Proceso de Carbonatación en pastas de cal con distinta relación Agua/Conglomerante

M. Arandigoyen, J.I. Alvarez *

Departamento de Química, Universidad de Navarra, 31080 Pamplona, Spain

Nº de páginas: 26

Nº de tablas: 4

Nº de figuras: 6

Palabras Clave: cinética, microestructura, carbonatación, pastas de cal

Por favor, mandar la correspondencia a:

Dr. José I. Alvarez Galindo

Dpto. de Química

Fac. de Ciencias

Universidad de Navarra

C/ Irunlarrea s/n

31.080 Pamplona (Navarra)

España

Teléfono: 34 948 425600

Fax: 34 948 425649

E-mail: jalvarez@unav.es

Proceso de Carbonatación en pastas de cal con distinta relación Agua/Conglomerante

M. Arandigoyen, J.I. Alvarez *

Departamento de Química, Universidad de Navarra, 31080 Pamplona, Spain

ABSTRACT:

La mayoría de las investigaciones sobre el proceso de carbonatación en materiales conglomerantes estudian el movimiento del frente de carbonatación. Además, los trabajos previos han sido llevados a cabo en morteros, lo que implica las variaciones en el comportamiento de la carbonatación debido a la presencia del agregado. En este trabajo, la carbonatación es discutida teniendo en cuenta la variación del peso como consecuencia de la absorción de CO_2, estableciendo un nuevo parámetro A (independiente del proceso de secado). Este parámetro ha sido evaluado en varias pastas de cal con distinta relación A/C (agua/conglomerante), y su variación se ha correlacionado con la microestructura de las pastas. Durante el proceso de la carbonatación, y debido al tipo de porosidad de las pastas de cal, tiene lugar la difusión de Fick: el agua no es retenida por capilaridad sino por adsorción sobre la superficie. El proceso de secado no retrasa la carbonatación en las pastas de cal.

Palabras Clave: cinética, microestructura, carbonatación, pastas de cal

1. Introducción

Un gran número de estudios previos [1-5] sobre la carbonatación de materiales conglomerantes están basados en la evaluación del espesor de carbonatación como dato experimental. La variación del peso registrada puede ser consecuencia de la intrusión y reacción del CO_2, como de la pérdida de agua. La variación de masa permite evaluar la cantidad de $Ca(OH)_2$ que reacciona en cada momento (Eq. 1):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Un gran número de publicaciones se centran sobre el tema de la carbonatación de la cal en polvo [6-8], y otras en la carbonatación de morteros de cal [4, 9-12]. La mayoría de los autores estudian este proceso evaluando el avance del frente de carbonatación. El estudio de la carbonatación en morteros de cal lleva consigo algunas modificaciones del comportamiento debido a la presencia del agregado, ya que éste da lugar a cambios en la estructura porosa. La importancia y las consecuencias de la carbonatación de la cal hidratada son bien conocidas [5]: la cal hidratada ha sido ampliamente usada en seco y en procesos de eliminación de gases sulfurados mediante pulverización en seco [7], también en la tecnología de la construcción, porque el $Ca(OH)_2$ aparece en morteros de cal y de cemento, y su carbonatación está fuertemente ligada a la resistencia mecánica de estos materiales [13].

El conocimiento sobre la cinética del proceso de la carbonatación es muy importante en materiales conglomerantes de cal [12] para establecer el tiempo en el que estos materiales exhiben resistencias mecánicas. Además, la absorción de algunas sustancias en la cal, tales como SO_2, tiene el mismo comportamiento que la absorción del CO_2.

El propósito de este trabajo es proponer, en pastas de cal, un método para evaluar el proceso de la carbonatación basado en la variación del peso, evitando las alteraciones debidas a la presencia del agregado y a los problemas asociados a la evaluación del frente de carbonatación, como son: i) la ausencia de homogeneidad en el frente de carbonatación (es decir, las irregularidades en el avance según las zonas); ii) la amplia interfase que separa la parte carbonatada y la no carbonatada, que dificulta el establecimiento de la línea de carbonatación [3,4].

Este trabajo pretende también investigar la influencia del secado en el proceso de curado: es importante establecer si esta etapa retrasa el proceso de carbonatación debido al bloqueo de los poros por el agua [10], y si es así, en qué medida lo hace.

2. El proceso de carbonatación

Durante la carbonatación el $Ca(OH)_2$ reacciona con el CO_2 formando $CaCO_3$. El carbonato cálcico formado mejora la resistencia debido a la modificación microestructural. La Eq. (1), que es considerada irreversible, es la descripción más simple de las diversas etapas que integran este proceso [14]:

1) Difusión del CO_2 a través del mortero
2) Disolución del CO_2 en el agua de los poros (ley de Henry)

3) Equilibrio químico del CO_2 en agua
4) Disolución del $Ca(OH)_2$
5) Precipitación del $CaCO_3$
6) Desorción del H_2O

1.- Como una primera aproximación, la difusión del CO_2 a través de la estructura porosa aparece como una de las etapas más importantes de este proceso porque puede ser el factor limitante [5,10,11]. Esta difusión está fuertemente influenciada por la microestructura del mortero: el tipo de difusión que tienen lugar es función del diámetro de poro y del recorrido medio libre de las moléculas que difunden, pudiendo ser: difusión superficial, de Fick o de Knudsen.
La difusión de Fick tiene lugar si el diámetro de poro es mayor que el recorrido medio libre. En este caso, las moléculas colisionan varias veces entre ellas antes de colisionar con las paredes de los poros. La difusión de Knudsen tiene lugar si el diámetro de poro es menor que el recorrido medio libre. Aquí las moléculas colisionan varias veces con las paredes de los poros antes de colisionar con otra molécula. En este último caso, la difusión está muy influenciada por la microestructura, y es importante tanto el tamaño de poro como la complejidad de la distribución de tamaño de poro del mortero [15].

2.- Cuando el CO_2 atmosférico llega adentro del mortero se establece un equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el CO_2 disuelto en agua (condensado por capilaridad o adsorbido en la superficie). La ley de Henry (Eq. 2) determina este equilibrio. Para este proceso, la cantidad de agua en el interior del mortero es muy importante. El contenido en agua del mortero está relacionado con la humedad ambiental. En un mortero saturado en agua, la difusión del CO_2 a través de la estructura (y consecuentemente, la carbonatación), está impedida, aunque en ausencia de agua la disolución del CO_2 no tiene lugar, por tanto la carbonatación tampoco ocurre, o bien lo hace de una forma muy lenta [10]. Este proceso puede ser interpretado como una reacción de Eley-Rideal en la cual una molécula (CO_2) difunde hasta su reacción con otra que está adsorbida (H_2O) [16].

$$[CO_2] = K_H \cdot P_{CO_2} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

3.- El equilibrio químico se alcanza según la Eq. 3: el CO_2 en disolución reacciona con el agua y forma ácido carbónico.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

4.- La disolución del hidróxido de calcio puede ser descrita por la Eq. 4. Esta reacción está influenciada por la cantidad de agua y por la microestructura del mortero [4].

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \qquad \text{(Eq. 4)}$$

5.- Finalmente, la disolución al contener iones calcio e iones carbonato da lugar a la precipitación de carbonato cálcico formando pequeños cristales de calcita, de acuerdo a la Eq. 5.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

6.- Puede describirse un equilibrio entre el contenido en agua del mortero y la humedad relativa del ambiente, teniendo en cuenta que el agua es un producto final de la reacción Eq. 1.

Todo el proceso de carbonatación, en conjunto, puede ser explicado a través de un balance de materia para el dióxido de carbono asumiendo un estado estacionario (Eq.6) [17]:

$$\frac{d}{dt}\{P_a \cdot [(1-S)\cdot \rho_g + S \cdot \rho_d]\} + divJ_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \qquad \text{(Eq. 6)}$$

donde, P_a es la porosidad, S es la saturación con agua del sistema poroso, ρ_g es la densidad del dióxido de carbono gas (kg/m^3), ρ_d es la densidad del dióxido de carbono disuelto (kg/m^3), J_{CO_2} es el flujo total de dióxido de carbono gas y disuelto (kg/m^2·s), y Q_{CO_2} es la reacción química, que es función del contenido en agua y de la concentración de CO_2.

El primer término de la ecuación, representado por la ley de Henry (Eq. 2), evidencia la importancia del contenido en agua durante el proceso de carbonatación. Además, la reacción tiene lugar en medio acuoso, y puede modificar el coeficiente de difusión del material por obstrucción de los poros. El segundo término hace alusión a la difusión del CO_2 que tiene especial importancia en cementos y cales porque es el proceso que controla la velocidad de reacción. Si predomina la difusión de Fick se pueden aplicar ecuaciones lineales. Si sólo tiene lugar la difusión de Knudsen, se deberán aplicar

ecuaciones no lineales para tener en cuenta la tortuosidad y conectividad de los poros del sistema (teoría de la percolación) [16]. El tercer término se refiere a la reacción que está muy bien estudiada en cal en polvo, determinando la disolución de CO_2 en agua como el factor determinante de la velocidad de reacción [7,9].

3. Experimental

3.1. Preparación de las pastas

42 probetas prismáticas de 40x40x160 mm fueron elaboradas con una cal comercial en polvo hidratada (Ecobat®), cuya caracterización aparece en un trabajo previo [18], y mezclada con diferentes cantidades de agua de amasado para obtener seis relaciones diferentes A/C (agua/conglomerante) (0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2 y 1.3).

La Tabla 1 presenta el análisis químico de la cal utilizada. Los análisis de TG-ATD y DRX fueron llevados a cabo en la investigación previamente citada, mostrando dos fases mineralógicas: portlandita (87%) y calcita (10%), con un 3% de agua. No se encontró ningún compuesto de magnesio (MgO, $Mg(OH)_2$, dolomita o magnesita), que tienen una carbonatación más lenta.

TABLA 1

Las pastas se mezclaron durante 5 minutos en un mezcladora Proeti ETI 26.0072, incluidas en moldes prismáticos, y desmoldadas al cabo de 3 días. Las probetas se curaron en posición vertical y en condiciones de laboratorio (HR 60 ± 10% y 20 ± 5ºC). La concentración de CO_2 en la habitación se estimó aproximadamente la concentración atmosférica estándar (0.033 ± 0.001% en volumen). Tres días después, las caras de 40x40 mm fueron cubiertas con cera con el objeto de que la carbonatación tuviera lugar únicamente por las caras más largas. Las probetas fueron mantenidas en estas condiciones durante la evaluación de la variación del peso. Después de la carbonatación total de las muestras (establecida cuando el peso se mantiene constante, y confirmada por DRX como se advierte en los resultados de un trabajo previo [19]) se llevaron a cabo los análisis siguiendo la metodología descrita a continuación.

Se cortaron algunas probetas de 10x10x10 mm de las probetas prismáticas, con el fin de curarlas en una atmósfera de CO_2 después de secarlas en una cámara con silicagel. Se aplicó vacío a las muestras con el objeto de eliminar el aire del sistema poroso. Después, la cámara se llenó con CO_2 comercial (100% CO_2 a presión atmosférica),

hasta que las muestras quedaron totalmente carbonatadas (punto establecido cuando el peso de las muestras permanece constante en el tiempo).

3.2. Metodología analítica

3.2.1. Estructura porosa

La estructura porosa fue analizada de dos formas:

3.2.1.1. Porosidad abierta: la porosidad total es expresada como P, en porcentaje, y es determinada de acuerdo a la prueba de saturación en agua [20] con una balanza hidrostática.

3.2.1.2. Distribución de tamaño de poro: calculada usando la porometría por intrusión de mercurio con un porosímetro de mercurio Micrometrics 9320 Poresizer, con registro automático de presión, de diámetro de poro, de volumen de intrusión y de área superficial de poro.

3.2.2. Contenido en agua

Para evaluar el contenido en agua se empleó una cámara climática (CCI FCH-Xenolab). Las muestras fueron pesadas después de ser calentadas a 105ºC y almacenadas en la cámara climática a 20ºC y a las diferentes humedades relativas (0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 y 99%).

4. Resultados y discusión

4.1. Estructura porosa

En una investigación previa [18], se ha descrito la microestructura de pastas de cal con diferentes relaciones A/C, mediante diversas técnicas: absorción de agua, PIM (porosimetría de intrusión de mercurio), MEB (microscopía electrónica de barrido) y ADI (análisis digital de imagen). Se sabe que la carbonatación modifica algunas características microestructurales: porosidad, porometría o superficie específica [13,14,19,21,22]. Para el propósito de esta investigación, se ha estudiado la estructura porosa en pastas de cal carbonatadas.

Estas pastas de cal pueden ser descritas como un conglomerado de cristales [18]. Luego, se debe determinar el tamaño de partícula de la cal. Como se ha descrito por Cazalla et al. [23], el tamaño de poro también es función del tamaño de partícula: la cal

almacenada bajo agua durante largos períodos de tiempo (proceso de envejecimiento) presenta una reducción del tamaño de partícula (de 0.85 μm a 0.35 μm después de 14 años), y consecuentemente origina un menor tamaño de poro en el mortero. Como muestra la Figura 1, la distribución de tamaño de partícula de la cal Ecobat® se encuentra entre 1μm y 11μm, con un tamaño de partícula principal de 5 μm.

FIGURA 1

En la Figura 2, se observa que las pastas de cal presentan un tamaño de poro definido, cuyo diámetro de poro se incrementa con la relación A/C. El grado de hinchamiento de la estructura depende de la cantidad de agua de amasado empleada, incrementándose la porosidad cuando se incrementa la relación A/C (Tabla 2).

FIGURA 2

En la Fig. 2, los resultados de la MIP muestran que el diámetro de poro en todas las pastas se encuentra entre 0.5μm y 5μm, mientras el recorrido medio libre (λ) para el aire es 0.066 μm (a 760 mm de Hg y 20ºC). Por ello, en las pastas de cal tiene lugar la difusión de Fick (diámetro de poro ≥ 10λ, en este caso, diámetro de poro ≥ 0.66 μm). Así, pueden aplicarse ecuaciones lineales al estudio de las pastas de cal. En esta línea se debe apuntar que el tamaño de partícula puede influir en el tipo de difusión que tiene lugar: así, pastas con menor tamaño de partícula dan lugar a menores diámetros de poro, ocasionando una peor difusión.

TABLA 2

4.2. Contenido en agua

Van Balen y Van Gemert [10] han afirmado que el contenido en agua es crítico en el proceso de carbonatación. Por eso, un estudio del contenido en agua en estos materiales se revela esencial para la comprensión del fenómeno.

El contenido en agua de un material poroso (adsorbida en la superficie de los poros, o condensada por capilaridad) es función de la humedad relativa y de su microestructura [24,25]. La ecuación de Kelvin (Eq. 7) describe el mayor radio de poro saturado de agua en función de la humedad relativa [26]:

$$-Ln(p/p_s) = 2 \cdot \gamma \cdot V / R \cdot T \cdot r \qquad \text{(Eq. 7)}$$

donde, p es la presión de vapor de agua; p_s es la presión de vapor de agua en atmósfera saturada; γ es la energía superficial específica del agua; V es el volumen molar del agua; R es la constante de los gases; T es la temperatura; y r es el radio capilar.

A 20ºC y una humedad relativa de 60%, condiciones a las cuales han sido curadas las probetas, solo los poros menores de 0.002 μm (perteneciente a poros gel) pueden retener agua por capilaridad. Los resultados de la MIP muestran que no hay poros menores de 0.01 μm, por tanto, el agua es adsorbida en la superficie de los poros, mostrando todas las pastas el mismo contenido en agua de 0.4 ± 0.02%. Por tanto, la condensación capilar no tiene lugar en estas condiciones ambientales en pastas de cal, y la relación A/C no tiene ninguna influencia en la cantidad de agua retenida. Para una determinada cal, el agua retenida depende únicamente de la superficie de las partículas (i.e. tamaño de partícula). Por tanto cales con menores tamaño de partícula tienen mayor área superficial, incrementando el contenido en agua y consecuentemente la velocidad de disolución de la portlandita en el proceso de carbonatación. Sin embargo, en estas cales tiene lugar una peor difusión como consecuencia de un menor diámetro de poro, desplazando el tipo de difusión hacia la difusión de Knudsen. Cuando la reacción es controlada por difusión, la velocidad de disolución del $Ca(OH)_2$ no es importante.

Como muestra la Figura 3, el comportamiento higroscópico es similar para todas las pastas de cal carbonatadas, independientemente de su relación A/C. Para una humedad relativa de 99% la condensación capilar tiene lugar en poros con un diámetro ≤ 0.1 μm. Por tanto, prácticamente todo el contenido en agua es adsorbido sobre la superficie y prácticamente nada se condensa por capilaridad. A una HR de 99%, el contenido en agua es de alrededor del 1%.

FIGURA 3

Se puede establecer que la carbonatación no se ve muy afectada por la humedad relativa porque: i) no hay poros bloqueados a ninguna humedad relativa, de manera que se impida la difusión del aire a través de la estructura (siempre que no haya agua absorbida por capilaridad, o agua de lluvia); ii) la velocidad de disolución, que puede ser modificada por el contenido en agua, no es importante si el proceso es controlado por difusión. Sin embargo, una alta humedad relativa implica una gruesa capa de agua sobre la superficie de los poros que disminuye el tamaño de los mismos, dando lugar a una difusión ligeramente peor.

En el caso de morteros de cal, el proceso de la carbonatación se complica porque aparecen dos nuevos tipos de poros: los poros debidos al agregado y los poros de la ITZ

(zona de transición interfacial) entre el conglomerante y el agregado. Además, el comportamiento de la carbonatación puede cambiar por las modificaciones inherentes a la presencia del agregado.

4.3. Velocidad del proceso de carbonatación

Durante el proceso de curado de las pastas se registró, el peso de las probetas frente al tiempo. La Fig. 4 muestra como ejemplo estos datos para la pasta con una relación A/C de 1.1. En una primera etapa, se observa una disminución de peso debida a la pérdida de agua. Durante esta etapa de secado también tiene lugar el proceso de carbonatación, pero de una forma lenta hasta que la estructura permite la difusión del aire [10,13]. En el momento en que la carbonatación empieza a ser más importante que el proceso de secado, las probetas empiezan a aumentar su peso. En una segunda etapa, el peso se incrementa. En esta etapa, si el contenido en agua está en equilibrio con la humedad ambiente, el incremento de peso se debe exclusivamente a la carbonatación. Este incremento se advierte hasta que la carbonatación finaliza, momento a partir del cual el peso permanece constante.

FIGURA 4

4.3.1. Tiempo de saturación y velocidad media de carbonatación

El tiempo de saturación puede ser definido como el tiempo en el que las probetas alcanzan una carbonatación total, y el peso de las mismas permanece constante. Este período de tiempo incluye el proceso de secado y carbonatación. Como muestra la Tabla 3, el tiempo de saturación decrece según aumenta la relación A/C como consecuencia de ser un proceso controlado por difusión.

TABLA 3

La Tabla 3 también muestra el peso inicial de $Ca(OH)_2$, y la velocidad media de la carbonatación incluyendo los procesos de secado y carbonatación, al dividir el peso inicial de $Ca(OH)_2$ entre el tiempo de saturación. La velocidad de carbonatación es más rápida para pastas con altas relaciones A/C, probablemente porque la microestructura de estas pastas permite un secado más rápido y una mejor difusión del aire debido a que presentan mayores diámetros de poro.

La Figura 5 muestra el peso de algunas probetas de 1x1x1 cm durante una carbonatación forzada en atmósfera de CO_2. Todas las pastas saturan al mismo tiempo, independientemente de la relación A/C. En este caso de carbonatación forzada, el

proceso no está controlado por la difusión sino por la reacción, siendo la disolución del $Ca(OH)_2$ el proceso más lento. Sin embargo, como el tamaño de partícula (es decir, la superficie específica) es similar para todas las pastas, el tiempo de carbonatación es el mismo para las pastas con distinta relación A/C. Este comportamiento es claramente opuesto a la carbonatación natural y no forzada (Tabla 3), donde el tiempo de saturación depende de la relación A/C. Por lo tanto, la carbonatación no forzada (o natural) es un proceso controlado por difusión, donde tiene lugar la difusión de Fick [11].

FIGURA 5

4.3.2. Variación del peso frente al tiempo

El curado de las probetas se ha llevado a cabo intentando simular el comportamiento en obra, incluyendo el secado y la carbonatación. Durante un período de tiempo al comienzo del curado, la variación de peso, desde que éste empieza a incrementarse, es debido a un solapamiento de dos procesos: la carbonatación y el secado. Para estudiar exclusivamente el proceso de carbonatación, solamente se ha tenido en cuenta la reacción del CO_2 con la última mitad del hidróxido de calcio, etapa en la cual puede asumirse razonablemente que el proceso de secado ha finalizado.

Como muestra la Figura 6, el proceso de carbonatación de la segunda mitad del hidróxido de calcio presenta un comportamiento similar para las seis pastas de cal. X representa en la Figura el tiempo de carbonatación de la primera mitad de $Ca(OH)_2$, que es diferente para cada relación A/C. Las curvas han sido desplazadas para unificar el inicio de la carbonatación de la segunda mitad de $Ca(OH)_2$ a tiempo 0 (seleccionado arbitrariamente), y facilitar la comparación.

FIGURA 6

El resultado para cada pasta es la media del comportamiento de cuatro probetas. El peso de las pastas con altas relaciones A/C empieza a ser constante en menos tiempo y con menores incrementos de peso, como era de esperar por su mayor tamaño de poro. Representando los valores de peso frente a $t^{1/2}$, como indica la Ecuación 8, se obtienen líneas rectas para cada una de las seis pastas, cuyas pendientes son el parámetro A:

$$W = A\sqrt{t} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

donde, W es el peso ganado por unidad de área (g/cm^2), A es el nuevo parámetro ($g/cm^2 \cdot s^{1/2}$) y t es el tiempo. Como resume la Tabla 4, el parámetro A es casi similar

para las diferentes pastas de cal, incrementándose ligeramente con la relación A/C (menos de un 6%), debido al incremento en el diámetro de poro, que permite una mejor difusión del aire a través de la estructura (Fig. 2). Así, este ligero incremento del parámetro A, es consecuencia del empleo de diferente cantidad de agua de amasado.

TABLA 4

4.3.3. Frente de carbonatación

Se acepta generalmente [10], que la Ecuación 9, derivada de la difusión de Fick, describe el movimiento del frente de carbonatación:

$$x = B\sqrt{t} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

donde, x es la profundidad de carbonatación (cm), B es otro parámetro ($cm/s^{1/2}$) y t es el tiempo. El mismo estudio puede ser llevado a cabo entendiendo x como el área carbonatada (cm^2) por el perímetro a través del cual tiene lugar la carbonatación (cm).

De esta forma, el estudio puede ser aplicado a probetas que carbonatan por varias caras, pero todas ellas paralelas a un eje perpendicular al plano de carbonatación de estudio. El estudio del frente de carbonatación a través de una cara es un caso particular de este estudio general, que presenta la ventaja de no estar influenciado por las discontinuidades del frente de carbonatación observadas con el método de la fenolftaleína. Dados el área carbonatada (teniendo en cuenta la retracción de la probeta) cuyos valores se presentan, y el perímetro a través del cuál carbonata la probeta y el tiempo de carbonatación, puede calcularse el parámetro B (Tabla 4). Éste parámetro se determina dividiendo el área carbonatada entre el perímetro de carbonatación (para conocer el frente de carbonatación), y, a su vez, a partir de la Ecuación 9, ese cociente se divide entre $t^{1/2}$ (tiempo de carbonatación de la probeta).

En la Tabla 4 se puede observar como el parámetro B se incrementa con la relación A/C de una forma proporcional (con un coeficiente de correlación de 0.99). Una mayor cantidad de cal por unidad de volumen (que origina variación de la compactación, y por tanto, de la densidad) causa una menor velocidad del frente de carbonatación.

4.3.4. Relación entre los parámetros A y B.

Estos dos parámetros A y B, pueden ser relacionados a través de la Ecuación 10 propuesta:

$$B_A = \frac{A}{\kappa \cdot \rho} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

donde, k [g (ganados debido a la carbonatación) / g (material)] y ρ (g/cm^3) son constantes del material. La constante k depende del tipo de material (cemento, cal, etc.), y más exactamente de la cantidad de compuestos susceptibles de ser carbonatados ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, etc.) por gramo de material. ρ es definido como la compactación del material. Ambas constantes k y ρ, pueden ser fundidas en una constante [g (ganados debido a la carbonatación) / cm^3 (material)]. Por tanto, a través de la Ecuación 10, el parámetro B puede calcularse a partir del parámetro A.

El parámetro B puede ser calculado de dos formas: i) con la Eq. 9, midiendo el área carbonatada según se ha explicado, se obtiene el parámetro B, que describe todo el proceso natural de una probeta(procesos de carbonatación y secado); ii) con los valores de A (calculados a partir de la segunda mitad del hidróxido de calcio), se obtiene el parámetro B_A, que describe solamente el proceso de carbonatación.

Hay una gran similitud entre los parámetros B y B_A (Tabla 4). Este hecho indica que no hay diferencia entre el proceso estudiado exclusivamente como carbonatación, y el proceso que incluye el secado y la carbonatación.

Se podría pensar que el proceso de secado retrasa la velocidad de carbonatación debido al bloqueo de los poros: sin embargo, este estudio demuestra lo contrario. Este hecho puede ser explicado porque el proceso de secado tiene lugar desde la cara externa hacia el centro de la probeta, justo la misma dirección que el proceso de carbonatación. Además, el proceso de secado es generalmente más rápido que el proceso de carbonatación, por tanto cuando el proceso de la carbonatación alcanza una cierta profundidad en la probeta, la estructura ya está seca a esa profundidad. Así, la influencia del proceso de secado sobre la velocidad de carbonatación puede ser considerada como despreciable, al menos en las pastas de cal.

Dado que la carbonatación de los morteros es un proceso controlado por difusión, se puede destacar que todos los cambios en las condiciones ambientales que creen una mejor difusión del CO_2 a través del sistema acelerarán la reacción hasta que otro proceso se haga más lento y por tanto pase a ser el factor limitante de la velocidad del proceso (por ejemplo, la disolución del $Ca(OH)_2$ en una atmósfera de CO_2).

5. Conclusiones

1- El agua contenida en las pastas de cal se encuentra exclusivamente adsorbida sobre la superficie de los poros y no condensada por capilaridad. No hay diferencia en el

contenido en agua entre pastas con diferente relación A/C. Por tanto, el contenido en agua es sólo función de la humedad relativa y del tamaño de partícula.

2- Se ha definido un nuevo parámetro A, como gramos de masa ganados debidos a la carbonatación por área y tiempo$^{1/2}$. Este parámetro varía ligeramente con la relación A/C, como consecuencia de la modificación que tiene lugar en la microestructura de las pastas de cal cuando cambia la relación A/C. Por tanto, en todas las pastas de cal tiene lugar la difusión de Fick, cambiando la cantidad de CO_2 que difunde y reacciona en función del diámetro de poro que se incrementa ligeramente en las pastas con mayores relaciones A/C.

3- En las pastas de cal, el parámetro B (referido al avance del frente de carbonatación) se incrementa de una forma proporcional al incremento de la relación A/C como consecuencia de una disminución de la compactación del material.

4- Ambos parámetros, A y B, se pueden relacionar a través de una expresión que incluye dos constantes: k que es característica de la composición del material y ρ que representa la compactación del material. El parámetro B_A obtenido con el parámetro A conduce al mismo valor que B, calculado con el frente de carbonatación, indicando que el proceso de secado no retrasa el proceso de carbonatación en las pastas de cal.

Agradecimientos

El presente estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, Plan Nacional de Investigación, programa de Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+I), Proyecto MAT2000-1347.

Referencias

[1] A. Steffens, D. Dinkler, H. Ahrens, *Modelling carbonation for corrosion rick prediction of concrete structures*, Cem. Concr. Res., 32 (2002) 935-941.

[2] M.A. Sanjuán, C. del Olmo, *Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating*, Build. Environ., 36 (2001) 949-953.

[3] Y. Lo, H.M. Lee, *Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy*, Build. Environ., 37 (2002) 507-514.

[4] C. Rodríguez-Navarro, O. Cazalla, *Liesegang pattern development in carbonation traditional lime mortars*, Proc. R. Soc. Lond., 458 (2002) 2261-2273

[5] Y.F. Houst, F.H. Wittmann, *Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO_2 through hydrated cement paste*, Cem. Cocr. Res., 32 (2002) 1923-1930.

[6] R. M. Dheilly, J. Tudo, M. Quéneudec, *Influence of climatic conditions on the carbonation of quicklime*, JMEPEG, 7 (1998) 789-795.

[7] S. Shih, C. Ho, Y. Song, J. Lin, *Kinetics of the reaction of $Ca(OH)_2$ with CO_2 at low temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 1316-1322.

[8] R.M. Dheilly, J. Tudo, Y. Sebai Bi, M. Quéneudec, *Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $Ca(OH)_2$*, Construction and Building Materials 16 (2002) 155-161.

[9] K. Van Balen, *Carbonation reaction of lime, kinetic at ambient temperature*, Cem. Concr. Res., 35 (2004) 647-657.

[10] K. Van Balen, D. Van Gemert, *Modelling lime mortar carbonation*, Mater. Struct., 27 (1994) 393-398.

[11] N.M. Zouridakis, I.G. Economou, K.P. Tzevelekos, E.S. Kikkinides, *Investigation of the physicochemical characteristics of ancient mortars by static and dynamic studies*, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 1151-1155.

[12] S. Sánchez-Moral, J. García-Guinea, L. Luque, R. González-Martín, P. López-Arce, Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano, Mater. Construcc., 54:275 (2004) 23-37.

[13] J. Lanas, J.I. Alvarez, *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behaviour*, Cem. Concr. Res., 33 (2003) 1867-1876.

[14] B. Johannesson, P. Utgenannt, *Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar*, Cem. Concr. Res., 31 (2001) 925-931.

[15] Y. F. Houst, F.H. Wittmann, *Dept profiles of carbonates formed during natural carbonation*, Cem. Conc. Res., 24 (1994) 1165-1176.

[16] M. Sahimi, Applications of percolation theory, Ed. Taylor & Francis (1994)

[17] T. Ishida, K. Maekawa, *Modelling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory*, Proceeding of JSCE., 47 (2000).

[18] M. Arandigoyen, J.L Pérez Bernal, M.A Bello López, J.I. Alvarez, *Lime pastes with different kneading water: pore structure and capillary porosity*, Appl. Surf. Sci., 252(5) (2005) 1449-1459.

[19] M. Arandigoyen, J.I. Alvarez, *Blended pastes of cement and lime: Pore structure and capillary porosity*, Appl. Surf. Sci., In Press, Corrected Proof, Available online 11 November 2005

[20] RILEM, Mater. Struct., 13 (1980) 175-253.

[21] V. T. Ngala, C.L. Page, *Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties on hydrated cement pastes*, Cem. Concr. Res., 27 (7) (1997) 995-1007

[22] W.P.S. Dias, *Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation*, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 1255-1261.

[23] O. Cazalla, C. Rodríguez-Navarro, *Ageing of lime putty: Effect on traditional lime mortar carbonation*, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 1070-1076.

[24] M. B. Weimann, V. C. Li, *Hydral behaviour of engineered cementitious composites (ECC)*, Restoration of Building and Monuments, 9 (5) (2003) 513-534.

[25] A. Stazi, M. D'Orazio, E. Quagliarini, *In-life prediction of hydrometric behaviour of building materials: an application of fractal geometry to the determination of adsorption and suction properties*, Build. Environ., 37 (2002) 733-739.

[26] S. Chatterji, *An explanation for the unsaturated state of water stored concrete*, Cem. Concr. Comp., 26 (2004) 75-79.

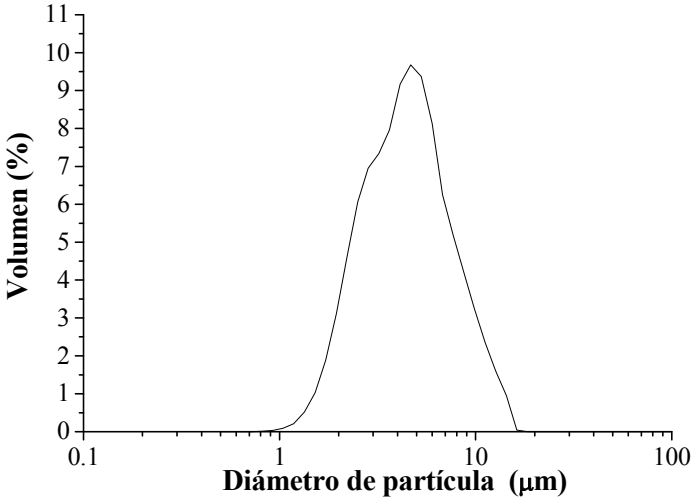

Figura 1. Distribución del tamaño de partícula de la cal Ecobat®.
Figure 1. Particle size distribution of the lime Ecobat®.

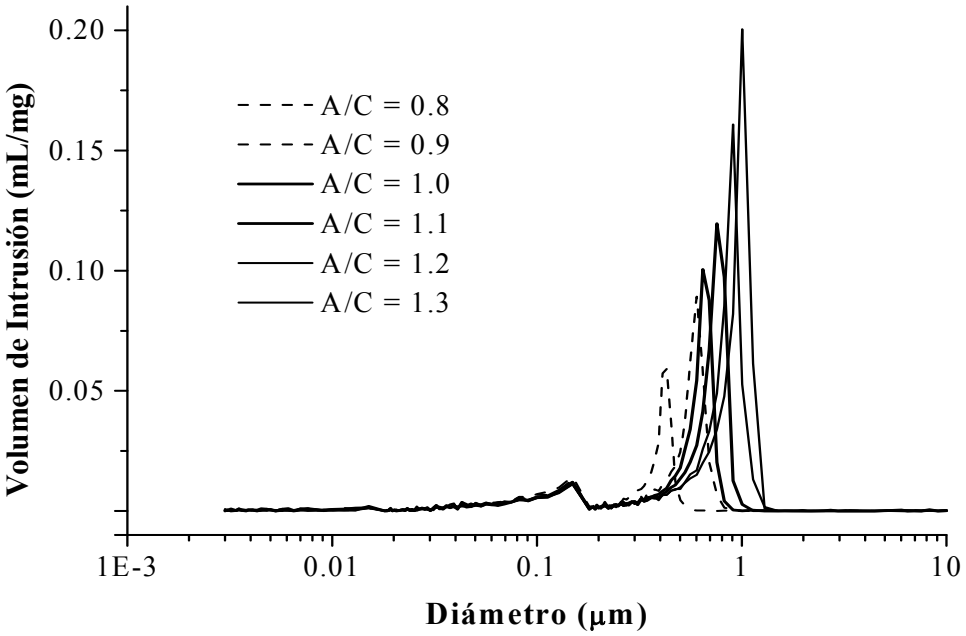

Figura 2. Volumen de intrusión incremental vs. diámetro de poro para las seis pastas de cal.
Figure 2. Increment volume intrusion vs. diameter of pore for the six lime pastes.

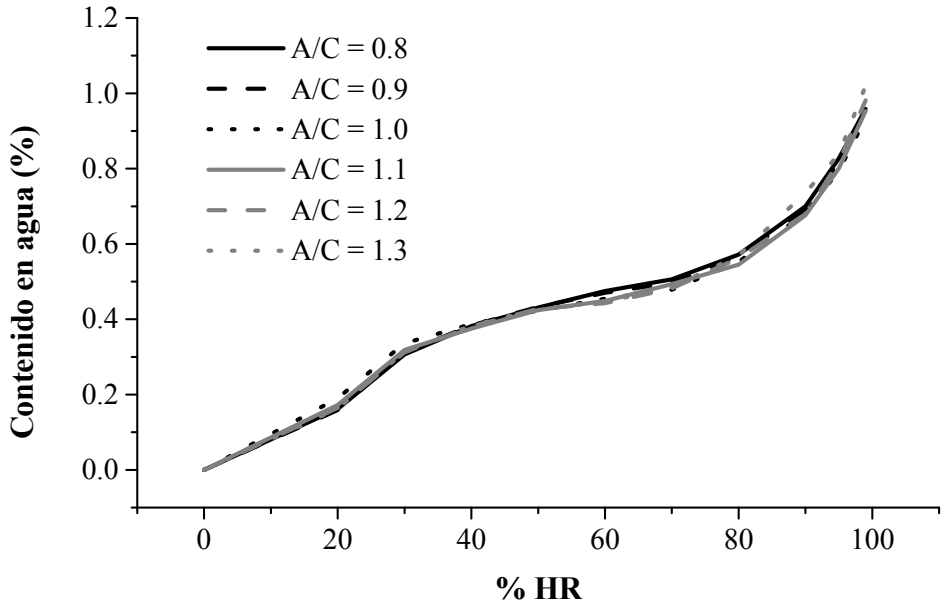

Figura 3. Agua absorbida (% en peso) vs. humedad relativa (%) para las diferentes pastas de cal carbonatadas.
Figure 3. Absorbed water (% by weight) vs. relative humidity (%) for the different carbonated lime pastes.

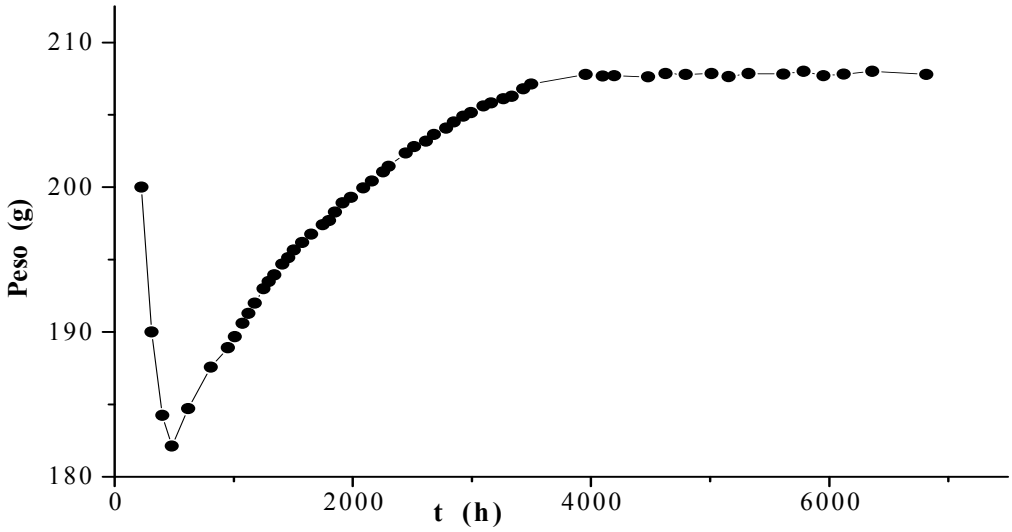

Figura 4. Peso vs. tiempo para las probetas con una relación A/C de 1.1.
Figure 4. Weight vs. time for the specimen with a W/B ratio of 1.1.

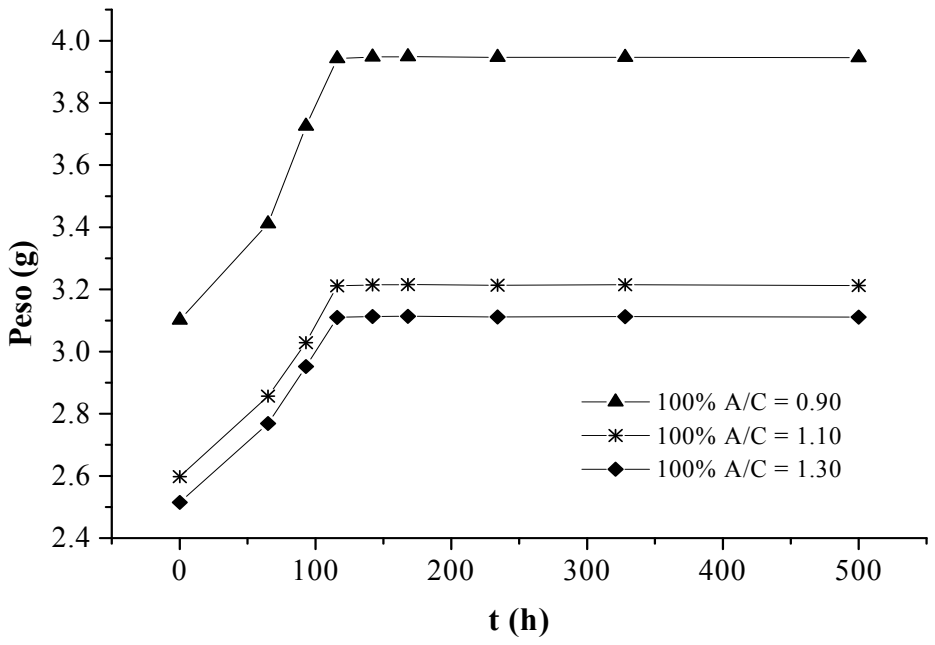

Figura 5. Peso de las diferentes probetas vs. tiempo, durante una carbonatación forzada.
Figure 5. Weight of the different specimens vs. time, with forced carbonation.

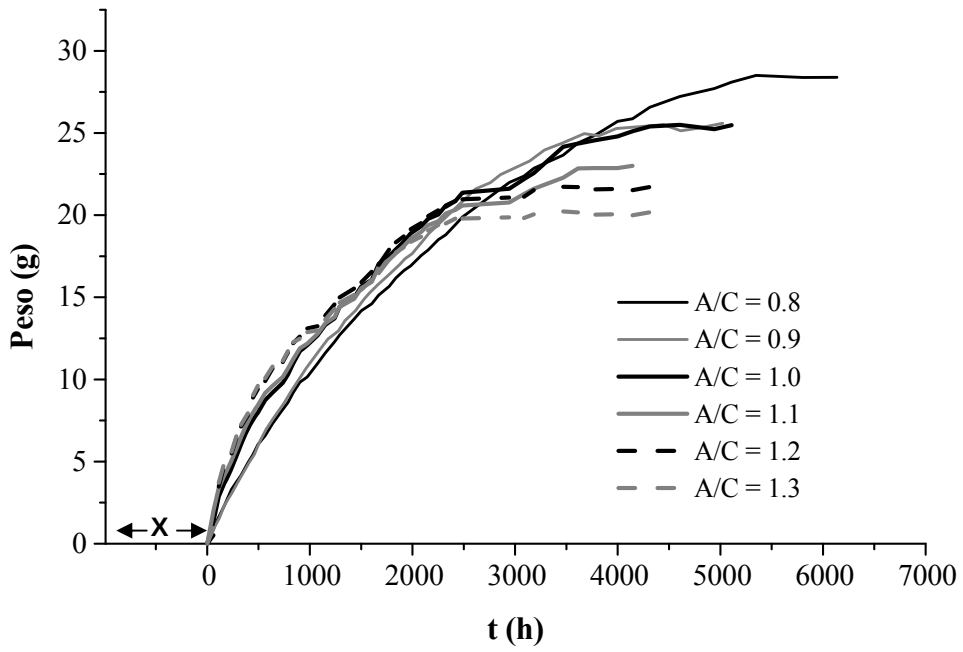

Figura 6. Peso ganado vs. tiempo de carbonatación de las segunda mitad de $Ca(OH)_2$ para las seis pastas de cal. X representa el tiempo de carbonatación de la primera mitad de $Ca(OH)_2$, siendo diferente para cada relación A/C. Las curvas han sido desplazadas para unificar el inicio de la carbonatación de la segunda mitad de $Ca(OH)_2$ a tiempo 0 (seleccionado arbitrariamente).

Figure 6. Weigh gained vs. time in the carbonation of the second half of $Ca(OH)_2$ for the six lime pastes. X represent the carbonation time of the first half of $Ca(OH)_2$, being different for each W/B ratio. The curves have been shifted to standardize at time 0 (arbitrarily selected) the begin of the carbonation of the second half of $Ca(OH)_2$.

Tabla 1. Análisis químico de los principales componentes de la cal comercial en polvo hidratada (Ecobat®)[a,b].

Table 1. Chemical analysis of the main components of the hydrated commercial lime powder (Ecobat®)[a,b].

	P.C.[c] (%)	**SiO_2 (%)**	**CaO (%)**	**MgO (%)**	**R_2O_3[d] (%)**	**SO_3 (%)**	**Na_2O (%)**	**K_2O (%)**
Cal	25.25	1.03	68.53	3.29	0.89	1.37	0.09	0.05
D.E.*	1.20	0.10	1.10	0.42	0.11	0.22	0.02	0.03

[a] Porcentaje referido a la cal seca original.
[b] Para los análisis químicos se siguieron los métodos especificados en el Estándar Europeo EN-196.
[c] Pérdida por calcinación, indica el peso perdido debido a la calcinación a 975-1000ºC.
[d] Porcentaje conjunto de óxidos de Fe y Al.
* Desviación Estándar

[a] Percentages related to original dry lime.
[b] The methods specified by the European Standard EN-196 were followed for the chemical analyses.
[c] Ignition loss, indicates the weight loss due to calcinations at 975-1000ºC
[d] Percentage of Fe and Al oxides together.
* Standard Deviation

Tabla 2. Porosidad total para las diferentes pastas de cal.

Table 2. Total porosity for the different lime pastes.

Relación A/C	**0.8**	**0.9**	**1.0**	**1.1**	**1.2**	**1.3**
P_a (%)	51.8	56.8	56.7	60.1	62.4	62.6
D.E.*	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1

* Desviación Estándar

Tabla 3. Tiempo de saturación y velocidad media del proceso de carbonatación para las pastas de cal.

Table 3. Saturation time and average rate of the carbonation process for the lime pastes.

A/C	Tiempo de Saturación (h)	$Ca(OH)_2$ (g)	Velocidad Media (g/h)
0.8	5980	160	0.0269
0.9	4820	147	0.0305
1.0	4230	145	0.0342
1.1	3760	131	0.0348
1.2	3240	123	0.0380
1.3	3050	114	0.0373

Tabla 4. Parámetros cinéticos para las pastas de cal.

Table 4. Kinetic parameter for the lime pastes.

A/C ratio	**0.8**	**0.9**	**1.0**	**1.1**	**1.2**	**1.3**
A ($g/cm^2 \cdot h^{1/2}$)	0.00344	0.00346	0.00350	0.00360	0.00368	0.00365
k	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
ρ (g/cm^3)	1.15	1.04	1.03	0.97	0.92	0.89
Área de la probeta (cm^2)*	14	14	14	13.5	13.2	12.8
Perímetro de la probeta (cm)*	13.47	13.47	13.47	13.29	13.11	12.93
B_A ($cm \cdot h^{-1/2}$)**	0.0136	0.0150	0.0153	0.0170	0.0182	0.0186
B* ($cm \cdot h^{-1/2}$)**	0.0134	0.0150	0.0160	0.0166	0.0183	0.0186

* Ambos valores se obtuvieron considerando la retracción de las probetas
** Calculados de los valores de A.
*** Calculados de la Ec. 9.