



Universidad
de Navarra



VI Jornadas



FICAL

Fórum Ibérico de la Cal

Pamplona | 28-30 | Mayo | 2018

Tradición, versatilidad e innovación en la cal: un material de excelencia

VI Jornadas FICAL

Pamplona, 28-30 de mayo de 2018

Libro de Actas



Universidad
de Navarra



Tradición, versatilidad e innovación en la cal: un material de excelencia

VI Jornadas FICAL

Fórum Ibérico de la Cal

Libro de Actas

Livro de Atas

Editores:

José Ignacio Álvarez Galindo

José María Fernández Álvarez

Íñigo Navarro Blasco

Adrián Durán Benito

Rafael Sirera Bejarano

VI Jornadas FICAL – Fórum Ibérico de la Cal

Pamplona, 28-30 de mayo de 2018

La Organización de estas Jornadas se enmarca dentro de las actividades del Proyecto “Optimización de nuevos morteros de restauración de cal mediante combinaciones de aditivos y adiciones minerales puzolánicas” financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) con la signatura MAT2015-70728-P, y han contado con el patrocinio de Grupo Puma, Heidelberg Cement, Saint-Astier, Lhoist, Ancade, Gordillos y Unicmall.

Grupo de investigación MIMED

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

<https://www.unav.edu/en/web/heritage-materials-environment/home>

mimed@unav.edu



© Servicio de Publicaciones

Universidad de Navarra

www.unav.edu

ISBN: 978-84-8081-604-5

URL: <http://hdl.handle.net/10171/52333>

Cubierta: Castillo de Marcilla, Navarra, restaurado por Institución Príncipe de Viana, que ha cedido la foto ©.

ÍNDICE

Presentación.....	1
La cal en arquitectura.....	5
Cal y arquitectura tradicional gallega.....	7
La cal en el patio tradicional canario.....	19
Revestimientos com base em cal em monumentos de interesse histórico e patrimonial: Exemplos do repositório DB-HERITAGE.....	27
La cal como elemento bioclimático en la arquitectura tradicional canaria.....	39
Aplicaciones diversas de la cal.....	51
Cales aéreas especiales para morteros: el ejemplo de morteros de relleno para túneles.....	53
Propiedades de la cal en pasta obtenida a partir del tratamiento de fosfoyesos de la industria de fertilizantes.....	64
Hormigones de cal: nuevos “viejos” materiales.....	76
Aplicaciones de la cal en la ingeniería civil.....	87
Características de los morteros de cal.....	97
Comportamiento de fábricas de piedra tomada con mortero de cal.....	99
A avaliação do comportamento hídrico de argamassas com base em cal: O efeito dos agregados na capacidade de proteção.....	106
Incidencia de los valores de consistencia de los morteros de cal de elaboración artesanal en su comportamiento en estado endurecido.....	118
Análise experimental do fluxo de humidade em argamassas de cal aérea.....	129
Características de materiales con base cal.....	141
Estudo de revestimentos à base de cal: uma abordagem integrada.....	143
Caracterización de los morteros históricos del puente de Trillo (Guadalajara) ...	166
Estuques Maneiristas de uma Igreja de Lisboa: Caracterização Material e Técnica.....	177
Metodología simplificada de identificación mediante MOP de las cales hidráulicas y los cementos naturales.....	188

Desafios atuais na análise e na replicabilidade de argamassas históricas à base de cal aérea	200
Cal en restauración / Nanocales y aditivos	213
Aditivos de origen natural: su influencia en la reactividad y propiedades de morteros de cal aérea e hidráulica	215
Estudio del comportamiento en estado endurecido de morteros de cal aérea con metacaolín y superplastificantes	228
Protocolos de intervención en la restauración del Edificio catalogado del Puerto de Barcelona	241
Morteros de relleno con base cal con adición puzolánica y diversos aditivos.....	251
Efecto del disolvente en la síntesis de nanocal	263
Cal como sustrato para incorporación de agentes fotocatalíticos	268
Hornos de cal.....	281
Tres hornos de cal en la isla de Gran Canaria. Tipologías y funcionamiento	283

Cal como sustrato para incorporación de agentes fotocatalíticos

María Pérez-Nicolás, Íñigo Navarro-Blasco, José M. Fernández, José I. Álvarez

Grupo de investigación MIMED (Heritage, materials and environment), Departamento de Química, Universidad de Navarra, mimed@unav.es

Resumen

Diferentes morteros de cal fueron modificados por la incorporación en masa de aditivos fotocatalíticos nanoestructurados (TiO_2 o TiO_2 dopado con hierro (Fe-TiO_2) o vanadio (V-TiO_2)). Las propiedades plásticas y endurecidas de estos morteros han sido evaluadas para estudiar la influencia de estos nanoaditivos. Los retrasos en la demanda de agua observados en las pastas de cal se atribuyeron al impedimento de la difusión de CO_2 dentro de la pasta. El TiO_2 y el TiO_2 dopado no mostraron reactividad puzolánica alguna. El examen por microscopía electrónica de barrido de los morteros de cal mostró que las fases predominantes en la microestructura eran placas hexagonales de portlandita y las aglomeraciones gruesas escalenoédricas de calcita. Se encontró que el Fe-TiO_2 se distribuía homogéneamente, mientras que el análisis EDS demostró la tendencia al aglomeramiento del V-TiO_2 . La capacidad de absorción de agua no se vio afectada por la incorporación de nanoaditivos, lo cual es una característica favorable para la aplicación de estos morteros.

Palabras clave: Cal aérea; Porosimetría de intrusión de mercurio; Dopado de TiO_2 ; Microscopía electrónica de barrido; Resistencia a compresión.

Introducción

A los materiales cementicios se les pueden agregar aditivos fotocatalíticos con el fin de mejorar su actividad y ampliar su campo de aplicación a nuevas áreas. La eficacia de estos cementos fotocatalíticos ha sido probada en diferentes trabajos previos, que muestran la actividad de descontaminación de la atmósfera y las propiedades de autolimpieza [Wang et al., 2012]. La titania, TiO_2 , aparece como el compuesto activo más ampliamente utilizado en estos materiales a base de cemento [Sugrañez et al., 2013]. Bajo irradiación UV, la titania ha demostrado una eficacia fotocatalítica extraordinariamente buena. Sin embargo, para ampliar la sensibilidad de la titania a la luz visible, se está explorando el uso de aditivos dopados [Janus et al., 2015]. Estos aditivos muestran la capacidad de absorber fotones de luz visible, lo que permite la aplicación de materiales fotocatalíticos en áreas con baja, si alguna, incidencia de fotones UV. El dopaje con metales de transición (Fe, Cr, V...) es una de las alternativas más estudiadas [Pelaez et al., 2012].

Además del cemento Portland (PC), se pueden utilizar otras matrices para inmovilizar los aditivos fotocatalíticos. Por ejemplo, la cal aérea, como material aglutinante de los morteros de cal, también podría ser un sistema adecuado para fijar los fotocatalizadores. La literatura muestra una falta en cuanto al conocimiento sobre la presencia de fotocatalizadores en esta matriz conglomerante. El uso de diferentes aglutinantes permitiría aplicar materiales fotocatalíticos en muchos lugares diferentes y aprovechar los diferentes efectos sinérgicos

positivos que podrían surgir como consecuencia de la estructura química específica, mineralógica y porosa de este aglutinante [Sugrañez et al., 2013; Wang et al., 2012; Karatisios et al., 2010].

El efecto de la incorporación de los aditivos fotocatalíticos nanoestructurados en la cal aérea como aglutinante debe ser cuidadosamente evaluado. Los cambios en las propiedades del estado plástico de los morteros pueden tener una gran influencia en la viabilidad de la incorporación del fotocatalizador como modificaciones, por ejemplo, en los tiempos de hidratación. La literatura ha demostrado que la incorporación de aditivos nanoestructurados dentro de morteros de cal modifica los requerimientos de agua de mezcla, con un impacto final sobre las propiedades mecánicas [Nochaiya et al., 2015; Quercia et al., 2012]. Este documento se centra en el efecto de la incorporación de tres aditivos fotocatalíticos diferentes como nanopartículas en morteros de cal: TiO_2 solo y dos dopados de TiO_2 con metales de transición, Fe-TiO_2 y V-TiO_2 . Se supervisarán los cambios ejercidos por estos materiales nanoestructurados sobre las propiedades en fresco y endurecido de los morteros, incluyendo un examen detallado de la microestructura por mediciones de distribución del tamaño de poro y microscopía electrónica de barrido (SEM), a fin de evaluar las posibilidades de su aplicación real.

Sección Experimental

Materiales

La cal empleada, cuya composición mineralógica se detalle en la Tabla 1, es de la clase CL 90-S conforme al estándar europeo [Alvarez et al., 2013] y fue suministrada por CALINSA. El árido usado fue una arena calcítica de clase AF-T-0/1-C suministrado por Caleras de Liskar (Grupo CTG). Los materiales fotocatalíticos empleados fueron: TiO_2 (Aeroxide P25, Evonik), Fe-TiO_2 y V-TiO_2 (sintetizados por pirolisis de pulverización de llama [Duran et al., 2014], y suministrados por Centro Tecnológico L'Urederra, España). De acuerdo con las especificaciones del suministrador, El Fe-TiO_2 se obtuvo a partir de una disolución precursora de iones Fe^{3+} , mientras que el V-TiO_2 fue obtenido a partir de una mezcla $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

Tabla 1. Composiciones química y mineralógica de la cal aérea.

Fases Mineralógicas		Composición química					
Mayoritarias	Minoritarias	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	SO_3 (%)	Na_2O $+\text{K}_2\text{O}$ (%)
Ca(OH)_2 (CH)	CaCO_3 (C)	0,4	68,5	0,5	1,03	1,4	0,14

Métodos

Caracterización de los aditivos fotocatalíticos

El área superficial específica de cada uno de los aditivos fotocatalíticos fue medida para muestras de 0,2 g por el método BET (equipo ASAP 2020 de Micromeritics) estudiando la

adsorción de N₂ a 77K y los valores encontrados se presentan en la Tabla 2. Las composiciones química y mineralógica fueron estudiadas por difracción y fluorescencia de rayos X. Las únicas fases cristalinas presentes en todas las muestras fueron anatasa y rutilo (Tabla 2). El tamaño de partícula fue calculado con la ecuación de Scherrer a partir de los difractogramas de rayos X [Lee et al., 2010]. La microestructura de los materiales nanoestructurados fue estudiada mediante un microscopio de transmisión electrónica con filtro de energía (EFTEM, Libra 120 Zeiss GmbH). Las imágenes fueron procesadas con el software iTEM 5.1 (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH).

La composición química de la superficie de los polvos fue investigada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El equipo utilizado fue un ESCALAB 200-X con Sistema de datos ECLIPSE (VG Scientific) y excitación MgK-alfa. La caracterización mostró que el aditivo con vanadio se trata de una heteroestructura entre TiO₂ y VO_x (con centros vanadilo), mientras que en el caso de dopado con hierro, se encontró que hay una sustitución de iones Ti⁴⁺ en la red TiO₂ por iones Fe³⁺. Se ha prestado una especial atención a la hidrofiliidad de los nano-aditivos mediante la deconvolución de la región de O.

La distribución del tamaño de partícula de las suspensiones al 1% de los aditivos se determinó en un Malvern Nanozeta Sizer.

Tabla 2. Características de los aditivos fotocatalíticos.

Compuesto Fotocatalítico	Anatasa (%)	Rutilo (%)	Densidad (g cm ⁻³)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Tamaño de partícula (nm)
TiO ₂ *	78,8	21,2	4,3	50	21
Fe- TiO ₂	69,1	30,9	3,9	101	16
V- TiO ₂	77,5	22,5	3,4	113	15

* El valor de densidad fue proporcionado por el fabricante.

Preparación de los morteros de cal aérea

Las muestras se prepararon con una relación 1:3 en peso cal:árido (con una relación cal:agua ajustada para cada mezcla con objeto de garantizar una adecuada trabajabilidad). Se adicionaron y estudiaron tres porcentajes diferentes de cada fotocatalizador (TiO₂, Fe-TiO₂ y V-TiO₂): 0,5, 1 y 2,5% con respecto al peso de la cal.

Las materias primas, cal, árido y aditivos, se mezclaron durante 10 minutos a baja velocidad en una mezcladora de sólidos. Posteriormente se agregó agua y se realizó la mezcla durante 90 s a baja velocidad. A continuación se realizaron los ensayos de las propiedades del estado fresco. Por último, los morteros se insertaron en moldes cilíndricos de 36x40 mm, desmoldándose después de 7 días. Los morteros se curaron a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Las muestras en estado endurecido también se caracterizaron después de los diferentes períodos de curado, como se describe a continuación. Considerando el porcentaje relativamente

bajo de los aditivos adicionados, el color final de los morteros de cal preparados no sufrió ningún cambio después de la incorporación de dichos aditivos.

Caracterización de los morteros aditivados con diferentes fotocatalizadores

En el estado fresco, la consistencia se evaluó mediante el ensayo de la mesa de sacudidas siguiendo la norma UNE-EN 1015-3 [EN, 2000]. El estudio de los cambios en el proceso de hidratación, se realizó mediante calorimetría isotérmica (equipo TAM Air). Para ello, se mezclaron aproximadamente 3 g de cal y el aditivo fotocatalítico en el porcentaje requerido. Posteriormente, se incorporó agua en una relación agua/cal adecuada y se procedió a su homogeneización. Los datos de calorimetría isotérmica se recogieron durante 24 horas, llevándose el experimento a 25°C. Asimismo, se empleó la aguja Vicat, de acuerdo con un procedimiento estandarizado UNE-EN 1015-9 [Navarro-Blasco et al., 2013] para estudiar el tiempo de fraguado (periodo de trabajabilidad).

En las muestras endurecidas, la resistencia a la compresión se determinó a diferentes tiempos de curado: 28, 91, 182 y 365 días, mediante una velocidad de rotura de 50 N s⁻¹. La distribución de tamaño de poro se obtuvo por porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) (Micromeritics-AutoPoreIV-9500, presión de 0,0015 a 207 MPa). Como caracterización complementaria se realizaron los ensayos de XRD (Bruker D8 CuK_{α1}, desde 2° hasta 80° 2θ; incremento de 0,02° por paso s⁻¹) y análisis termogravimétrico TG-DTA (TG-sDTA Mettler Toledo 851e; los crisoles utilizados fueron de alúmina, y el calentamiento se realizó desde 25° hasta 1100°C, bajo atmósfera estática de aire con una purga de N₂ a un flujo de 20 mL min⁻¹). La microscopía electrónica de barrido combinada con el microanálisis de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS, FEI Instrument, Quanta 3D FEG, con INCA IE 350 Penta FET X-3 EDS, Oxford Instruments) se empleó para el examen microestructural y el mapeo elemental de los morteros de cal aérea modificados con los aditivos nanoestructurados. Por último, la capacidad de absorción de agua de los morteros se analizó sumergiendo las muestras en agua destilada. El peso obtenido se evaluó en los tiempos: 0 (antes de inmersión), 1 y 2 horas. La capacidad de absorción de agua se calculó por la diferencia de peso expresada en porcentaje.

Resultados y discusión

Influencia sobre la demanda de agua

La incorporación de fotocatalizadores en los morteros de cal aérea tuvo una repercusión directa sobre la demanda de agua necesaria para asegurar una trabajabilidad similar en las pastas frescas. Las mezclas de cal viva dopadas con titania y aditivos de hierro presentaron, en general, un ligero aumento en la demanda de agua de la mezcla, como puede observarse a partir de los resultados recogidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Demanda de agua de los morteros de cal aérea (%).

Sample	Control		TiO ₂		Fe-TiO ₂			V-TiO ₂		
	0 %	0,5 %	1,0 %	2,5 %	0,5 %	1,0 %	2,5 %	0,5 %	1,0 %	2,5 %
Air lime	20,0	21,0	21,5	22,0	21,0	21,0	21,5	22,0	22,0	24,0

Este hecho puede atribuirse al aumento en la adsorción de agua como consecuencia del pequeño tamaño de partícula de estos aditivos nanoestructurados (ver las observaciones TEM de los aditivos en la Fig. 1). La baja dosis empleada ocasionó pequeñas modificaciones debido también al efecto de relleno (*filler effect*): las nanopartículas pueden distribuirse entre los amplios espacios originados en las pastas, reduciendo el agua de relleno, con un subsecuente papel lubricante que podría contrarrestar – parcialmente – la falta de disponibilidad del agua adsorbida [EN, 2011].

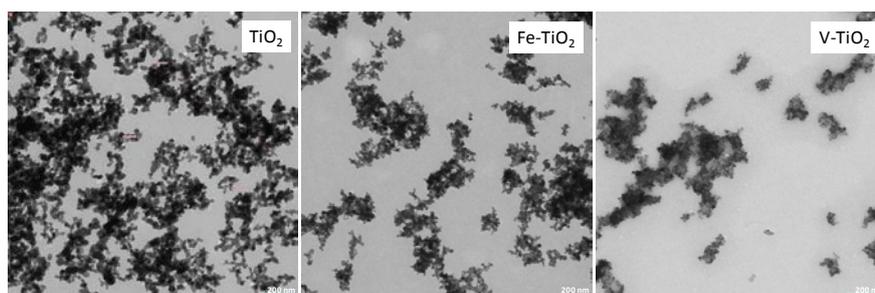


Figura 1. Imágenes de microscopía TEM de los aditivos nanoestructurados (x 16000).

La presencia del aditivo V-TiO₂ ocasionó un aumento en el requerimiento de agua de amasado y, como consecuencia, una mayor demanda de agua. Este hecho, para el aditivo V-TiO₂, puede atribuirse -considerando su mayor área superficial específica-, debido a su menor tamaño de partícula (Tabla 2). La interacción entre estas finas partículas condujo a la formación de fuertes fuerzas de Van der Waals, reduciendo así la fluidez de la pasta fresca [EN, 2011].

Las evaluaciones de la distribución del tamaño de partícula de los aditivos nanoestructurados llevada a cabo en un medio sintético de solución de poro que simula el medio del conglomerante (pH 12,5 y 1% de CaCl₂), confirmaron la hipótesis inicial (Fig. 2), evidenciando la tendencia del V-TiO₂ a formar grandes aglomerados. El aditivo V-TiO₂ presenta la mayor población de aglomerados por encima de los 1000 nm de diámetro, con un diámetro de población principal en torno a 715 nm (mientras que se evaluó un diámetro de población principal de 615 nm tanto para Fe-TiO₂ como para la titania aislada, TiO₂).

Estos resultados experimentales confirman que la incorporación de los aditivos fotocatalíticos nanométricamente estructurados bajo estudio incrementaron la demanda de agua de los morteros, en línea con lo reportado en anteriores trabajos [Quercia et al., 2012].

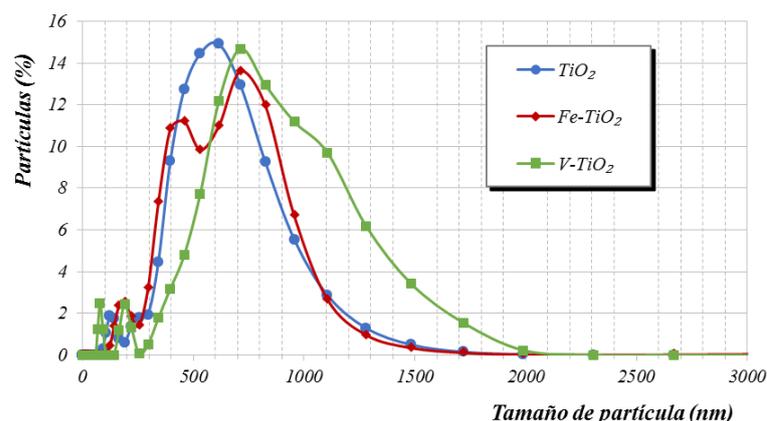


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de los aditivos fotocatalíticos nanoestructurados en solución alcalina.

Efecto en la velocidad de hidratación y en el tiempo de fraguado

La evaluación del tiempo de hidratación es necesaria para demostrar la viabilidad de la incorporación en masa de los aditivos fotocatalíticos en estas matrices de cal aérea: si los aditivos indujesen un cambio significativo en el tiempo de fraguado, su empleo sería desaconsejable.

El estudio de calorimetría isotérmica permitió evaluar el efecto de la incorporación de los aditivos sobre la velocidad de hidratación de las pastas de cal (Fig. 3a). Se observó una primera y fuerte liberación de calor después de la mezcla inicial de cal y agua. Algunos autores han atribuido este evento a la fuerte reacción de hidratación, muy exotérmica, de un bajo porcentaje de cal viva no hidratada que queda en la cal apagada en polvo utilizada [Inturi et al., 2014]. Otros investigadores han identificado esta evolución del calor con la humectación de la cal [Etacheri et al., 2010]. La contribución de ambos factores parece ser la razón más acertada que, en el trabajo actual, supuso una liberación de calor en el primer pico estimada en alrededor de 12 J g^{-1} , similar a otros valores proporcionados por la bibliografía [Etacheri et al., 2010]. La liberación de calor total requirió alrededor de 6-6,5 h (Fig. 3b). Después de la finalización de este proceso, las curvas alcanzaron una tendencia asintótica, con variaciones de flujo de calor relativamente pequeñas. Sin embargo, un examen detallado reveló algunos pequeños picos entre 12 y 14 h, generalmente identificados por una ralentización en la tasa de pérdida de calor, que puede atribuirse a las primeras etapas de carbonatación de la portlandita, en relación con el tiempo requerido para alcanzar un máximo en el proceso de carbonatación en muestras de portlandita incluidas en un sistema multicapa de agua. La carbonatación es una reacción exotérmica de disolución-precipitación en presencia de agua líquida, que proporciona $182,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Pérez-Nicolás et al., 2015]. No se observaron diferencias significativas en las curvas cuando se ensayaron los diferentes fotocatalizadores: todas las muestras con aditivos fotocatalíticos mostraron alteraciones, evidenciando un retraso máximo de aprox. 1 h con respecto a la muestra control de cal.

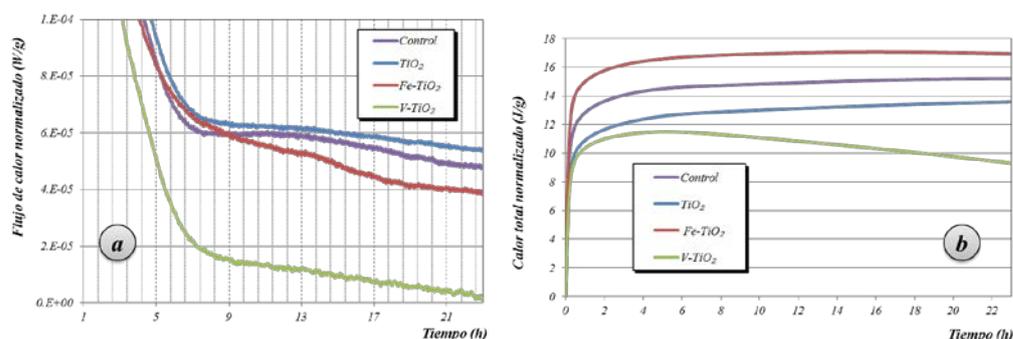


Figura 3. Curvas de calorimetría isotérmica: a) Curvas de flujo de calor normalizado y b) Curvas de liberación de calor total de las diferentes muestras de morteros de cal aérea con aditivos en comparación con el mortero control (libre de aditivo).

La evaluación del grado de endurecimiento mediante la aguja Vicat confirma estos resultados calorimétricos, mostrando un retraso de 67, 47 y 46 min, para muestras de cal con solo TiO₂, Fe-TiO₂ y V-TiO₂, respectivamente. El retraso en el endurecimiento de las muestras puede atribuirse a la presencia del aditivo que dificulta la correcta difusión de CO₂ en el seno de toda la pasta, como también lo confirman los resultados de TG. Los porcentajes de pérdida de peso relacionado con la descomposición de CaCO₃ fueron 4,69%, 6,45% y 6,49% para las muestras de cal adicionadas con TiO₂, Fe-TiO₂ y V-TiO₂, respectivamente, mientras que se determinó un 8,03% para el mortero de cal control. Además, debe tenerse en cuenta que, en el trabajo actual, las muestras se prepararon con una diferente cantidad de agua de mezcla con objeto de conseguir una fluidez similar. El resultado del tiempo de fraguado medido por la aguja de Vicat quedará notablemente influenciado por este hecho: una mayor cantidad de agua de mezcla puede tener un efecto adverso, retrasando el endurecimiento de la muestra.

Resistencia a compresión, estructura de poro y observaciones SEM

Con el objeto de garantizar la aplicación práctica de estas matrices de cal, se estudió la resistencia a la compresión y se correlacionó con la evaluación de la microestructura de dichos morteros por medio del análisis de la microestructura de poro y el aspecto textural mediante observaciones SEM. Las variaciones en los resultados de la resistencia a la compresión se pueden atribuir a la influencia de varios factores, tales como: (i) el cambio en la distribución del tamaño de poro motivado por la presencia de un material nanoestructurado, que podría dar como resultado un efecto de relleno o una pobre compactación, consecuencias beneficiosa o perjudicial, respectivamente; (ii) la interferencia en la hidratación de las fases cementicias derivada de la hidrofiliidad de los aditivos fotocatalíticos que podría sustraer agua dificultando las etapas de completa hidratación; (iii) las diferencias en la cantidad de agua de mezcla empleada para los morteros con cada uno de los aditivos. Entre los aditivos evaluados (Fig. 4), las muestras con Fe-TiO₂ proporcionaron los mejores resultados de resistencia a la compresión dependiendo del porcentaje adicionado. Las muestras con V-TiO₂ y Fe-TiO₂ mostraron un patrón dependiente de la dosis: cuanto mayor es la cantidad de aditivo, mayores es su resistencia a la compresión. Este hecho es consistente con el efecto de carga esperado, anteriormente mencionado, debido al pequeño tamaño de partícula de dichos aditivos, como se discute más

adelante. Por el contrario, los morteros con exclusivamente TiO_2 dieron lugar a un patrón inverso, es decir, presentan las más bajas resistencias para las muestras con las mayores proporciones de TiO_2 . Este efecto adverso puede atribuirse a la deficiente compactación causada por el mayor tamaño de partícula proporcionado por este aditivo.

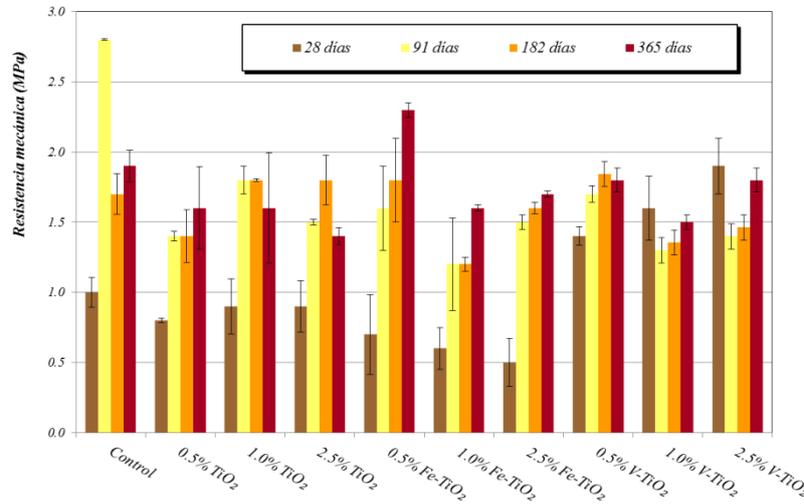


Figura 4. Resistencia mecánica a compresión de los morteros de cal aérea con fotocatalizadores nanoestructurados a diferentes días de curado.

El análisis microestructural de estos morteros se llevó a cabo por SEM-EDS. El análisis de EDS (mapeo elemental) mostró una distribución regular de Fe-TiO_2 , mientras que V-TiO_2 confirmó su tendencia a la aglomeración (Fig. 5).

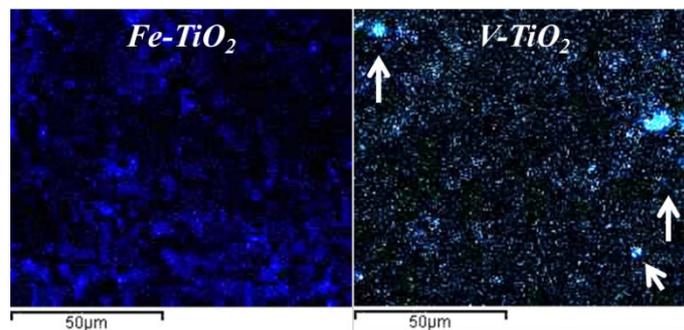


Figura 5. Distribución de Ti (SEM-EDS) en los morteros de cal adicionados con los aditivos fotocatalíticos nanoestructurados Fe-TiO_2 y V-TiO_2 . Las flechas indican áreas de acumulación.

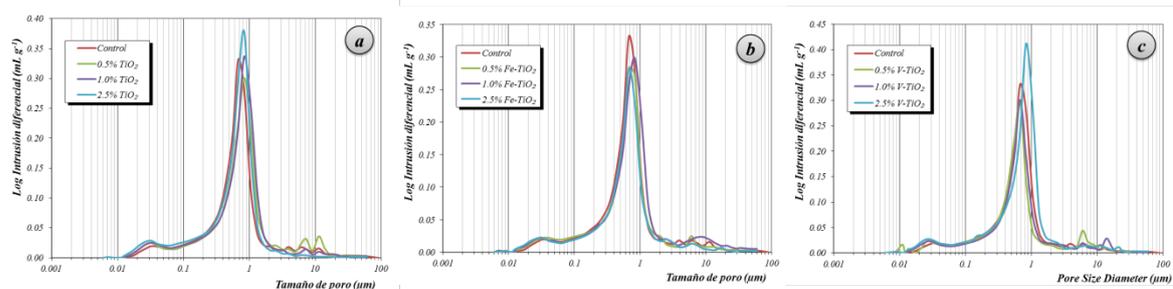


Figura 6. Distribución de tamaño de poro de los morteros de cal aérea aditivados con fotocatalizadores tras 28 días de curado.

El requerimiento de agua de mezcla en los morteros de cal ensayados fueron altos y las curvas de distribución de tamaño de poro mostraron un diámetro medio de poro alrededor de 0,7-0,8 μm (Figura 6). Este rango de poro se muestra como una población principal de la distribución, casi unimodal, acompañada de otras dos poblaciones mucho menos significativas alrededor de 10 y 0,03 μm . La incorporación de los fotocatalizadores no causó cambios dramáticos en la distribución del tamaño de poro. De acuerdo con este hecho, los resultados de resistencia a la compresión fueron similares para todos los morteros ensayados (Fig. 4). Como tendencia general, la presencia del aditivo dio lugar a un cierto aumento en los poros grandes de alrededor de 10 μm , lo que puede estar relacionado con la mayor cantidad de agua de mezcla y peor compactación del mortero de cal. Además, el efecto de relleno causado por los aditivos también fue responsable del aumento en los poros medios (alrededor de 0,02 μm). Estas ligeras modificaciones del tamaño de poro concuerdan con los resultados publicados por Karatasios et al. en morteros de cal con adición en masa de TiO_2 [Karatasios et al., 2010].

Las imágenes SEM de estos morteros modificados con Fe-TiO_2 o V-TiO_2 muestran la presencia de una superficie bastante heterogénea, con algunos poros grandes, confirmando las mediciones de MIP y explicando los resultados de resistencia mecánica de estos morteros (Fig. 7). Se observaron placas hexagonales atribuidas a las fases de CH remanentes, aún no carbonatadas, relacionadas con la cantidad de hidróxido de calcio determinado cuantitativamente por TG (valor medio de 3,5%). Estos cristales hexagonales se identifican con flechas (Fig. 7a y 7e) y con un círculo blanco (Fig. 7b). También se pudieron observar, como microestructura predominante, unas placas gruesas de cristales de calcita, que presentan una morfología escalenoédrica, de acuerdo con hallazgos previos [García Carmona et al., 2003]. Algunas de estos cristales aparecen resaltados en las figuras 7b, 7c, 7e y 7g (cuadrados rojos). Se conoce que esta forma cristalina se ve favorecida bajo condiciones de alta concentración de iones Ca^{2+} pero relativamente baja concentración (no estequiométrica) de aniones carbonato, es decir, en ausencia de una alta concentración de CO_2 , de acuerdo con las condiciones de curado y almacenamiento de estos morteros [García Carmona et al., 2003].

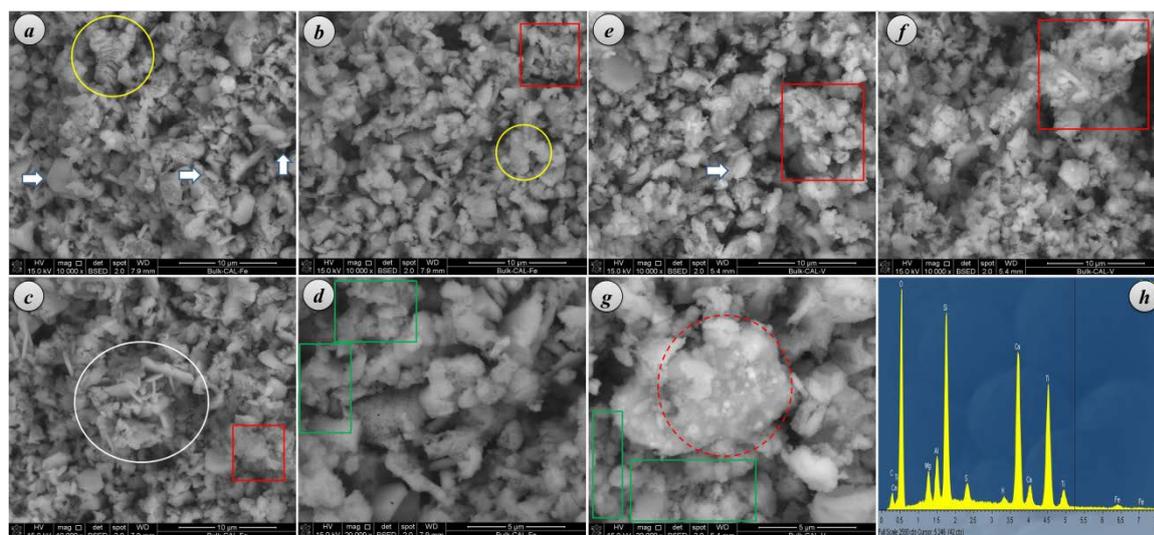


Figura 7. SEMs de morteros con Fe-TiO_2 (a-d) y con V-TiO_2 . (e-h). El análisis elemental EDS del círculo punteado rojo en la imagen (g) muestra la alta abundancia de Ti encontrada.

Algunas de estas aglomeraciones de cristales escalenoédricos de calcita, albergando también algunos cristales de porlandita, presentaban una superficie fragmentada y agrietada (ver círculos amarillos en la Fig. 7a y Fig. 7c). De acuerdo con los resultados ya publicados, algunos de estos cristales escalenoédricos se vieron parcialmente desintegrados en cristales de calcita romboédricos de tamaño nanométrico, como resultado de una carbonatación progresiva y de ciclos continuos de reprecipitación-disolución (ver las áreas delineadas - cuadrados verdes - en la Fig. 7d y Fig. 7g) [Cizer et al., 2012].

La sonda de EDS se utilizó para obtener un mapa elemental de las muestras estudiadas. Como en los diferentes morteros de cal discutidos anteriormente, V-TiO₂ presentó una fuerte tendencia a aglomerarse, dando lugar a áreas con alta concentración de depósitos de V-TiO₂ (áreas más brillantes en la parte central de la Fig. 7g -círculo rojo punteado-, cuyo análisis EDS correspondiente se muestra en la Fig. 7h, mostrando un alto contenido de Ti). El mapeo en la Fig. 8 confirmó esta observación.

Influencia de los fotocatalizadores en el fenómeno de absorción de agua

La evaluación mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) evidenció que la cantidad de grupos hidroxilo y la adsorción de agua molecular [Sakai et al., 2012] en la superficie de los fotocatalizadores siguió la secuencia Fe-TiO₂ > V-TiO₂ > TiO₂, según el segundo pico de deconvolución de la región del oxígeno.

Los morteros de cal aérea mostraron unos valores muy altos de absorción de agua dado que presentan un gran tamaño medio de poro. La comparación con la muestra control mostró, para los morteros de cal aditivados, una esperada reducción de la absorción de agua, debido al ya mencionado efecto de relleno ejercido por los fotocatalizadores nanoestructurados (Fig. 8).

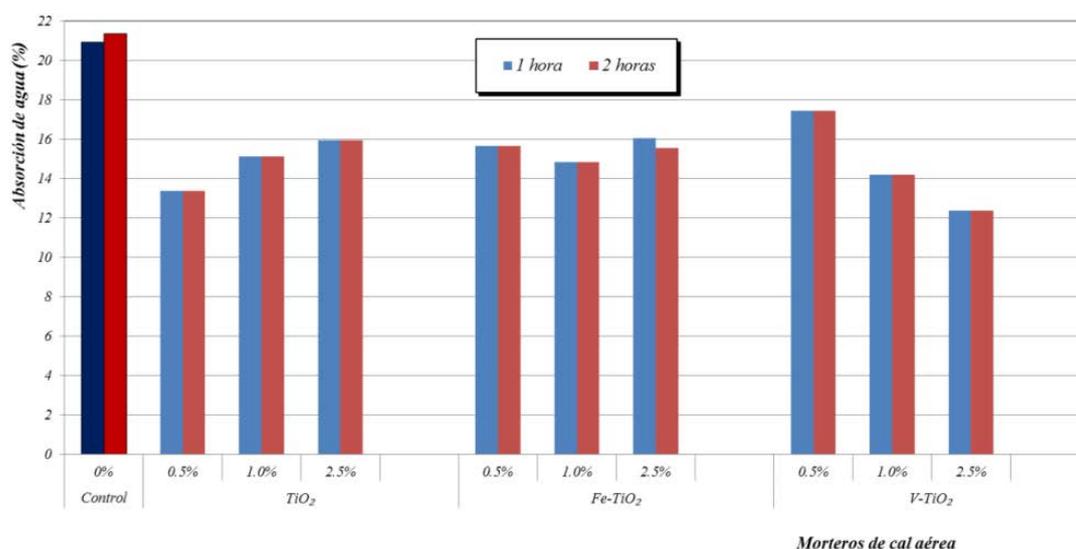


Figura 8. Valores de absorción de agua medidos tras 1 y 2 horas de inmersión de los morteros de cal aérea con aditivos fotocatalizadores en comparación con las muestra control (barras oscuras).

La principal conclusión que se puede extraer es que la presencia de los fotocatalizadores incorporados en masa lejos de aumentar la tasa de absorción de agua –esperable por el carácter hidrofílico de los aditivos- generó una reducción de esa tasa. Este hecho es sustancialmente beneficioso para la aplicación práctica de dichos sistemas en condiciones de refinamiento de su estructura porosa.

Conclusiones

La incorporación de los aditivos fotocatalíticos en los morteros de cal aérea, dificultó la difusión total de CO₂, retrasando el proceso de carbonatación y, posteriormente, el endurecimiento de las muestras. No existe evidencia de reacción puzolánica de ninguno de los aditivos.

Dado que los morteros de cal aérea proporcionan muestras con importante porosidad, la incorporación en masa de los aditivos nanoestructurados no ocasionó modificaciones drásticas de la porosidad, ni en su propiedad de resistencia a compresión. El examen microscópico SEM de la microestructura de estos morteros reveló un predominio de calcita escalenoédrica (a veces con superficies cuarteadas y agrietadas) y el análisis elemental EDS confirmó la aglomeración de V-TiO₂, similares a los resultados obtenidos en otros sistemas cementicios.

El porcentaje de absorción de agua de los morteros tratados con fotocatalizadores mostró que los aditivos nanoestructurados causaron una reducción positiva de la absorción de agua en los morteros de cal aérea, debido al efecto de relleno.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MINECO (MAT2015-70728-P) y la Fundación "la Caixa". El primer autor agradece a la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra la concesión de la beca predoctoral.

Bibliografía

Alvarez, J.I.; Fernández, J.M.; Navarro-Blasco, I.; Duran, A.; Sirera, R. (2013). *Microstructural consequences of nanosilica addition on aerial lime binding materials: influence of different drying conditions*. Mater. Charact., 80, 36-49.

Cizer, Ö.; Rodríguez-Navarro, C.; Ruiz-Agudo, E.; Elsen, J.; Van Gemert, D.; Van Balen, K. (2012). *Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime*. J. Mater. Sci., 47, 6151-6165.

Duran, A.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J.M.; Alvarez, J.I. (2014). *Long-term mechanical resistance and durability of air lime mortars with large additions of nanosilica*, Constr. Build. Mater., 58, 147-158.

EN 1015-3. (2000). *Methods of Test for Mortar for Masonry. Part 3: Determination of Consistence of Fresh Mortar (by Flow Table)*. European Committee for Standardization.

EN 459-1. (2011). *Building lime. Part 1: definition, specification and conformity criteria*. European Committee for Standardization.

Etacheri, V.; Seery, M. K.; Hinder, S. J.; Pillai, S. C. (2010). *Highly Visible Light Active TiO₂-x Nx, Heterojunction Photocatalyst.*, Chem. Mater., 22, 3843-3853.

García Carmona, J.; Gómez Morales, J.; Rodríguez Clemente, R. (2003). *Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)₂-CO₂-H₂O*. J. Colloid Interf. Sc., 261, 434-440.

Inturi, S. N. R.; Boningari, T.; Suidan, M.; Smirniotis. P. G. (2014). *Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂*. Appl. Catal. B, 144, 333-342.

Janus, M.; Zatorska, J.; Czyżewski, A.; Bubacz, K.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A. W. (2015). *Self-cleaning properties of cement plates loaded with N,C-modified TiO₂ photocatalysts*. Appl. Surf. Sci., 330, 200-206.

Karatasios, I.; Katsiotis, M. S.; Likodimos, V.; Kontos, A. I.; Papavassiliou, G.; Falaras, P.; Kilikoglou, V. (2010). *Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars*. Appl. Catal. B, 95, 78-86.

Lee, B. Y.; Kurtis, K. E. (2010). *Influence of TiO₂ Nanoparticles on Early C3S Hydration*. J. Am. Ceram. Soc., 93, 3399-3405.

Navarro-Blasco, I.; Duran, A.; Sirera, R.; Fernández, J.M.; Alvarez, J.I. (2013). *Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices*. J. Hazard. Mater., 260, 89-103.

Nochaiya, T.; Sekine, Y.; Choopun, S.; Chaipanich, A. (2015). *Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive*. J. Alloy Compd., 630, 1-10.

Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. (2012). *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Appl. Catal. B, 125, 331-349.

Pérez-Nicolás, M.; Balbuena, J.; Cruz-Yusta, M.; Sánchez, L.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J.M.; Alvarez, J.I. (2015). *Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion*. Cem. Concr. Res., 70, 67-76.

Quercia, G.; Brouwers H.J.H. (2012). *Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste*. Cem. Concr. Res., 42, 344-357.

Sakai, N.; Wang, R.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (1998). *Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces*. Langmuir, 14, 5918-5920.

Sugrañez, R.; Álvarez, J. I.; Cruz-Yusta, M.; Mármol, I.; Morales, J.; Vila, J.; Sánchez, L. (2013) *Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide*. Build. Environ., 69, 55-63.

Wang, F.; Sun, G.; Zhang, W.; Yang, L.; Liu, P. (2016) *Performance of photocatalytic cementitious material: Influence of substrate surface microstructure*. Constr. Build. Mater., 110, 175-181.



Universidad
de Navarra



FICAL
Fórum Ibérico de la Cal