediante el método de calcimetría de Bernard, en el que se mide el volumen de CO₂ generado en el transcurso de la reacción entre una muestra finamente molida atacada por ácido clorhídrico (HCl) diluido, de acuerdo con la reacción $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 (\text{gas}) + \text{H}_2\text{O}$.

-Análisis químico elemental: La determinación de C, H, N y S de las muestras de arcilla se llevó a cabo usando un analizador elemental Thermo Finnigan Flash EA 1112 CNHS-O por combustión a 950°C en atmósfera de oxígeno. Los gases resultantes de la combustión son transportados por el gas portador, Helio, a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas cromatográficas específicas. Finalmente, los gases pasan por un detector de

conductividad térmica dando una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes que hay en la muestra.

-Cálculo del tiempo de molienda: El cálculo del tiempo de molienda se halla en función de la superficie específica de Blaine calculada con el aparato del mismo nombre. Así se empezó probando con un determinado tiempo de molienda aleatorio, realizado mediante un molino de discos vibratorios, y posteriormente se calcula S (Superficie específica). Si no se obtiene el valor deseado, se sigue incrementando o disminuyendo el tiempo de molienda en el molino hasta que se ajuste al valor objetivo de S de aproximadamente 4.000 cm²/g.

-Determinación de la superficie específica (S) mediante el permeabilímetro de Blaine: Para calcular la superficie específica se utiliza el método de la permeabilidad al aire de Blaine [49] y su conocimiento permite conocer el tiempo de molienda. Las partículas de cemento, debido a su pequeño tamaño, no pueden caracterizarse por medio de tamices. De este modo, se necesitan otros métodos para medir el tamaño de partícula, siendo el más común el de Blaine. El ensayo consiste en medir el tiempo en que la columna de líquido desciende una altura dada. Éste método depende del flujo de aire a través de un lecho de cemento preparado en la celda del aparato. El flujo de aire depende del tamaño y número de poros y este a su vez del tamaño de partícula. Así la medición de la superficie específica da una medida indirecta del tamaño de partícula, considerando las partículas como esferas. Los resultados dependen de la temperatura a la que se haga el ensayo. La superficie específica se define como el área superficial de una unidad de masa y se expresa en cm²/g.

Normalmente, los clinker usados en construcción tienen una superficie específica que varía entre los 2.500 y los 4.000 cm²/g. Se eligió como objetivo para las muestras el valor de 4.000±100 cm²/g como el óptimo de superficie específica obtenida del permeabilímetro de Blaine tanto para las materias primas como para las composiciones de clínkeres fabricados, debido a que a mayor valor de este parámetro mayor será la reactividad de los reactivos para la formación del clinker.

Para ello primero se halla la densidad del material con un picnómetro, se pesan 3 g de material y se pone en suspensión en queroseno, se agita durante unos segundos, se realiza el ensayo por triplicado y se halla el valor medio. Una vez hallada la densidad, ésta se introduce en la fórmula para el cálculo de la superficie específica (S), en cm²/g:

$$S = (524.2 \times 2.66 \times \sqrt{t}) / \rho$$

Donde t es el tiempo que tarda el líquido en pasar entre las dos marcas que hay en la columna del equipo de Blaine. Al igual que en el picnómetro, las medidas deben de realizarse por triplicado.

Por otra parte la finura del cemento afecta al calor liberado y a la velocidad de hidratación, la mayor finura del cemento (partículas menores) aumenta la velocidad de hidratación del cemento y, por lo tanto, acelera el desarrollo de la resistencia.

2.2.2. Obtención y caracterización de los materiales obtenidos

Se diseñaron dos composiciones de clínker: B1RM5, B1RM10. La diferencia entre las dos composiciones radica en que en la primera de ellas hay un 5% de lodo rojo añadido, mientras que en la segunda un 10%. El diseño realizado corresponde a una composición que contendrá las fases mineralógicas alita y belita.

Se secaron las materias primas durante 24 horas en una estufa a 100°C y posteriormente se realizó la molienda de las mismas hasta llevarlas a un tamaño de partícula inferior de 90 µm. Tras la molienda y el tamizado se secaron de nuevo a 100°C durante 24 horas. Se mezclaron las cantidades de materias primas que proporcionan las ecuaciones de Bogue y que están reflejadas en la tabla 2, se añadió agua y se prepararon pellets de diámetro 1.5-2 cm como los de la figura 3. Posteriormente, se secaron los pellets durante 24 horas en un horno mufla a 100°C.

En la tabla 3 se muestran, además de los cantidades de materia prima que hay que usar en las mezclas propuestas que ya están en la tabla 2, los índices de calidad (Factor de Saturación en Cal (LSF), Módulo de Alúmina (AM) y Módulo de Silicatos (SM)) previstos a obtener en la mezcla final y los porcentajes de componentes mayoritarios que se obtendrán. Para pesar las sustancias se usaron dos balanzas de laboratorio: una Salter modelo FA-200 y una Cobos CB Modelo 220 CBC y los tiempos de mezcla fueron de 10 minutos para todas las mezclas.

Tabla 2. Cantidades de materias primas usadas en las mezclas diseñadas

Muestra	Cantidad total (g)	Lodo rojo (g)	Caliza (g)	Arcilla (g)
B1RM5	3.000	150 (5%)	2.430 (81%)	420 (14%)
B1RM10	3.000	300 (10%)	2.340 (78%)	360 (12%)

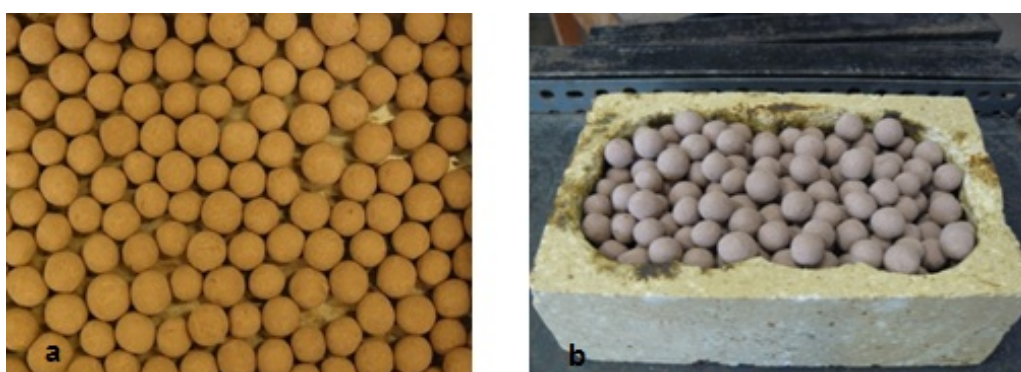
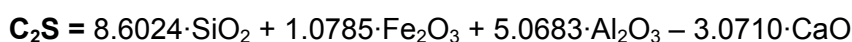
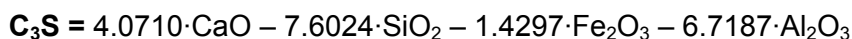


Figura 3. a) Pellets de 1.5-2 cm de materia prima preparados para secarse; b) Pellets secos listos para ser transformados en clínker en el crisol fabricado

Las fórmulas de Bogue usadas para el cálculo de la tabla 3 son:



$$C_3A = 2.6504 \cdot Al_2O_3 - 1.6920 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.0432 \cdot Fe_2O_3$$

Y las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los índices de calidad, Factor de Saturación en Cal (LSF), Módulo de Alúmina (AM) y Módulo de Silicatos (SM), son las siguientes:

$$LSF = (100 \cdot CaO) / (2.8 \cdot SiO_2 + 1.18 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe_2O_3)$$

$$AM = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

$$SM = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

Tanto las ecuaciones de Bogue como los índices de calidad (LSF, AM y SM) que se marcaron como objetivo junto con las composiciones de las materias primas obtenidas por fluorescencia de rayos X (FRX) se introdujeron en una hoja de cálculo y de ella se obtuvieron las cantidades que había que mezclar de cada una de las materias primas para formular los clínker.

Tabla 3. Cuadro resumen de las fases mineralógicas teóricas predichas por las ecuaciones de Bogue en cada una de las composiciones fabricadas, así como los porcentajes empleados de las materias primas utilizadas y los índices de calidad predichos por las ecuaciones de Bogue

Mezcla de clínker diseñada	B1RM5	B1RM10
Fase	Porcentaje objetivo (%)	
C₃S	20.59	13.91
C₂S	55.46	55.75
C₄AF	17.81	26.93
C₃A	6.33	3.59
Total	100.19	11.18
Composición de la mezcla		
Materias primas	Porcentaje (%)	
Caliza	81	78
Lodo rojo	5	10
Arcilla	14	12
Total	100	100
Índices de calidad objetivo		
LSF	78.94	77.73

AM	1.05	0.79
SM	2.06	1.45

2.2.3. Caracterización de los clinker formulados

Los clinker formulados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, de las cuales, el fundamento de algunas de ellas ya ha sido expuesto anteriormente (densidad, tiempo de molienda y superficie específica de los clinker, difracción de rayos X (DRX)). Otras técnicas de caracterización se indican a continuación.

-Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): Para las muestras se utilizó 1 mg de muestra de clinker y 150 mg de KBr, se molturó todo junto en un mortero de ágata y se prensó a 70 Tm obteniéndose unas pastillas. Se hizo un blanco o background con KBr y posteriormente se midieron. Se utilizó un equipo Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX. Como parámetros se utilizaron: resolución 4 cm⁻¹, el número de barrido de frecuencia fue 40 cm⁻¹ y el intervalo estudiado 4.000 cm⁻¹ -400 cm⁻¹.

-Microscopía óptica de reflexión: Fue utilizada para la identificación de las fases que se han formado. Se utiliza el ataque químico con Nital en una solución de Ácido Nítrico al 0.2% en alcohol etílico [50] para resaltar las distintas fases, ya que esta disolución es la de uso más habitual para el estudio de las fases mineralógicas presentes en el clinker por microscopía óptica de reflexión, especialmente para el estudio de los silicatos alita y belita [51-53]. Para el ataque químico del clinker también podemos emplear otros reactivos como son ácido oxálico, ácido fluorhídrico y cloruro amónico 0.01% [50].

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente forma: se escoge uno o varios trozos del clinker producido y se les realiza un pre-pulido para hacer una cara totalmente horizontal, luego se coloca la resina fenólica (Phenolic hot resin) y se añade un poco de pegamento en la parte superior del cabezal del equipo (Struers Prontopress-2) donde van montados los trozos de clinker. Se pone en marcha el aparato a 180°C durante 7 minutos de calentamiento y 4 minutos de enfriamiento, aplicando una fuerza de 10 KN. Posteriormente, una vez embutido el clinker en la resina hay que pulir la superficie de la pieza fabricada: se utilizó una pulidora Buehler Metaserv Motopol 12 hasta hacer totalmente lisa su superficie con papel de diferente tamaño de grano (papel de carburo de silicio de Struers). Para una lubricación de la fase de pulido, evitar sobrecalentamientos en el clinker y que el clinker embutido deslice bien por la superficie del papel, se empleó alcohol etílico (99%).

-Estudio microestructural, morfológico y composicional mediante la microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM/EDAX): El estudio microestructural y morfológico de las piezas fabricadas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para hacer el microanálisis de las muestras se usa un analizador EDS o espectrómetro de dispersión de energía (también se conoce como EDX ó EDAX)

de rayos X que identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra. El analizador muestra diversos análisis representados como histogramas. La formación de un histograma de un espectro EDS de rayos X se obtiene mediante un software (INCA) que recoge durante un determinado tiempo los fotones emitidos por la muestra clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma donde el eje X tiene unidades de energía (kiloelectrón-voltios) y el eje Y el número de cuentas o intensidad.

-Determinación de la resistencia a la compresión, del agua de consistencia y del tiempo de fraguado del clinker: La determinación de la resistencia a la compresión se realizó de acuerdo con la norma UNE EN-196-1:2005 [54] del siguiente modo: el lugar de trabajo debe de tener una temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa del aire no superior al 65%. Se prepararon las materias primas: 5% de yeso FGD (desulfurado) como regulador de fraguado con tamaño de partícula inferior a 90 micras, 450 g del clinker fabricado, una bolsa de arena normalizada de 1350 g (teniendo así una proporción 3:1 arena:cemento) y 225 g de agua. Se vierte el agua en el recipiente de amasado y añadimos el cemento, procediendo al amasado primero durante 30 segundos a velocidad lenta. Posteriormente se añaden tres porciones de 450 g de arena cada una durante 30 segundos, para después pasar a una etapa de amasado rápido durante 30 segundos. Pasado este tiempo se para la amasadora durante un minuto y medio y se limpian durante los primeros 30 segundos las paredes laterales de la amasadora y se devuelve a la mezcla, el resto del tiempo hasta los 90 segundos se tapa el recipiente. Finalmente, se vuelve a amasar a velocidad rápida durante 60 segundos. El llenado de los moldes es la siguiente etapa y se realiza engrasando los mismos con aceite mineral y fijándolos sobre el dispositivo de vibración. Con la ayuda de una cuchara se vierte una primera capa de cemento y se agita durante 60 segundos, posteriormente se añade el resto del cemento y se procede de la misma forma anterior y se enrasa con suavidad. Se mantiene en una cámara climática a 20°C y una humedad por encima del 90% durante los 28 días que dura el ensayo. Cuando se van a ensayar, se procede al desmolde 15 minutos antes de realizar el ensayo. Se fabricaron tres probetas para romper a los 2, 7 y 28 días del ensayo de compresión. De cada una de las composiciones se fabricaron 6 probetas midiéndose por duplicado cada uno de los días.

El agua de consistencia normal es la cantidad de agua necesaria para que la pasta de cemento alcance una fluidez óptima y una plasticidad ideal [55]. La consistencia se refiere a la movilidad relativa de la mezcla fresca de pasta o mortero de cemento o su habilidad de fluir. Los valores típicos de la consistencia normal están entre 23% y 33%. Se utiliza para determinar el tiempo de fraguado, la estabilidad de volumen, el calor de hidratación y la resistencia mecánica.

La determinación de los tiempos inicial y final de fraguado se realizaron de acuerdo con la norma EN-196-3:2005 [55]. Para determinar el principio y final de fraguado del cemento es necesario determinar previamente el contenido de agua que la pasta necesita para adquirir una consistencia normal. El objeto de este ensayo es determinar el tiempo que transcurre desde el momento en que se añade el agua de amasado hasta que la pasta deja de ser fluida (período de fraguado inicial), y también el tiempo necesario para que las misma pasta

adquiera cierto grado de dureza (período de fraguado final). El primero es el más importante, siendo así que, con el principio de fraguado empieza el fenómeno de endurecimiento y de cristalización. Determinar el tiempo de fraguado es fundamental a la hora de conocer las propiedades de los diferentes tipos de cemento, para así poder saber cuándo están listos para ser sometidos a cargas. Para este ensayo se emplea una aguja especial para determinación de los tiempos de fraguado colocada en el aparato de Vicat. Se coloca una bola de pasta, con contenido en humedad determinado en la prueba de consistencia normal, en el molde con la pasta debajo de la aguja que lleva en su parte superior el casquete y abajo la aguja, el conjunto tiene un peso de 300 g. El molde de Vicat es de caucho duro de forma troncocónica de 40 mm de altura. El equipo se completa con una placa base de vidrio plano mayor que el molde. El fraguado empieza a producirse cuando la aguja deja de pasar por un punto situado a 5 milímetros debajo de la placa de vidrio, y se la considera completa cuando la aguja cesa de penetrar visiblemente en la pasta.

3. Resultados y discusión

3.1. Resultados obtenidos en la caracterización de las materias primas

Los resultados del análisis de composición obtenido mediante FRX de las materias primas con que se fabricaron las composiciones de clinker (arcilla, caliza y lodo rojo) son presentados en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química en óxidos de las materias primas obtenida por FRX

Óxidos	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	LOI	Total
Lodo rojo	11.40	43.00	10.70	18.70	0.19	0.00	0.00	3.73	4.16	9.04	100.98
Caliza	48.90	1.00	9.00	1.36	0.65	0.18	0.00	0.10	0.00	38.00	99.16
Arcilla	5.55	5.90	58.25	13.75	2.86	0.20	0.05	1.10	0.00	9.80	99.76

Los tiempos de molienda de las materias primas necesarios para obtener un valor de superficie específica de 4.000 cm²/g fueron de 150 segundos para la caliza, 45 segundos para el lodo rojo y 150 segundos para la arcilla.

3.2. Resultados obtenidos para los clinker de cemento

Superficie específica

En la tabla 5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de la densidad, tiempo de molienda y superficie específica (S) para cada uno de los clínteres fabricados. Los resultados presentados son valores medios tras realizar los ensayos por triplicado.

Tabla 5. Resumen de los datos obtenidos en los ensayos de superficie específica

Clinker	Densidad (ρ) (g/cm ³)	Tiempo de molienda (s)	Superficie específica (S) (cm ² /g)
B1RM5	3.12	180	3.968
B1RM10	3.00	200	4.048

Composición mineralógica

Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X (DRX) se presentan en la figura 4.

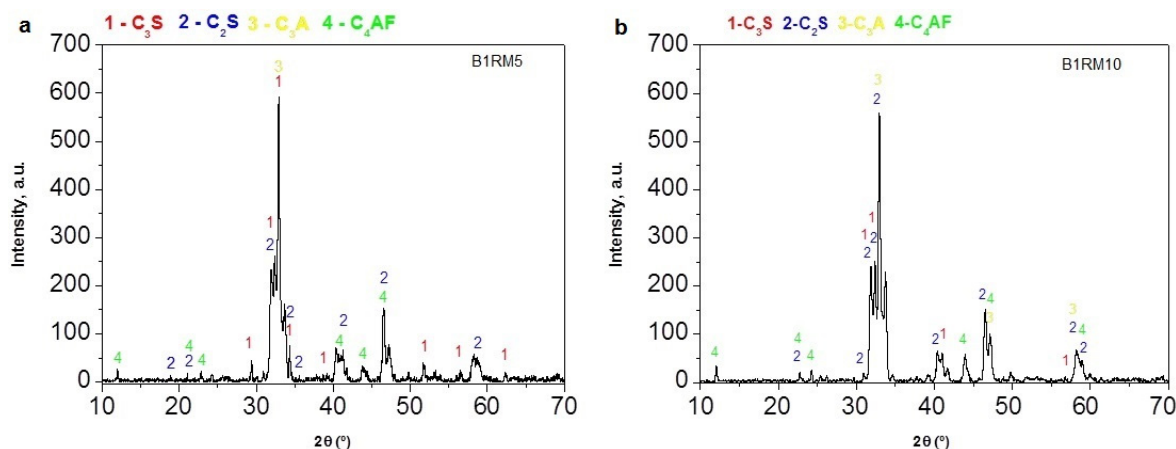


Figura 4. DRX del clinker a) B1RM5 y b) B1RM10

En la figura 4 se aprecia que las principales fases cristalinas identificadas en la composición B1RM5 y B1RM10 por DRX son: identificada con el número (1) y en color rojo la alita, en azul (2) la belita, en amarillo (3) la felita y finalmente en verde (4) la celita. Hay que destacar que a pesar de que las cuatro fases mineralógicas más importantes del clinker han sido identificadas, a diferencia de B1RM5, en B1RM10 se han encontrado menos picos característicos de alita (color rojo).

Los resultados de DRX confirman que en las dos formulaciones de clinker se han formado alita y belita.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados obtenidos al realizar la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier se muestran en la figura 5. Se puede apreciar el espectro de las dos mezclas de clinker fabricadas, en el cual aparecen de color amarillo el clinker B1RM5 con 5% de lodo rojo y en azul claro el clinker B1RM10 con un 10% de lodo rojo. Si comparamos los espectros de las muestras con los espectros de las fases puras obtenidos por Ghosh [56] se pueden encontrar coincidencias que confirman que en los clinker fabricados se encuentran las fases de interés.

Así en la muestra B1RM5 los principales picos de absorción son a 518 cm^{-1} , 723 cm^{-1} , 844 cm^{-1} , 922 cm^{-1} y 1115 cm^{-1} . Se tratará de correlacionar estos picos que aparecen en la muestra con los que aparecen en las fases puras: el pico a 518 cm^{-1} puede verse también a 522 cm^{-1} en el aluminato tricálcico (color azul oscuro), en el silicato bicálcico fase α (color verde) y en la fase β (color negro) a 520 cm^{-1} . El pico a 724 cm^{-1} puede apreciarse también en las fases α y β del silicato bicálcico a 725 cm^{-1} y 722 cm^{-1} . El pico a 844 cm^{-1} sólo es posible verlo en la fase α de la belita a 839 cm^{-1} . El pico que aparece a 922 cm^{-1} genera más confusión puesto que puede deberse a diferentes fases ya que por lo general se trata de picos bastante anchos con grandes hombros, así se pueden encontrar picos en el silicato tricálcico o alita a 917 cm^{-1} , en la fase β de la belita a 918 cm^{-1} y en el aluminato tricálcico a 925 cm^{-1} .

En la muestra B1RM10, los principales picos son a 517 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 724 cm^{-1} , 838 cm^{-1} , 919 cm^{-1} y 1119 cm^{-1} . Hay una gran coincidencia entre los picos de ésta muestra con los de B1RM5 por lo que el análisis de las fases a las que pertenecen es idéntico salvo el pico a 621 cm^{-1} . Éste pico es muy poco intenso y no puede ser asociado a ninguna fase.

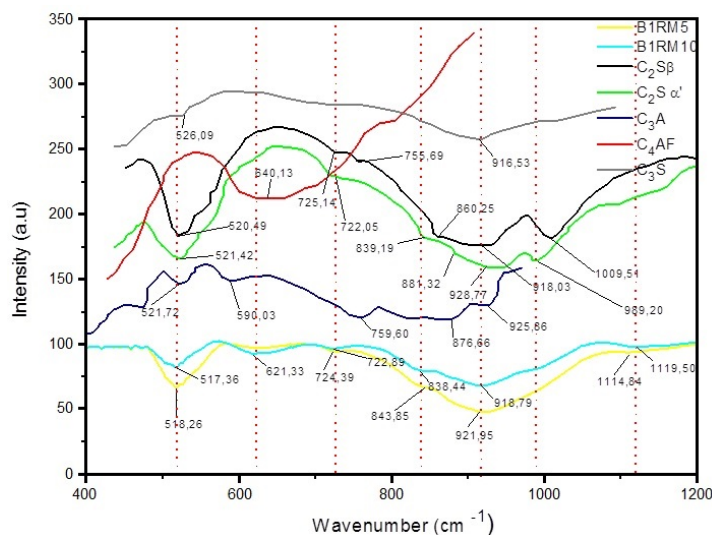


Figura 5. FTIR de los clinker producidos y de las fases puras

Agua de consistencia y Tiempo de fraguado

Los resultados obtenidos para el ensayo de agua de consistencia y de los tiempos de fraguado inicial y final se realizaron por triplicado, presentándose los valores medios en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados obtenidos en el cálculo de la demanda de agua en el ensayo de fraguado (Ensayo Vicat)

Tipo de clinker	Agua de consistencia (%)	Tiempo inicial de fraguado (min)	Tiempo final de fraguado (min)
B1RM5	26.6	20	540
B1RM10	26.6	20	570

Los resultados obtenidos para el tiempo de fraguado para la muestra con un 5% de lodo rojo (B1RM5) fue de 20 minutos. Para la muestra B1RM10 no se pudo calcular debido a que se hidrató muy rápidamente y no hubo tiempo de fabricar las probetas. El hecho de que la muestra B1RM10 se hidratara tan rápidamente se debe a que contiene una gran cantidad de C_4AF que tiene esta característica (tabla 3).

Propiedades mecánicas

Se fabricaron las probetas de la composición con un 5% de lodo rojo y se realizaron los ensayos de resistencia a la compresión a los 2, 7 y 28 días de acuerdo con la normativa EN-196-1. Los resultados obtenidos, se encuentran en la tabla 7 y representan los valores medios obtenidos tras llevar a cabo la resistencia a la compresión por triplicado para cada uno de los clínteres. Hay que anotar que faltan los resultados para la muestra B1RM10 puesto que fraguó muy rápidamente. De los resultados podemos concluir que, tal y como estaba predicho, durante los primeros días los valores de resistencia eran muy modestos pero a partir de la primera semana se produce un incremento notable de la resistencia y a 28 días alcanza un valor no sólo comparable, sino superior al de los OPC's. Un valor típico de resistencia a la compresión de un OPC es de unos 50.000 KN/m² o 42.5N, mientras que el valor obtenido para la muestra B1RM5 es de 49.500 KN/m².

Tabla 7. Resultados de la resistencia a la compresión de las diferentes formulaciones de cemento

Tipo de clinker	2 días (KN/m ²)	7 días (KN/m ²)	28 días (KN/m ²)
B1RM5	1.700	4.500	49.500
B1RM10	-	-	-

Índice de pH

Los análisis de pH obtenidos para las diferentes formulaciones de clinker preparadas se efectuaron por triplicado y los valores medios se presentan en la tabla 8. Los resultados obtenidos indican que los valores de pH son bastante altos (escala 7 a 14), considerándose de alta alcalinidad que se atribuye a la existencia de grupos OH libres.

Tabla 8. Valores de pH obtenidos para las diferentes formulaciones de cemento

Tipo de clinker	pH
B1RM5	12.33
B1RM10	12.30

Microestructura

En lo referente a la microscopía óptica, Taylor [2] establece que las cuatro principales fases componentes de los cementos pueden ser identificadas directamente mediante microscopía óptica puliendo la superficie del clinker.

En la figura 6 se presenta la micrografía óptica de la muestra B1RM5 y en la 7 la B1RM10. Hay que resaltar el gran número de poros que aparecían en la fotografías. En teoría, la alita se aprecia porque aparece como granos irregulares con los bordes o cantos angulares y es de color amarillo pálido. La belita se ve de color azulado o amarillento, y su textura es siempre de cantos redondeados y con estrías [57,58]. En las fotografías del microscopio óptico no se pudo apreciar fase alita ya que apenas si se adivinan muy pocos y además pequeños granos de color amarillento. La belita es la fase mayoritaria y dominante en ambas muestras. El material que sirve de unión entre granos de belita es la fase intersticial que está compuesta principalmente por C_3A y C_4AF , es decir, aluminato tricálcico y aluminoferrita tetracálcica.

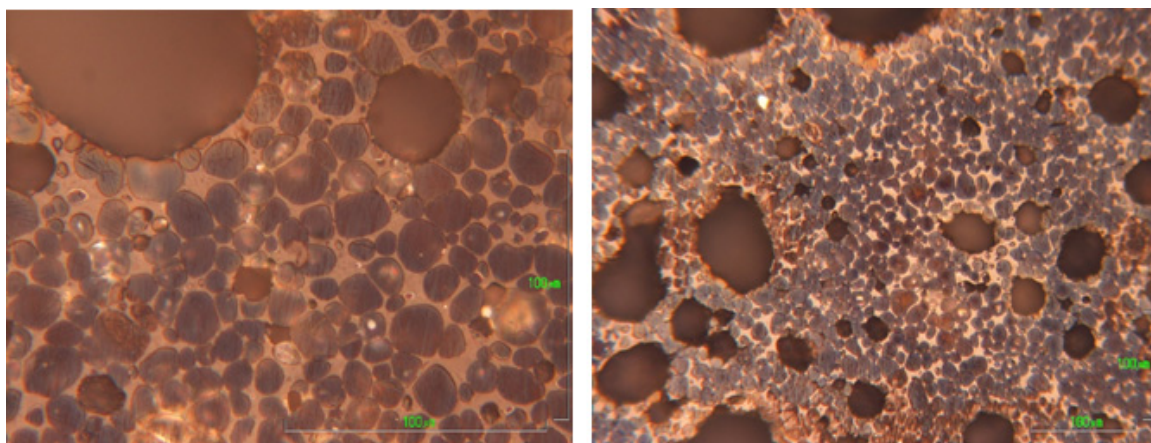


Figura 6. Micrografías ópticas de la muestra B1RM5

De las observaciones mediante microscopía óptica de las muestras atacadas con nital (0.2%) se puede deducir que sólo se ha generado fase belita y que no se pudo identificar la fase alita. En la figura 7 (clinker B1RM10) se ven dos partes diferentes de la muestra con un 10% de lodo rojo, en ambas sólo se ha formado silicato dicálcico (belita), granos con forma redondeada, algunos de ellos con estrías.

Se trata de un clinker poroso de elevado contenido de fases intersticiales (sumando los contenidos de C_4AF y C_3A) ya que en las cuatro composiciones se encuentra entre un 20-30% aproximadamente el contenido total de estas fases.

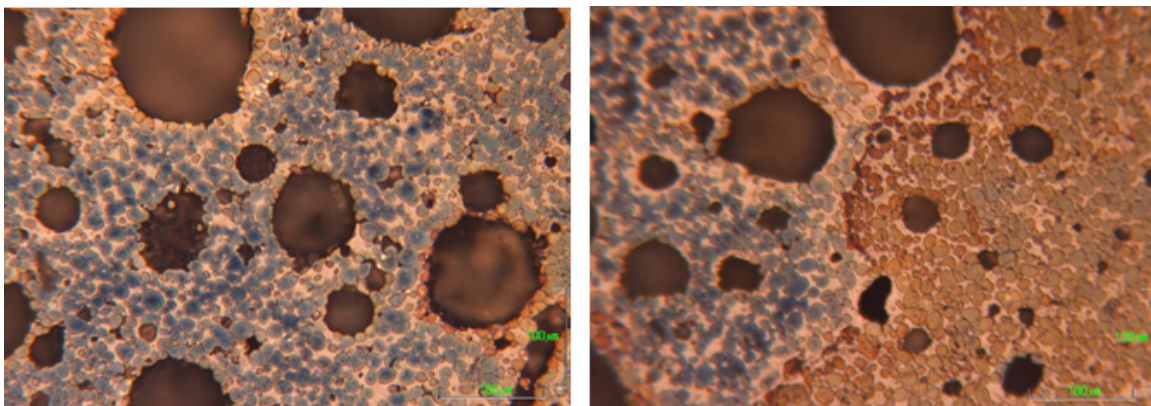
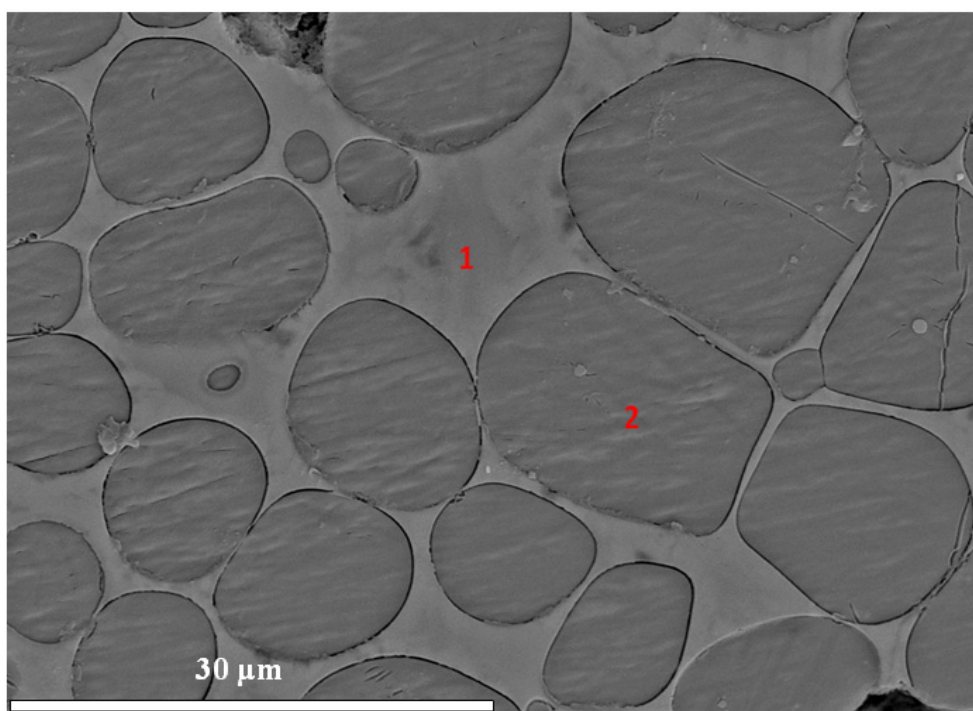
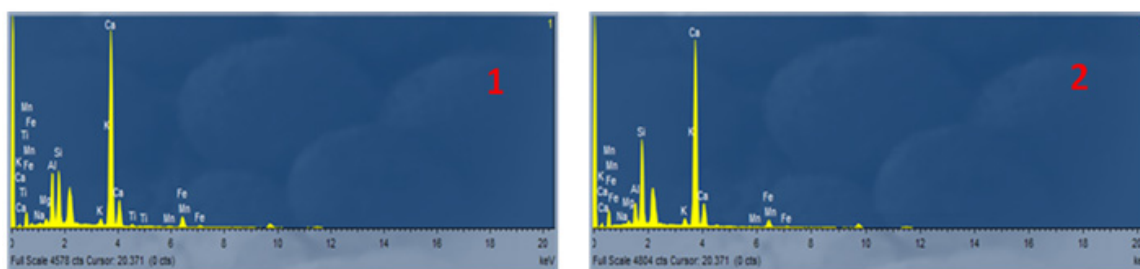


Figura 7. Micrografías ópticas de la muestra B1RM10

Finalmente, los resultados obtenidos en la microscopía electrónica de Barrido (SEM) complementado con el microanálisis EDAX en determinadas zonas y/o puntos de las micrografías muestran un fenómeno que aún debemos de explicar, y es la fusión que se observa entre granos de belita en la microscopía electrónica.

En la muestra B1RM5 se tomaron varias micrografías en las que se puede comprobar la textura estriada típica de la belita [56]. Se practicaron microanálisis de varios puntos para la identificación de las fases. Así en la figura 8 se puede apreciar que en el punto 1 (marcado de color rojo dentro de la imagen) tenemos la fase intersticial puesto que la ratio Ca/Si (en porcentaje atómico) está por encima de 3. En el punto 2 que está dentro de un grano de belita, se comprueba porque la relación Ca/Si está cercana a 2 que es lo normal para la fase belita. Así mismo se observan algunos granos con grietas y fisuras debidas al proceso de pulido de las muestras.

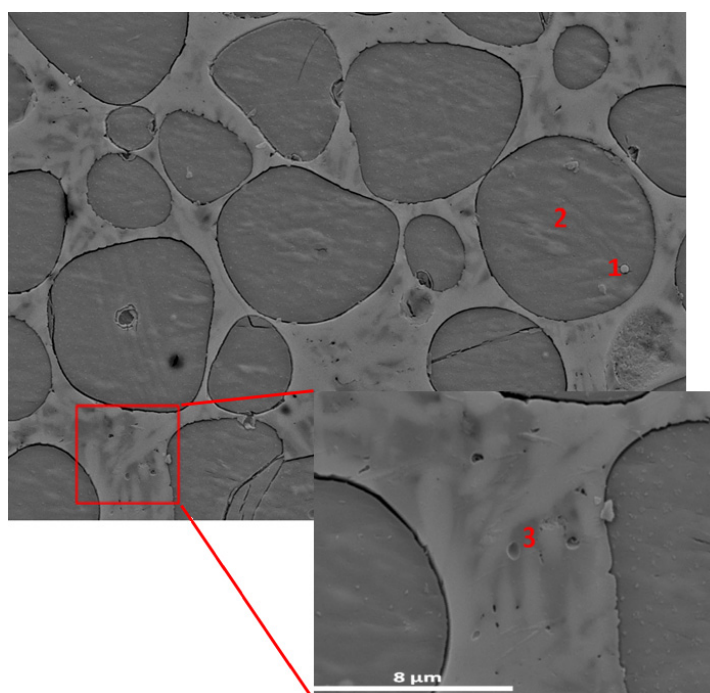


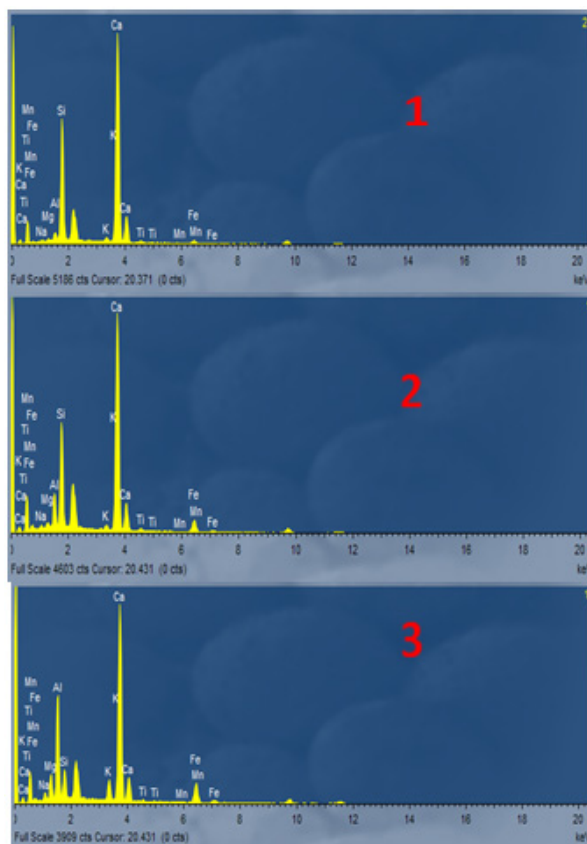


Elemento	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ratio Ca/Si
Punto 1. Porcentaje atómico	7.19	6.90	24.83	0.31	2.59	3.59
Punto 2. Porcentaje atómico	0.97	13.42	26.26	0.30	0.82	1.96

Figura 8. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica SEM de la muestra B1RM5. Los números de color rojo indican los puntos donde se han obtenido los microanálisis 1 y 2 para conocer la composición mediante EDAX. El cuadro muestra la composición (en %) de los principales elementos y la ratio Ca/Si

En la figura 9 se presenta la microscopía electrónica de barrido realizada a la muestra B1RM10. Según lo predicho por las ecuaciones de Bogue (tabla 3), ésta debe de tener entorno a un 14% de alita, pero en las diversas partes de las muestras que se observaron no se consiguió identificar ningún grano de alita, al igual que ocurrió en las exploraciones de microscopía óptica. En los puntos 1 y 2 se trata de belita, la ratio Ca/Si es aproximadamente 2 y el punto 3 corresponde a fase intersticial con una ratio Ca/Si superior a 6.





Elemento	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ratio Ca/Si
Punto 1. Porcentaje atómico	3.82	11.02	23.40	0.32	2.38	3.59
Punto 2. Porcentaje atómico	0.92	13.72	25.93	0.29	0.75	1.89
Punto 3. Porcentaje atómico	11.79	3.05	19.19	0.20	3.54	6.29

Figura 9. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica SEM de la muestra B1RM10. Los números de color rojo indican los puntos donde se han obtenido los microanálisis 1, 2 y 3 para conocer la composición mediante EDAX. El cuadro muestra la composición (en %) de los principales elementos y la ratio Ca/Si

La causa más probable de que no haya podido identificarse la fase alita es que no se haya generado la cantidad suficiente de la misma debido a que la temperatura de formación de la alita es a partir de 1320°C y los clínkeres se fabricaron a 1330°C. Probablemente no sea una temperatura suficiente para que culmine el proceso de crecimiento de los cristales de alita. Según diversos antecedentes de la bibliografía [2,57,59] a partir de 1450°C es posible ya la formación de silicato tricálcico (alita).

Otra causa probable que puede influir que se forme el silicato tricálcico es la finura de la mezcla y su homogeneidad, ya que estas influyen en la difusión de las especies químicas

que intervienen en las reacciones de formación, como la difusión del ión calcio. A partir de 1320°C el proceso de clinkerización es endotérmico, aparece la fase ferrítica en la cual el silicato bicálcico (belita) previamente formado se combina con el óxido de calcio para formar silicato tricálcico (alita).

4. Conclusiones

La valorización de lodo rojo en cantidades de entre un 5% y un 10% para la fabricación de cementos belíticos sostenibles con el medio ambiente ha demostrado ser técnicamente viable, ya que pueden fabricarse y controlar sus parámetros de calidad como la resistencia a la compresión o tiempo de fraguado y modificarse sencillamente las cantidades de fases mineralógicas presentes de forma fácil. Por tanto, se ha conseguido obtener una nueva clase de cementos a partir de lodos rojos, residuo de la obtención de alúmina, caracterizados por ser sostenibles con el medio ambiente.

La fase alítica no pudo ser identificada en las dos formulaciones de clinker, ni mediante los estudios de microscopía óptica ni en los de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX), aunque sí fue identificada a través de la difracción de rayos X (DRX) y con el análisis infrarrojo (FTIR), a pesar de que teóricamente las ecuaciones de Bogue predijeron en el diseño de las mezclas que tendrían que poseer un 20.59% la muestra B1RM5 y hasta casi un 14% la muestra B1RM10.

Los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión de los cementos belíticos fabricados son equiparables a los alcanzados por los cementos Portland ordinarios (OPC's) para la serie con un 5% de lodo rojo. Esta resistencia exhibida por los cementos belíticos era de esperar ya que en los primeros días adquieren una resistencia muy baja, pero la misma sufre un incremento enorme desde la primera semana hasta alcanzar a los 28 días valores semejantes a los obtenidos por los cementos Portland ordinarios (alíticos).

Agradecimientos

Se agradece a la Junta de Andalucía por el apoyo económico al Grupo de Investigación y Desarrollo Tecnológico TEP 204.

Referencias

1. Ferrari, L. Kaufman, J. Winnefeld, F. Plank, J. Reaction of clinker surfaces investigated with atomic force microscopy. *Construction and Building Materials*, 35, 92-96, 2012.
2. Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*, 2nd ed., 1997.
3. Peled, A. Castro, J. Weiss, W.J. Atomic force and lateral force microscopy (AFM and LFM) examinations of cement and cement hydration products. *Cement and Concrete Composites* 39, 48-55, 2013.
4. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/>
5. Elkhadiri, I. Diouri, A. Boukhari, A. Puertas, F. Vázquez, T. Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales. *Materiales de Construcción*, Vol. 53 (270), 57-69, 2003.
6. Lea y Desch, *Química del cemento y el hormigón*. Ed. Edward Arnold, Londres, U.K. 1960.
7. Neville, A.M. *Properties of Concrete*, Ed. Longman, Essex, U.K. 1995.
8. Ludwig, U. Pohlmann, R. Investigation on the production of lime Portland cements, *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements*, Río de Janeiro, Vol. II, 363-371, 1986.
9. Lawrence, C.D. The production of low energy cements, *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements*. Río de Janeiro, Vol. II, 363-371, 1986.
10. Sharp, J.H. Lawrence, C.D. Yang, R. Calcium sulfoaluminate cements low-energy cements, special cements or what?. *Advanced Cement Research*, 11, 13-31, 1999.
11. Uchikawa, H. Management strategy in cement technology for the next century: Part 2. *World Cement*, October, 49, 1994.
12. Janotka, J. Kraji, L. An experimental study on the upgrade of sulfoaluminato belite cement system by blending with Portland cement. *Advanced Cement Research*, 11 (1), 35-41, 1999.
13. Chatterjee, A.K. High belite cements-presents status and future technological options: Part I. *Cement and Concrete Research*, 26 (8), 1213, 1996.

14. Arjunan, P. Silsbee, M.R. Roy, D.M. Sulfoaluminate belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by products. *Cement and Concrete Research*, 29 (8), 1305-1311, 1999.
15. Sahu, S. Majling, J. Preparation of sulfoaluminate belite cement from fly ash. *Cement and Concrete Research*, 24 (6), 1065-1072, 1994.
16. Sun, G. Young, J.F. Paljevic, M. Mikoc, M. Long-term hydration of CaSiO_4 with combined addition of silica fume calcium sulfoaluminate and gypsum. *Advanced Cement Research*, 6, 161-164, 1994.
17. Majling, J. Roy, D.M. The potential of fly ash for cement manufacture. *American Ceramic Society Bulletin*, 72 (10), 77-80, 1993.
18. Valenti, G.L. Santoro, L. Garofano, R. High temperature synthesis of calcium sulfoaluminate from phosphogypsum. *Thermochimica Acta*, 113, 269-275, 1987.
19. http://www.oficemen.com/default.asp?id_cat=10
20. Riganti, V. Fiumara, A. Odabez, G.B. The use of industrial sludges as raw materials in the cement industry. *Waste Management and Research*, 4 (3), 293-302, 1986.
21. European Slag Association, www.euroslag.org
22. Beretka, J. de Vito, V. Santoro, L. Sherman, N. Valenti, G.L. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes. *Cement and Concrete Research*, 23 (5), 1205-1214, 1993.
23. Van Oss, G. H. Identification of non-hazardous secondary materials that are solid waste steel furnace slag used as an ingredient in clinker manufacture and bituminous concrete, *Steel furnace slag*, 1-5, 2011.
24. K. Kiggins, public comment in response to EPS's advanced notice of proposed rulemaking for identification of non-hazardous materials that are solid waste, EPS docket EPA-HQ-RCRA-2008-0329, submitted on behalf of the National Slag Association, 2009.
25. Shi, C. Corrosion resistant cement made with steel mill by-products. *Proceedings of International Symposium of the utilization of metallurgical slags*, Chinese Society for Metals, Beijing, 171-178, 1999.
26. Menzies, N.W. Fulton, I.M. Morrell, W.J. Seawater neutralization of Alkaline Bauxite Residue and implications for revegetation. *Journal of Environmental Quality*, 33 (5), 1877-1844, 2004.
27. Yalcin. N. Sevinc, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International* 26, 485-493, 2000.
28. Lin, C. Maddocks, G. Lin, J. Lancaster, G. Chu, C. Acid neutralizing capacity of two different bauxite residues (red mud) and their potential applications for treating

- acid sulfate water and soils. *Australian Journal of Soil Research*, 42 (6), 649-657, 2004.
29. Moya, J.S. Morales, F. García-Verdusch, A. Utilización cerámica de los barros rojos de las plantas de alúmina. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 26 (1), 21-29, 1987.
 30. Pascual, J. Corpas, F.A. López Beceiro, J. Benítez-Guerrero, M. Artiaga, R. Thermal Characterization of a spanish red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96 (2), 407-412, 2009.
 31. Thakur, R.S. Sant, B.R. Utilization of red mud. 1. Analysis and utilization as raw-material for absorbents, building materials, catalysts, filler, paints and pigments. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 42 (8), 87-108, 1983.
 32. Singh, M. Upadhayay, S.N. Prasad, P.M. Preparation of special cements from red mud. *Waste Management*, 16 (8), 665-670, 1996.
 33. Singh, M. Upadhayay, S. Prasad, S. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cement and Concrete Research*, 27 (7), 1037-1046, 1997.
 34. Tsakaridis, P. Agatzini-Leonardou, S. Oustadakis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*, 116 (1-2), 103-110, 2004.
 35. Vangelatos, I. Angelopoulos, G. N. Boufounos, D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of ordinary Portland cement. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (1), 473-478, 2009.
 36. Bhatt, J.I. Miller, F.M. Kosmatka, S.H. *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, first ed. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2004.
 37. Young, J.F. Khan-Afridi, M.U. *Innovative Cements*, First ed.; Portland Cement Association: Skokie, Illinois, USA, 2004.
 38. Uchikawa, H. Management strategy in cement technology for the next century. *World Cement*, 25, (10), 49, 1994.
 39. Huntzinger, D.N. Eatmon, T.D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17 (7), 668-675, 2009.
 40. Worrel, E. Price, L. Martin, N. Hendriks, C. Meida, L.O. Carbon dioxide emissions from the global cement industry, *Annual Review of Energy and the Environment*, 26, 303, 2001.
 41. de la Torre, A.G. Aranda, M.A.G. de Aza, A.H. Pena P. de Aza, S. Belite Portland clinkers. *Synthesis and Mineralogical Analysis*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44 (3), 185-191, 2005.
 42. McMacffrey, R. Climate change and the cement industry, *Global Cement and Lime Magazine*. Environment Special Issue, 2002.

43. Popescu, C.D. Muntean, M. Sharp, J.H. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*, 25 (7), 689-693, 2003.
44. Quillin, K. Performance of belite-sulfoaluminate cements. *Cements and Concrete Research*. 31 (9), 1341-1349, 2001.
45. Morales Güeto, J. *Tecnología de los materiales cerámicos*. Díaz de Santos Ed. 2005.
46. Pozas Bravo, R. *Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas mediante recubrimientos inorgánicos*. Tesis Doctoral. Sevilla 2005.
47. *Introducción a la Ciencia de los Materiales*, J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda y J. M. Serratosa. CSIC 1993.
48. ASTM e473-09 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology, vol 14.02. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
49. UNE 80122:1991. *Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la finura*.
50. Ono, Y. *Fundamental Microscopy of Portland Cement Clinker*, Chichibu Onada Cement Corporation. Heung Chon Printing co., pp 12-5, 1995.
51. Gomá, F. *El cemento Portland y otros aglomerantes*. Editores Técnicos Asociados S.A., Barcelona, 1979.
52. Triviño, F. Blanco, M.T. *Determinación de la composición del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X*. *Materiales de Construcción* 190-191, 113-114, 1983.
53. Campbell, Donald H. *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker*. 2nd Edition, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (USA), 1999.
54. UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*.
55. UNE-EN 196-3:2005+A1: 2009. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*.
56. Ghosh, S.N. Handoo, S.K.. *Infrared and Raman spectral studies in cements and concrete (review)*. *Cement and Concrete Research*, 10 (6), 771-782, 1980.
57. *Lea's Chemistry of cement and concrete*, fourth edition, edited by Peter C. Hewlett. Butterworth-Heinemann, 2004.
58. Donald H. Campbell. *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker*. Construction Technology Laboratories (Portland Cement Association). Skokie, Illinois, USA. 1986.
59. *Prontuario del cemento*. Labahn/Kohlhaas. Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1985.