

Estructura porosa y proceso de carbonatación en pastas mixtas de cal con diferente porcentaje de cemento

M. Arandigoyen, J.I. Alvarez *

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

Nº de páginas: 25

Nº de tablas: 5

Nº de figuras: 6

Palabras clave: cinética, microestructura, carbonatación, pastas mixtas

Por favor, enviar toda 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)

Spain

Phone: 34 948 425600

Fax: 34 948 425649

E-mail: jalvarez@unav.es

Estructura porosa y proceso de carbonatación en pastas mixtas de cal con diferente porcentaje de cemento

Resumen

En este trabajo se estudia el proceso de carbonatación en pastas mixtas de cal y cemento (100, 90, 80, 70, 60, 50 y 40% de cal) con el objeto de obtener un mejor conocimiento del proceso de curado en estos materiales. Para ello se ha empleado una cal aérea hidratada en polvo y un cemento Portland del tipo CEM II A/L 32,5. En particular, este estudio investiga estos materiales ya que pueden ser utilizados en la restauración del Patrimonio Cultural. Se ha utilizado la variación de peso como indicador del proceso de carbonatación. Se ha establecido un nuevo parámetro, A, que varía inversamente con el porcentaje de cemento en la pasta, debido al predominio de la difusión de Knudsen como consecuencia de la estructura porosa, que ha sido estudiada por medio de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM). El estudio higroscópico realizado sobre las diversas pastas permite conocer el contenido en agua a una determinada humedad y si ésta se adsorbe sobre la superficie de los poros o condensa en ellos bloqueando la difusión del CO₂. Del estudio del proceso de curado, se puede concluir que ni el proceso de secado ni la hidratación de C₃S retrasan el proceso de carbonatación de la cal de la mezcla.

Palabras clave: cinética, microestructura, carbonatación, pastas mixtas

1. Introducción

Actualmente se desarrolla una importante búsqueda de materiales conglomerantes nuevos y modificados para su empleo en trabajos de restauración del Patrimonio Cultural [1,2]. El propósito de estos materiales es buscar un sustituto adecuado a los morteros de cal que compensen su lento fraguado y su baja resistencia mecánica, aunque tampoco se trata de incorporar un mortero puro de cemento, debido a su ya comprobada mala compatibilidad con los materiales antiguos (mortero y piedra), originando, por ejemplo alteraciones debidas a su elevado contenido en sales solubles [3].

El uso de morteros mixtos, basados en mezclas de cal y cemento, puede disminuir las desventajas de cada tipo de mortero, manteniendo los aspectos favorables de cada uno de ellos (los morteros de cal presentan alta compatibilidad con los materiales antiguos, y tienen bajas cantidades de sales solubles, mientras que los morteros de cemento ofrecen altas resistencias mecánicas y cortos tiempos de fraguado) [1,2].

Un aspecto importante en estos conglomerantes mixtos es conocer el desarrollo de las resistencias mecánicas, tarea que precisará un futuro trabajo. Específicamente, y como se ha comprobado en las distintas referencias [1,2], la carbonatación del hidróxido de calcio es un proceso destacado en el desarrollo de estas resistencias, y su estudio es el que fundamenta el presente trabajo. En una pasta de cal pura el proceso de la carbonatación puede evaluarse siguiendo la variación del peso como consecuencia de la absorción del CO₂ y la desorción de agua (Eq. 1):



A pesar de que la mayoría de los autores estudian el proceso de la carbonatación evaluando el avance del frente de carbonatación [4-6], son innegables los dos problemas asociados a este procedimiento de estudio: i) irregularidad del frente de carbonatación, ii) amplitud de la interfase [5-7]. Por lo tanto, podría resultar interesante disponer de otro parámetro de evaluación más concreto y objetivable. En este trabajo se postula analizar la carbonatación teniendo en cuenta la variación de peso. De esta forma, se

evitan los problemas antes mencionados correspondientes a la evaluación del frente de carbonatación.

Durante el curado de las pastas preparadas con conglomerantes mixtos tienen lugar tres procesos principalmente: i) secado del agua de amasado; ii) carbonatación del hidróxido de calcio; iii) hidratación de los silicatos cálcicos del cemento. Por varias razones, la carbonatación está influenciada fuertemente por la microestructura de los materiales, dado que: i) la difusión del CO_2 es función del tamaño de poro y de la tortuosidad del sistema [4,8,9]; ii) la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es función del área de contacto entre los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el contenido en agua (cuya cantidad también es función de la estructura interna de la pasta [10,11]) [5].

El propósito de esta investigación es el estudio del proceso de carbonatación por registro de la variación del peso, de forma análoga al estudio ya realizado en pastas de cal [12], teniendo en cuenta la modificación de la estructura porosa como consecuencia de los cambios de composición de las pastas. Mientras las pastas de cal tienen un tamaño de poro determinado [13], en las pastas de cemento y en las mixtas con un alto contenido en cemento predomina la estructura de gel [14,15].

Es conocido que la velocidad de secado disminuye cuando el tamaño de poro del material decrece y cuando la tortuosidad se incrementa [16], por eso este artículo también evalúa la influencia del proceso de secado sobre la carbonatación de las pastas mixtas.

Este estudio podría ser aplicado a futuras investigaciones sobre la evolución de la resistencia de morteros mixtos con un mejor conocimiento del proceso de fraguado, porque hay un escaso número de trabajos de investigación que versen sobre este asunto.

2. Experimental

2.1 Preparación de las pastas

42 probetas prismáticas de 40x40x160 mm fueron elaboradas con una combinación de una cal comercial en polvo hidratada (Ecobat[®]) y un cemento Portland (CEM II-A/L 32,5) mezclado con diferentes cantidades de agua de amasado para obtener seis pastas mixtas diferentes (90, 80, 70, 60, 50 y 40% de peso en cal) con una consistencia y trabajabilidad similar.

Como grupo control se incluyen a veces también los resultados de las pastas puras (100%) de cal. Se ha descartado el estudio de pastas con un menor porcentaje de cal por dos razones: i) debido al error asociado en la adquisición de los datos como consecuencia de las pequeñas variaciones de peso, y ii) pastas con altos porcentajes de cemento no ofrecen interés como posibles materiales de reparación de obras del Patrimonio Histórico edificado, a la vista de los problemas asociados al cemento ya antes citados.

La Tabla 1 presenta la caracterización química (de acuerdo a los Estándares Europeos) de la cal y el cemento, y la Tabla 2 las cantidades de material mezclado.

TABLA 1

TABLA 2

Las pastas se mezclaron durante 5 minutos en una mezcladora Proeti ETI 26.0072, incluidas en moldes prismáticos y desmoldadas trascurridos 3 días. Las probetas se curaron en una posición vertical en condiciones ambientales de laboratorio ($HR 60 \pm 10\%$ y $20 \pm 5^\circ C$). El CO_2 contenido en la habitación se estimó aproximadamente igual a la concentración atmosférica estándar ($0.033 \pm 0.001\%$ en volumen). Tres días después, las caras de 40x40 mm fueron cubiertas con cera para que la carbonatación tuviera lugar únicamente por las caras más largas. Las muestras fueron guardadas en estas condiciones durante la evaluación de los cambios de peso. Después de la carbonatación casi completa de las pastas (establecida cuando el peso se mantiene constante, ya que siempre quedará una mínima cantidad de portlandita [17] 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 para eliminar el aire del sistema poroso de las probetas. Después, la cámara se llenó con CO_2 comercial (100% CO_2 a presión atmosférica), hasta que las probetas quedaron totalmente carbonatadas [18] (el peso de las probetas permaneció constante en el tiempo).

2.2 Metodología analítica

2.2.1. Estructura porosa

La estructura porosa fue analizada de dos formas:

2.2.1.1. Porosidad abierta: la porosidad total es expresada como P, en porcentaje, y es determinada de acuerdo a la prueba de saturación en agua [19] con una balanza hidrostática.

2.2.1.2. Distribución de tamaño de poro: calculada usando la porosimetría 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.

2.2.2. 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 105°C y almacenadas en la cámara climática a 20°C y a las diferentes humedades relativas (0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 y 99%).

3. Resultados y discusión

3.1. Estructura porosa

La distribución de tamaño de poro en las pastas mixtas de cal y cemento cambia gradualmente con el incremento del porcentaje de cemento. Esto se debe a la diferencia de morfología entre la cal y el cemento. La cal es un agregado de cristales, cuya distribución de tamaño de poro es función del tamaño de partícula y de la relación A/C (agua/conglomerante) [13]. En las pastas de cemento, después del proceso de hidratación, los silicatos cálcicos hidratados poseen estructura de gel [14], dando lugar a poros irregulares. En consecuencia, las pastas mixtas son una mezcla de sendas morfologías, siendo la resultante función del porcentaje de ambos componentes. La Tabla 3 muestra como la porosidad decrece con el incremento del porcentaje de cemento debido a la menor cantidad de agua de amasado usada en las pastas con alto contenido en cemento para obtener la misma trabajabilidad (Tabla 2).

Las Figuras 1 y 2 muestran, como ejemplo, las distribuciones porosimétricas acumuladas de algunas de las muestras estudiadas y la derivada del volumen de intrusión respecto al diámetro, respectivamente. La distribución de tamaño de poro

también cambia gradualmente con la composición. En pastas con alto porcentaje de cal, la gran mayoría de los poros están concentrados en un estrecho intervalo de diámetros (0.3 - 0.8 μm), mientras que en las pastas con mayor cantidad de cemento, el intervalo de diámetros se incrementa dando lugar a distribuciones de poros más amplias (0.003 - 0.6 μm).

FIGURA 1

FIGURA 2

El volumen de intrusión decrece con el incremento de la cantidad de cemento, en concordancia con los datos de porosidad (Tabla 3). Como muestra la Figura 2, en pastas con un mayor porcentaje de cemento, el diámetro de poro principal se desplaza hacia diámetros de poro menores, con una intensa reducción que es traducida en un pico más ancho y achatado.

TABLA 3

Sabiendo que el recorrido medio libre (λ) para el aire es de 0.066 μm (a 760 mm Hg y 20° C), y teniendo en cuenta los resultados de la distribución de tamaño de poro se pueden diferenciar tres partes en la estructura: i) una primera en la que tiene lugar la difusión de Fick (diámetro de poro $d \geq 10\lambda$, es decir, $d \geq 0.66 \mu\text{m}$); ii) una segunda en la que se dan una mezcla de la difusión de Fick y la de Knudsen ($\lambda \leq d < 10\lambda$, es decir, $0.066 \mu\text{m} \leq d < 0.66 \mu\text{m}$); iii) una tercera parte donde sólo tiene lugar la difusión de Knudsen ($d < \lambda$, es decir, $d < 0.066 \mu\text{m}$). Por tanto, cuando se incrementa el contenido en cemento de las pastas, también se incrementa el número de poros en los cuales se verifica la difusión de Knudsen en detrimento de aquellos en los que se produce la difusión de Fick.

Si tiene lugar la difusión de Knudsen, el proceso de difusión será más complejo, y, por tanto, también lo serán los procesos de secado y carbonatación. Si la difusión de Knudsen adquiere mayor importancia, la microestructura también jugará un papel más importante como factor controlador en estos procesos, principalmente en lo referente a la tortuosidad del sistema (distancia que recorren las moléculas de gas entre el grosor del material). Se debe señalar que la difusión solamente se produce en los poros mayores que aquéllos que son bloqueados por condensación capilar (ecuación de Kelvin (Eq. 2)) [8].

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

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.

3.2. Contenido en agua higroscópica

Las curvas higroscópicas obtenidas pueden ser explicadas fácilmente atendiendo a la microestructura de las pastas y a los cambios producidos como consecuencia de la variación de la composición. El comportamiento higroscópico mostrado en la Figura 3 puede ser dividido para su consideración en dos zonas diferentes: baja y alta humedad relativa. A baja humedad relativa ($HR < 50\%$), para las pastas ricas en cemento, el incremento en agua puede ser debido al aumento de la superficie específica (según muestran los valores de este parámetro recogidos en un trabajo previo [18]) como consecuencia del tipo de morfología del gel, que ofrece mayor superficie específica que los cristales de la cal. A mayores humedades relativas ($HR > 50\%$), el agua condensa en los poros más pequeños (que no están presentes en las pastas de cal). Es en estos poros en los que la ecuación de Kelvin (Eq. 2) puede verificarse. El contenido en agua de las pastas ricas en cemento se incrementa como consecuencia del incremento de la cantidad de poros gel. En las condiciones de trabajo (60% HR y 20°C), los poros menores que 0.002 μm (perteneciente a los poros gel y deducidos a partir de la Eq. 2) están saturados de agua. En estos poros la carbonatación es más lenta porque el CO_2 , tiene que alcanzar la pared del poro pasando por difusión a través del agua condensada.

FIGURA 3

En definitiva el contenido en agua higroscópica a una HR concreta (% en peso) de las pastas mixtas es función de la composición de la pasta, debido principalmente a la variación de la microestructura. El contenido en agua higroscópica se incrementa para las pastas ricas en cemento, aumentándose la diferencia debida a la composición para altas humedades relativas.

3.3. Velocidad del proceso de carbonatación

En la Tabla 4 se recogen para las diferentes pastas mixtas los tiempos de carbonatación total y las velocidades medias del proceso de carbonatación. La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se calcula a partir de la cantidad de cal inicialmente incorporada a la mezcla, añadiendo un 5% sobre la masa inicial de cemento debido a la cantidad formada por la evolución del

gel de CSH, que también producirá portlandita. A la vista de la bibliografía se ha aceptado un error por defecto en esta cantidad, con idea de ponderar las posibles adiciones al cemento (calizas, fundamentalmente) que no generarán portlandita [20]. No obstante, y dada la limitada cantidad de cemento en las mezclas, puede asumirse como preponderante la cal original, por lo que el error cometido no será excesivo.

TABLA 4

Como muestran los resultados, el tiempo de carbonatación total se incrementa bruscamente al aumentar la cantidad de cemento (en especial cuando se supera el 30% de cemento), disminuyendo la velocidad media del proceso. La disminución de la velocidad puede justificarse por la menor porosidad (Tabla 3) y por un desplazamiento de la distribución de tamaño de poros hacia poros de diámetro menor (Figs. 1 y 2), lo que produce una peor difusión que ocasiona un secado y una carbonatación más lentos.

La Figura 4 muestra la evolución del peso de algunas probetas durante una carbonatación forzada en atmósfera de CO₂. Todas las pastas alcanzan pesos constante al mismo tiempo independientemente de la composición del conglomerante, hecho opuesto a la carbonatación natural. Este fenómeno permite excluir a la difusión como factor limitante. En la carbonatación forzada, el proceso es controlado por la reacción, siendo la disolución del Ca(OH)₂ la etapa más lenta. Por esta razón, el tamaño de partícula y el contenido en agua son los parámetros más importantes, porque la disolución del Ca(OH)₂ depende del área de contacto entre el Ca(OH)₂ y el agua. Se puede establecer que el proceso de carbonatación en una atmósfera de CO₂ no depende de la estructura porosa de la pasta, de forma opuesta a la carbonatación natural o carbonatación no forzada (controlada por difusión).

FIGURA 4

La variación de peso debido a la carbonatación del Ca(OH)₂ puede ser descrita por medio de la Eq. 3:

$$W = A\sqrt{t} \quad (\text{Eq. 3})$$

donde, W es el peso ganado por unidad de área (g/cm²), A es un nuevo parámetro (g/cm²·s^{1/2}) y t es el tiempo. Con el objeto de evitar interferencias con los procesos de secado e hidratación del C₃S [15], únicamente se ha considerado la carbonatación de la última mitad del Ca(OH)₂ de las probetas. Aunque la hidratación del C₂S (que tiene

lugar a plazo medio-largo) también pudiera tener su influencia, ésta se ha despreciado por varias razones: i) la menor cantidad de esta fase en el tipo de cemento utilizado [21-23]; ii) la relativamente escasa proporción de cemento en las mezclas estudiadas; y iii) porque los datos registrados han sido recogidos durante largos plazos (superiores a 8 meses) en donde puede asumirse que la mayor parte de C_2S esté ya hidratada [15]. Como muestra la Tabla 5, el parámetro A disminuye con el incremento de cemento en la pasta. Como se ha explicado anteriormente, la carbonatación se produce de una forma más lenta en las pastas ricas en cemento debido a una peor difusión del gas como consecuencia de su estructura porosa. Se ha visto, como muestra la Figura 5, que el parámetro A es inversamente proporcional al porcentaje de cemento en la pasta ($R^2 = 0.9974$, $p < 0.0001$).

TABLA 5

FIGURA 5

Se acepta que, la Ecuación 4, derivada de la difusión de Fick, describe el movimiento del frente de carbonatación [8]:

$$x = B\sqrt{t} \quad (\text{Eq. 4})$$

donde, x es la profundidad de carbonatación (cm), B es una constante ($\text{cm}/\text{s}^{1/2}$) 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 [5]. 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 5). 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 algunos trabajos, se ha documentado el uso de otros exponentes diferentes a $t^{0.5}$, para obtener un mejor ajuste [24]. La desviación de $t^{0.5}$ es debida a la complejidad de la microestructura y a que la difusión de Fick empieza a predominar en las pastas con un alto porcentaje en cemento. El parámetro B disminuye con el incremento del porcentaje de cemento en la pasta. También se ha establecido que el parámetro B es inversamente proporcional al porcentaje de cemento en la pasta ($R^2 = 0.9981$, $p < 0.0001$) (Fig. 6).

FIGURA 6

Para pastas mixtas de cemento y cal ambos parámetros A y B, pueden relacionarse a través de la Ecuación 5:

$$B_A = \frac{A}{\kappa \cdot \rho} \quad (\text{Eq. 5})$$

donde, κ [g (ganados debido a la carbonatación) / g (material)] y ρ (g/cm^3) son las constantes del material, ρ es definido como la compactación del material (o como la densidad). En el caso de las pastas mixtas, se debe tener en cuenta que la constante κ cambia de unas pastas a otras debido al cambio en la composición del conglomerante. Por tanto, para cada pasta se puede definir una constante κ , que es función de su composición y una constante ρ , que es función de la densidad (y por tanto de su porosidad).

El parámetro B_A se obtiene de la Eq. 5, a partir de los valores de A. En la Tabla 5, se puede ver que ambos parámetros B y B_A obtenidos a partir de datos diferentes, tienen el mismo valor: B se ha calculado a partir de la Eq. 4, incluyendo todos los procesos del curado (secado, carbonatación e hidratación del C_3S), mientras que B_A se ha calculado únicamente a partir de la carbonatación de la última mitad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La similitud entre los valores de B y de B_A permite establecer que en las pastas mixtas de cal y cemento con bajas cantidades de este último, el proceso de secado y el de hidratación del C_3S no retrasan el proceso de carbonatación de la cal de la mezcla. Este hecho puede ser explicado porque la carbonatación, al igual que el proceso de secado, tiene lugar desde la parte externa de la probeta hacia el interior. Pero además, el proceso de secado es más rápido que la carbonatación, por lo que el área que se va a carbonatar ya ha perdido el exceso de agua en el momento de su carbonatación, por tanto no hay interferencia entre ambos procesos. Con respecto a la hidratación del C_3S , este proceso empieza en un corto período de tiempo, tratándose de un proceso rápido que, además, si

la pasta está adecuadamente mezclada con agua tiene lugar de forma simultánea en toda la pasta al mismo tiempo, por lo que tampoco debería interferir con la carbonatación de la cal de la mezcla.

4. Conclusiones

- 1- En las pastas mixtas con bajas cantidades de cemento, la condensación capilar se incrementa con el porcentaje de cemento en la pasta, debido al incremento del número de poros que cumplen la ecuación de Kelvin a las distintas humedades relativas, por lo que el contenido en agua se incrementa al aumentar el contenido de cemento en las pastas.

- 2- Para cada pasta mixta, se ha establecido que el valor del parámetro A varía de forma inversamente proporcional con el porcentaje de cemento en la pasta, debido a una peor difusión (la difusión de Knudsen toma mayor protagonismo) como consecuencia de la estructura porosa: pastas menos porosas y poros más pequeños. El parámetro B también varía de forma inversamente proporcional con el porcentaje de cemento en la pasta.

- 3- Cuando el porcentaje de cemento se incrementa dando lugar a una microestructura más compleja, a pesar de la lenta velocidad del proceso de secado, este proceso, no retrasa el proceso de carbonatación, obteniéndose los mismos valores para B y B_A . La hidratación del C_3S que tiene lugar durante los primeros días del proceso de curado tampoco retrasa el proceso de carbonatación.

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), Project MAT 2000-1347.

Referencias

- [1] J. Lanás, J.L. Pérez Bernal, M.A. Bello, J.I. Alvarez, *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars*, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 2191-2201.
- [2] J. Lanás, J.I. Alvarez, *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behaviour*, Cem. Concr. Res., 33 (2003) 1867-1876.
- [3] P. Degryse, J. Elsen, M. Waelkens, *Study of ancient mortars from Salassos (Turkey) in view of their conservation*, Cem Concr. Res. 32 (2002) 1457-1563.
- [4] Y.F. Houst, F.H. Wittmann, *Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ through hydrated cement paste*, Cem. Conc. Res., 24 (1994) 1165-1176.
- [5] C. Rodríguez-Navarro, O. Cazalla, *Liesegang pattern development in carbonation traditional lime mortars*, Proc. R. Soc. Lond., 458 (2002) 2261-2273.
- [6] A. Steffens, D. Dinkler, H. Ahrens, *Modelling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures*, Cem. Concr. Res., 32 (2002) 935-941.
- [7] 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.
- [8] K. Van Balen, D. Van Gemert, *Modelling lime mortar carbonation*, Mater. Struct., 27 (1994) 393-398.
- [9] G. Cultrone, E. Sebastián, M. Ortega, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes*, Cem. Concr. Res. (2005). (available on line, sciencedirect.com)
- [10] 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.
- [11] M. B. Weimann, V. C. Li, *Hydral behaviour of engineered cementitious composites (ECC)*, Restoration of Building and Monuments., 9 (5) (2003) 513-534.
- [12] M. Arandigoyen, J.I. Alvarez, *Proceso de Carbonatación en pastas de cal con distinta relación Agua/Conglomerante*, Mater. Construcc. (2005) aceptado para publicación.
- [13] 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.

- [14] G.W. Scherer, *Structure and properties of gels*, Cem. Concr. Res., 29 (1999) 1149-1157.
- [15] F.M. Lea, *The chemistry of cement and concrete*, Glasgow, Edward Arnold, (1970).
- [16] A. Martín, *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico*, Madrid, Ed. Fundación Ramón Areces, (1990)
- [17] 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
- [18] M. Arandigoyen, B. Bicer-Simsir, J.I. Alvarez, D.A. Lange, *Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes* Appl. Surf. Sci., (2005). (disponible en la web, Scencedirect.com)
- [19] RILEM, Mater. Struct., 13 (1980) 175-253.
- [20] J. Zelic, D. Rusic, D. Veza, R. Krstulovic, *The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration*, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1655-1622.
- [21] A. Emanuelson, S. Hansen, E. Viggh, *A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers*, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 1613-1621.
- [22] A.G. de la Torre, E. R. Losilla, A. Cabeza, M.A.G. Aranda, *High-resolution synchrotron powder diffraction analysis of ordinary Portland cements: Phase coexistence of alite*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 238 (2005) 87-91.
- [23] P. Stutzman, *Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure*, Cem Concr Res 26 (2004) 957-966.
- [24] L. Basheer, J. Kropp, D.J. Cleland, *Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review*, Const. Build. Mat., 15 (2001) 93-103.

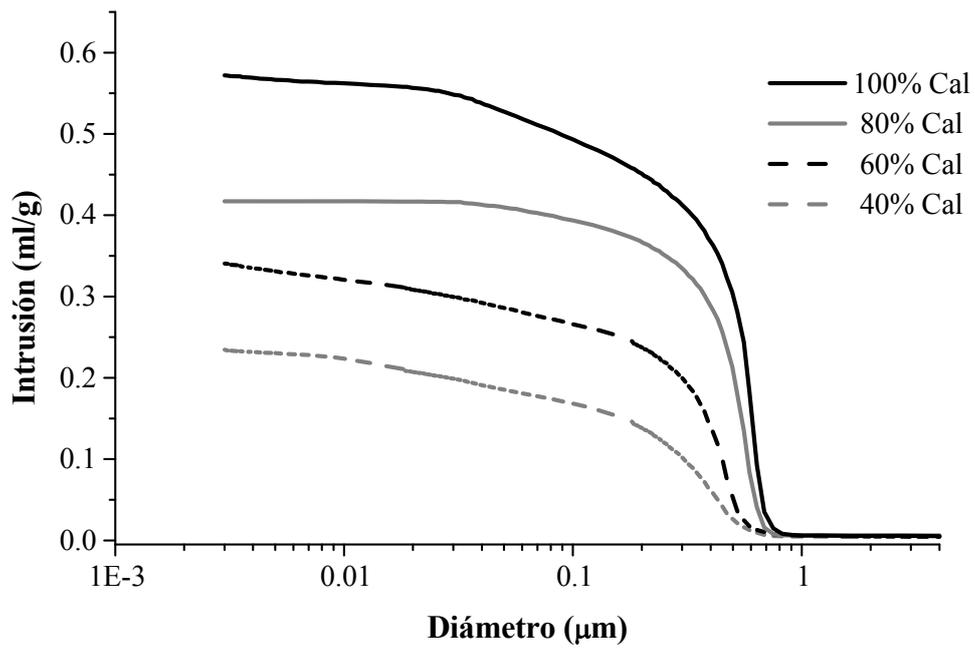


Figura 1. Distribución acumulada de tamaño de poro de cuatro de las pastas mixtas.
Figure 1. Cumulative pore size distribution of four of the blended pastes.

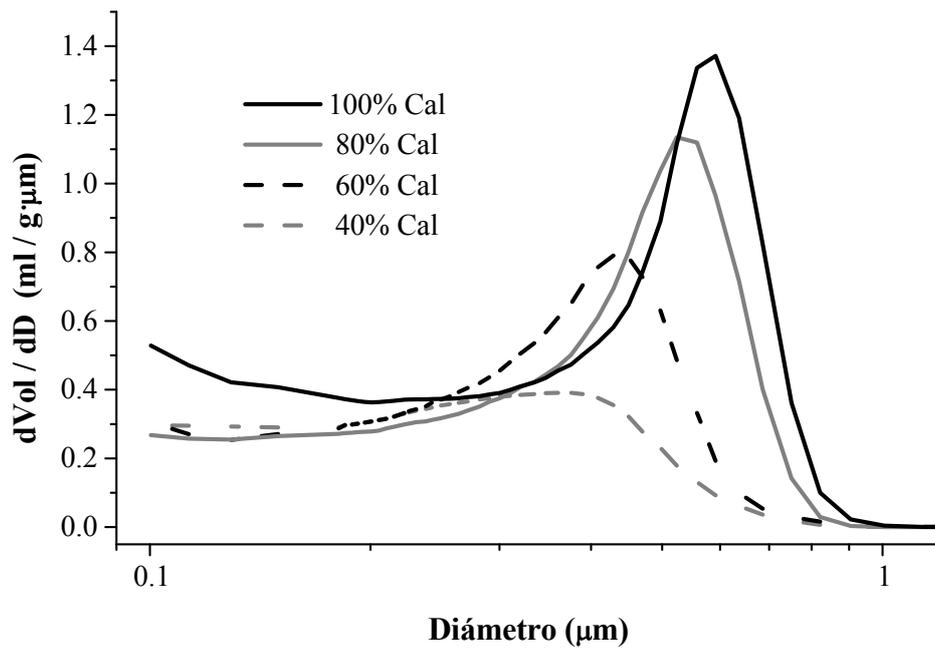


Figura 2. Derivada de la distribución de tamaño de poro de cuatro de las pastas mixtas.
Figure 2. Derivative pore size distribution of four of the blended pastes.

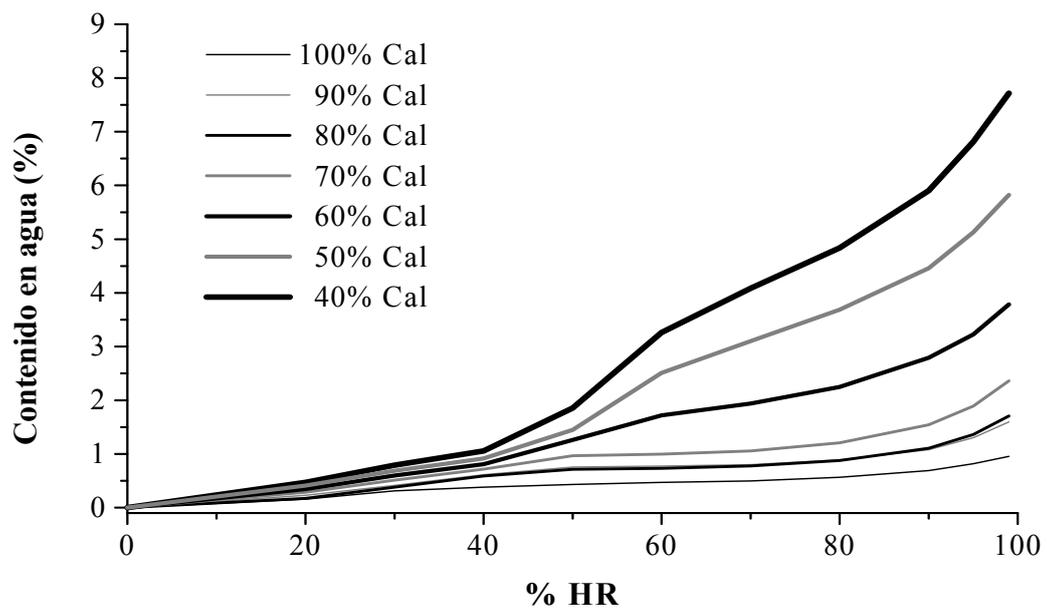


Figura 3. Curvas higroscópicas de las diferentes pastas mixtas.
Figure 3. Hygroscopic curves vs. %RH for the blended pastes.

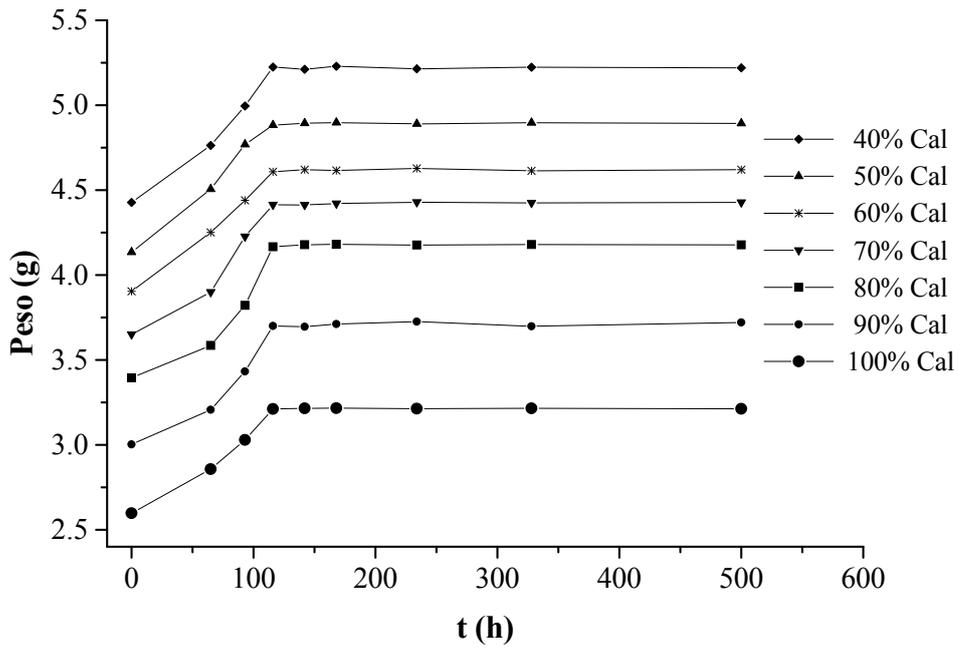


Figura 4. Carbonatación forzada: representación del peso de las probetas vs. tiempo, en una atmósfera 100% CO₂.

Figure 4. Weight of the specimens vs. time, with forced carbonation in a 100% CO₂ atmosphere

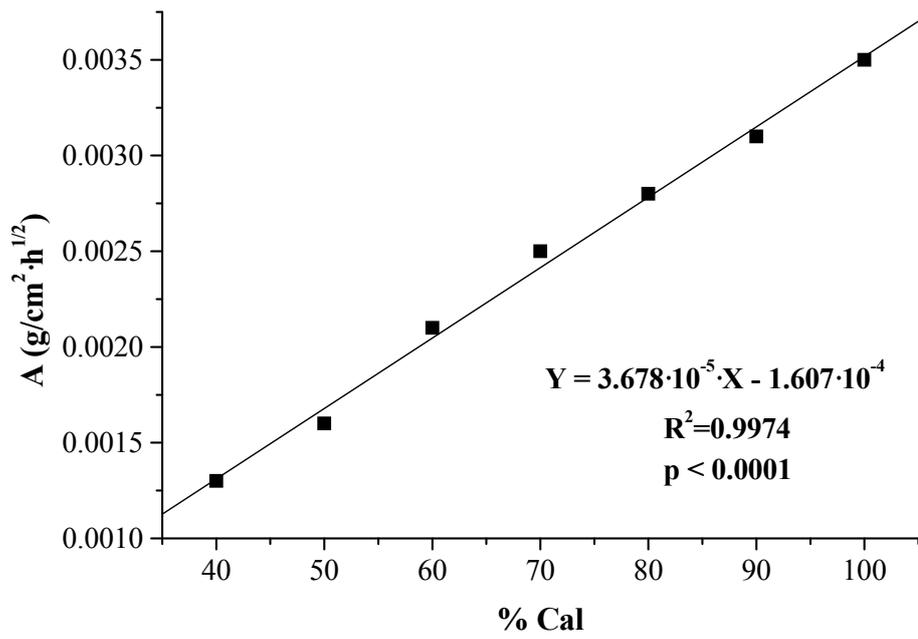


Figura 5. Parámetro A vs. porcentaje de cal en la pasta.
Figure 5. Parameter A vs. the percentage of lime in the paste.

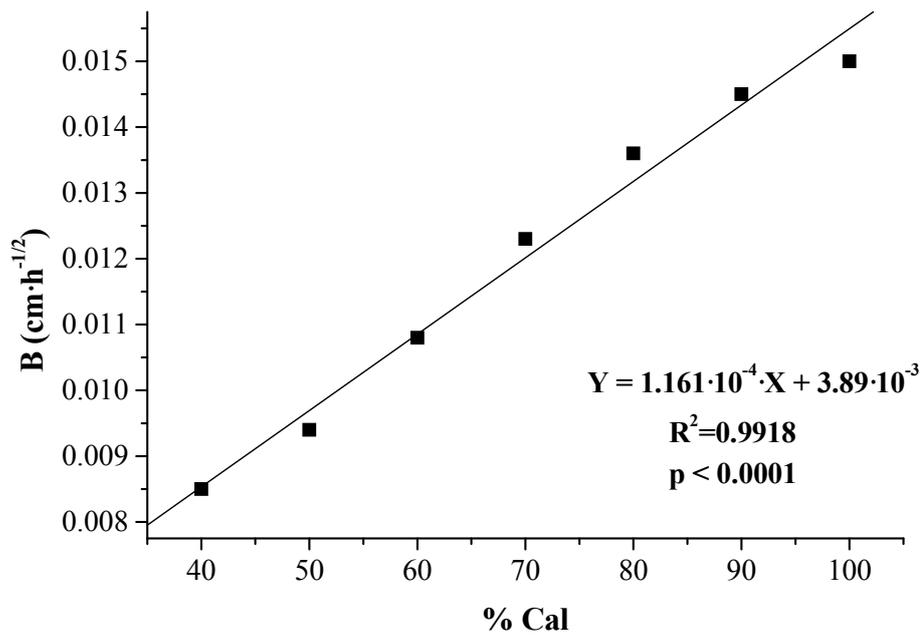


Figura 6. Parámetro B vs. porcentaje de cal en la pasta.
Figure 6. Parameter B vs. the percentage of lime in the paste.

Tabla 1. Análisis químico de los principales componentes de la cal comercial en polvo hidratada (Ecobat®)^{a,b} y del cemento Portland CEM II-A/L 32.5.

Table 1. Chemical analysis of the main components of the hydrated commercial lime powder (Ecobat®)^{a,b}, and the Portland cement CEM II-A/L 32.5.

	P.C.^c (%)	SiO₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	R₂O₃^d (%)	SO₃ (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)
Cal	25.25	1.03	68.53	3.29	0.89	1.37	0.09	0.05
Cemento	6.94	16.23	58.28	4.65	9.99	2.35	0.38	0.35

^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 975-1000°C.

^d Porcentaje conjunto de óxidos de Fe y Al.

^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 975-1000°C

^d Percentage of Fe and Al oxides together.

Tabla 2. Cantidades de material mezcladas para elaborar las pastas.

Table 2. Amount of materials blended to elaborate the pastes.

	90%	80%	70%	60%	50%	40%
Cemento (g)	130	280	450	640	900	1200
Cal (g)	1170	1120	1050	960	900	800
Agua(g)	1087	1002	984	944	972	973
A/C*	0.84	0.72	0.66	0.59	0.54	0.49

* Relación agua/conglomerante

Tabla 3. Porosidad total de las diferentes pastas mixtas.
Table 3. Total porosity for the different blended pastes.

Cal	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%
P_a (%)	56.0	54.3	52.1	50.0	47.5	45.1	41.3
D.E.*	0.35	0.17	0.28	0.41	0.32	0.25	0.21

* Desviación Estándar

Tabla 4. Tiempo de carbonatación total y velocidad de carbonatación media de las diferentes pastas mixtas.

Table 4. Saturation time and average rate of carbonation for the different blended pastes.

% Cal	Tiempo de carbonatación total (h)	Ca(OH)₂ (g)	Velocidad media de carbonatación (g/h)
100	4820	147	0.0305
90	5500	137	0.0252
80	6500	140	0.0220
70	8000	133	0.0172
60	10500	125	0.0125
50	14000	112	0.0087
40	17000	96	0.0063

Tabla 5. Parámetros A, B y B_A para las diferentes pastas mixtas.
Table 5. A, B and B_A parameters for the blended pastes.

Cal	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%
A (g/cm²·h^{1/2})	0.00346	0.00307	0.00282	0.00253	0.00206	0.00159	0.00131
k	0.22	0.20	0.18	0.16	0.14	0.12	0.10
ρ (g/cm³)	1.04	1.08	1.19	1.27	1.37	1.46	1.54
Área de la probeta (cm²)*	14.44	14.63	15.01	15.21	15.37	15.45	15.6
Perímetro de la probeta (cm)*	13.47	13.56	13.73	13.82	13.89	13.93	14.00
B_A** (cm·h^{-1/2})	0.0150	0.0142	0.0131	0.0125	0.0107	0.0091	0.0086
B (cm·h^{-1/2})	0.0150	0.0145	0.0136	0.0123	0.0108	0.0094	0.0085

* Ambos valores se obtuvieron considerando la retracción de las probetas

** Calculados de los valores de A.