



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

Estudio del comportamiento en estado endurecido de morteros de cal aérea con metacaolín y superplastificantes

Adrián Duran, Jesús Fidel González-Sánchez, Íñigo Navarro-Blasco, Rafael Sirera,
José M. Fernández, José I. Álvarez

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

Resumen

Este trabajo estudia las interacciones que se producen cuando se adicionan separadamente dos superplastificantes (PNS –sulfonato de polinaftaleno- y LS –lignosulfonato-) a un conglomerante aéreo y a uno hidráulico formado por cal aérea a la que se le ha añadido metacaolín (MK) como material puzolánico, y los efectos que dichas adiciones tienen en las propiedades de los sistemas. Los morteros se fabricaron con árido calcáreo. Se efectuaron ensayos de durabilidad en morteros con la composición citada, sometiéndolos a ciclos de hielo-deshielo y a ciclos de cristalización de sales (ataque por sulfatos). Aunque se realizaron algunas medidas con las pastas en estado fresco, la mayoría de los experimentos (resistencia a compresión y a flexión, TG-ATD, FTIR-ATR, porosimetría de intrusión de mercurio) se realizaron tras períodos de fraguado del mortero de 7, 28, 91, 182 y 365 días.

Se detectaron fases silicatadas y silicoaluminatadas, a pesar de que las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y con un bajo porcentaje de material puzolánico ($\leq 20\%$). La presencia de LS impidió el proceso de carbonatación lo que, a su vez, provocó un decrecimiento en los valores de resistencia mecánica cuando se trataba de morteros hidráulicos. Los sistemas con LS mostraron mayor porosidad y un mayor tamaño medio de poro. La durabilidad (ciclos hielo-deshielo) de los morteros mejoró notablemente tras la incorporación de metacaolín y empeoró tras la adición de LS (morteros hidráulicos).

Palabras clave: Cal; Metacaolín; Superplastificantes; Estado endurecido; Durabilidad.

Introducción

Los morteros de cal desempeñan un papel importante en los procedimientos de conservación y restauración gracias a su alta compatibilidad con las materias primas empleadas en las edificaciones que componen el patrimonio arquitectónico [Duran et al., 2012; Amenta et al., 2017; Borsoi et al., 2017]. Los morteros de inyección y de relleno basados en cal tienen una compatibilidad adecuada con soportes antiguos, pero pueden necesitar varias adiciones para proporcionar una fluidez adecuada para llenar todas las grietas y vacíos [Azeiteiro et al., 2014; Bras y Henriques, 2012; Baltazar et al., 2014]. En este artículo se investigan morteros modificados con adiciones de metacaolín (MK), utilizado como aditivo puzolánico, y dos aditivos superplastificantes (SP), el poli-naftalensulfonato (PNS) y el lignosulfonato (LS).

El metacaolín ha sido usado como adición puzolánica para mortero y hormigón. El MK generalmente se procesa por calcinación de una arcilla [Sabir et al., 2001], que reacciona con el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2 , CH) produciendo fases de silicato de calcio, silicoaluminato hidratado y aluminato hidratado, (CSH , C_2ASH_8 y C_4AH_{13}) [Vejmelkova et al., 2012; Frías et al., 2002]. Tanto el efecto de relleno de MK como la producción de nuevas fases hidratadas contribuyen a la mejora de varias propiedades de morteros y pastas a base de cal aérea, como su tiempo de fraguado o resistencia a la compresión, y también reducen el microfisurado [Navarro-Blasco et al., 2014].

El PNS y el LS son dos SPs utilizados para materiales de construcción, con grupos hidrofílicos (grupos sulfónicos en ambos, y también, metoxi- e hidroxilo en LS) y partes hidrófobas (naftaleno para PNS y alquilbenceno para LS) [Pérez-Nicolás et al., 2016]. Los mecanismos de interacción de estos SPs están relacionados con las fuerzas electrostáticas y estéricas y también con la adsorción en las superficies [Zapata et al., 2013; Ng y Justness, 2016; Hallal et al., 2010; Pérez-Nicolás et al., 2016; Navarro-Blasco et al., 2014]. El PNS ha sido descrito como un agente reductor de agua más eficiente que el LS [Ouyang et al., 2006], aunque el LS muestra un mejor efecto plastificante que PNS en algunos sistemas [Pérez-Nicolás et al., 2016]. Muchos trabajos han abordado el efecto de PNS y LS en sistemas de cemento [Zhang y Kong, 2015; Danner et al., 2015; Ng y Justnes, 2016; Ng y Justnes, 2015; Shi et al., 2016; Hallal et al., 2010; Topçu y Atesin, 2016; Arel y Aydin, 2017], pero pocos artículos los han estudiado en morteros a base de cal [Pérez-Nicolás et al., 2016].

Cada uno de los componentes que forman parte de los morteros estudiados (es decir, cal, metacaolín, superplastificantes), así como sus proporciones relativas, afectan a las propiedades en estado fresco así como a la microestructura y propiedades mecánicas de los morteros endurecidos [Amenta et al., 2017]. En este trabajo, estudiamos la interacción en morteros entre dos SPs (PNS y LS) y cal aérea, a veces modificados con la adición de MK como material puzolánico. Se estudian las interacciones de PNS y LS y se evalúan las propiedades en estado principalmente endurecido. Además, se estudia la resistencia mecánica a largo plazo, así como la durabilidad de los morteros MK-cal con PNS y LS frente a condiciones de envejecimiento acelerado por ciclos de congelación-descongelación y por ataque de sulfato de magnesio.

Sección Experimental

Materiales

Se utilizó cal apagada clase CL 90-S (ECOBAT; CALINSA) en forma de polvo para hacer pastas y morteros. El aditivo puzolánico fue metacaolín (MK) en diferentes porcentajes en peso (0, 6, 10 y 20% en peso) con respecto al peso de la cal. El MK empleado (METAVER) tiene una superficie específica de $20 \text{ m} \cdot \text{g}^{-1}$ y un tamaño de partícula promedio de $4.5 \mu\text{m}$ [Navarro-Blasco et al., 2014]. Se agregaron dos superplastificantes diferentes [caracterizados en Pérez-Nicolás et al., 2016]: poli-naftalensulfonato (PNS) y lignosulfonato (LS) (FOSROC), en porcentajes de 0,25, 0,5, 0,75 y 1% en peso con respecto al peso de la cal.

Métodos

Los experimentos de sorción para ambos SPs (PNS y LS) se realizaron en pastas individuales (1 g de cal por 25 ml de agua) y en sistemas de cal-MK (5 g de cal y aditivo puzolánico a 6, 10 y 20% en peso con respecto a la cal en 25 ml de agua); todos ellos en reactores discontinuos. Las mezclas se agitaron durante 1 hora y, a continuación, se centrifugaron a 8000 g durante 15 minutos. Después de esto, el sobrenadante se recogió y se filtró a través de filtros de PTFE de 0,45 μm . La cantidad de ambos SP adsorbidos sobre las partículas se determinó mediante la diferencia entre la concentración inicialmente añadida y la concentración restante final de SP, cuantificada mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (máximos a $\lambda = 296 \text{ nm}$ para PNS y a $\lambda = 285 \text{ nm}$ para LS). El modelo de Freundlich se utilizó para ajustar matemáticamente los datos de adsorción.

Se prepararon muestras prismáticas con dimensiones de 160x40x40 mm. Las muestras se curaron a 20°C y 60% HR. Las resistencias a la flexión se determinaron por triplicado a bajas velocidades de carga (Ibertest STIB-200, 10 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Posteriormente, se realizaron experimentos de resistencia a la compresión, también por triplicado, en los dos fragmentos resultantes de las pruebas de flexión, a una velocidad de carga de aprox. 50 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Los restantes experimentos se llevaron a cabo sobre fragmentos de las muestras. Para el análisis térmico, utilizamos un TG-sDTA 851 Mettler Toledo: crisoles de alúmina, 25-1000 °C, con una rampa de 10°C·min⁻¹ y atmósfera de aire estática. Los experimentos de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se hicieron en un aparato Shimadzu IRAffinity-1S. Los experimentos de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu K α 1, de 2° a 80° (2 θ), 1 s por paso y un tamaño de paso de 0,04°. Se utilizó un aparato Micromeritics AutoPore IV 9500, entre 0.0015 y 207 MPa, para porosimetría de intrusión de mercurio (MIP).

Para los ensayos de durabilidad, las muestras prismáticas de morteros se sometieron a: (i) Ciclos de hielo/deshielo: los ciclos consistieron en la inmersión en agua de las muestras durante 24 h; a continuación, la congelación a -10°C durante 24 h. (ii) Ciclos de cristalización de sales: ataque por sulfatos. Las muestras se sumergieron completamente en una solución acuosa saturada de MgSO₄ a 20°C y HR del 95% durante 24 h. Después, las muestras se secaron en un horno a 65°C durante 24 horas y se sumergieron en agua 24 horas a 20°C y 95% de HR y se secaron nuevamente. Para evaluar el grado de afectación de las muestras después de los ciclos se consideraron dos parámetros [Duran et al., 2014; Lanás et al., 2006]: (i) resistencia a la compresión después de 7, 14 y 28 ciclos, cuando la integridad de las muestras lo permitió; (ii) evaluación cualitativa basada en la apariencia visual después de cada ciclo (desde grado 0, muestras sin evidencia de descomposición, hasta grado 5, muestras completamente destruidas).

Resultados y discusión

Resistencia mecánica a compresión

La carbonatación tiene una influencia significativa en el proceso de endurecimiento a lo largo del tiempo en sistemas basados en cal [Rodríguez-Navarro et al., 2005; Gameiro et al., 2014; Fernández et al., 2013]. En consecuencia, para casi todas las muestras, los valores más altos de

resistencia a la compresión se obtuvieron a los 365 días (Figura 1). Para los morteros de cal sin adiciones, la presencia de las dosis más altas de SP causó una caída en los valores de resistencia a la compresión (Figura 1), muy posiblemente debido al impedimento del proceso de carbonatación causado por los SPs. La disminución fue más alta para los morteros PNS-cal debido a la mayor adsorción de este SP (Tabla 1).

La reacción puzolánica que tiene lugar entre partículas de CH y MK reactivo, formando C-S-H, C-S-A-H y C-A-H, fue responsable de la mejora observada en la resistencia mecánica en presencia del compuesto puzolánico [El-Gamal et al., 2017; Abbas et al., 2010] (Figura 1). En general, los valores de resistencia a compresión fueron más altos para los morteros PNS-MK-cal que para los morteros LS-MK-cal (Figura 1). El valor promedio es de 2.7 MPa para muestras de PNS frente a 1.7 MPa para muestras de LS.

Tabla 1. Datos obtenidos en los ensayos de isothermas de adsorción

	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	q_m	b	R^2	K	$1/n$	R^2
Cal-0% MK-PNS	51,23	0,00011	0,7738	0,01210	0,8658	0,9757
Cal-6% MK-PNS	46,92	0,00011	0,8019	0,01215	0,8582	0,9768
Cal-10% MK-PNS	43,35	0,00012	0,8469	0,01247	0,8490	0,9775
Cal-20% MK-PNS	44,69	0,00010	0,7458	0,00986	0,8708	0,9766
Cal-0% MK-LS	32,10	0,00016	0,9509	0,01983	0,7812	0,9775
Cal-6% MK-LS	28,73	0,00018	0,9242	0,01837	0,7830	0,9735
Cal-10% MK-LS	31,48	0,00015	0,9647	0,01582	0,7977	0,9825
Cal-20% MK-LS	29,05	0,00015	0,9400	0,01346	0,8076	0,9809

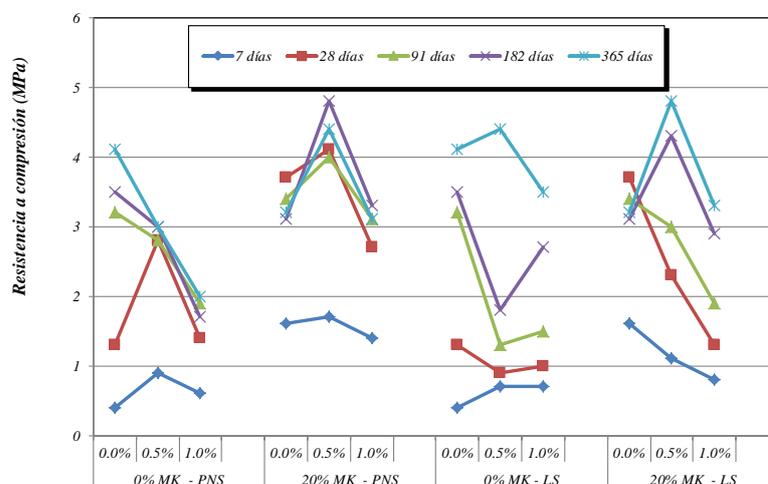


Figura 1. Resistencia a compresión (Mpa).

Evaluación por TG-DTA, FTIR-ATR y DRX

La tasa de carbonatación y la reacción puzolánica en los diferentes tiempos de curado de los morteros SP-MK-cal fue evaluada mediante TG-DTA, FTIR-ATR y DRX. La Tabla 2 representa los porcentajes de Ca(OH)_2 y CaCO_3 calculados a partir de TG [Lanas et al., 2005]. También se recogen los valores de pérdida de masa entre 25-300°C que se asignan a los procesos de deshidratación de CSH, CSAH y CAH derivados de la reacción puzolánica [Gameiro et al., 2012; Santos Silva et al., 2014; Singh et al., 2015] y también a la deshidratación residual del agua adsorbida.

La adición de 20% de MK (muestra MK4) en comparación con la muestra de solo cal (muestra MK1) provocó la reducción en el contenido de Ca(OH)_2 y el aumento en la cantidad de fases de CSH, CAH y CSAH generadas por la reacción puzolánica: la pérdida de masa aumentó notablemente en el rango de temperatura mencionado (Tabla 2). También es imperativo indicar que los eventos térmicos relacionados con la presencia de compuestos derivados de la reacción puzolánica parecen ocurrir en las primeras etapas del curado (7 y 28 días) (Tabla 2). La cantidad de CaCO_3 permaneció constante comparando MK1 y MK4, a excepción de la muestra estudiada tras 365 días de curado, en que fue más alta para MK4 (Tabla 2). Los mayores porcentajes de CaCO_3 se encontraron a los 91 días para MK4 y a los 365 días para MK1 y MK9. De todos estos resultados, podemos concluir que, en general, la reacción puzolánica es dominante a los 7 y 28 días, y los procesos de carbonatación a largos tiempos de curado. Este hecho podría representar una ventaja práctica en los materiales utilizados como morteros de inyección o de relleno que estarán en contacto con el agua [Gameiro et al., 2014; Santos Silva et al., 2014].

Tabla 2. Porcentajes de Ca(OH)_2 y CaCO_3 calculados a partir de datos de TG

Ca(OH)₂	7 días	28 días	91 días	182 días	365 días
MK1 (cal)	12,3	7,1	2,9	4,1	3,4
MK4 (cal + 20% MK)	4,7	2,2	1,1	0,7	1,2
MK9 (0%MK, 1%PNS)	8,7	7,3	4,4	3,6	2,8
MK12 (20%MK, 1%PNS)	5,5	6,9	1,9	1,5	1,6
MK17 (0%MK, 1%LS)	13,2	12,7	17,7	11,3	5,6
MK20 (20%MK, 1%LS)	10,6	9,3	11,9	1,9	7,4
CaCO₃	7 días	28 días	91 días	182 días	365 días
MK1 (cal)	82,2	88,2	93,1	91,6	94,8
MK4 (cal + 20% MK)	85,3	89,1	92,5	90,8	90,9
MK9 (0%MK, 1%PNS)	86,9	88,6	91,8	94,7	96,4
MK12 (20%MK, 1%PNS)	85,7	82,6	89,5	88,8	90,6
MK17 (0%MK, 1%LS)	80,8	80,9	75,4	86,7	88,3
MK20 (20%MK, 1%LS)	81,3	80,9	78,9	89,1	85,8

La tasa de carbonatación fue menor, en general, para los morteros de cal que contenían MK y LS en comparación con aquellos con MK y PNS (Tabla 2). La presencia de LS obstaculizó el proceso de carbonatación, lo que resulta en mayores cantidades de Ca(OH)_2 sin reaccionar y menores cantidades de CaCO_3 . Para los porcentajes más altos de MK (20%), la formación de compuestos

C-S-H, C-S-A-H y C-A-H también se favoreció, en general, cuando estaba presente PNS en comparación con LS (Tabla 2). Estos resultados coinciden con los de la mayor resistencia a la compresión para los morteros PNS-MK-cal que para los morteros LS-MK-cal, gracias a los procesos de carbonatación más favorecidos y la formación de fases C-S-H, C-A-H y C-A-S-H.

Como ejemplo, los espectros FTIR correspondientes al mortero MK4 (mortero de cal con 20% MK) a los 91 días de curado mostraron una banda intensa a aprox. 1000 cm^{-1} que reveló la presencia de compuestos de C-S-H [Fernández et al., 2013; Duran et al., 2014]; esta banda no se observó para muestras de cal simple (MK1). Los espectros FTIR de muestras a base de cal que contienen los porcentajes más altos de LS (1%) y MK (20%) (MK20) mostraron una banda de absorción intensa y aguda a 3600 cm^{-1} atribuida a grupos -OH de portlandita, que permaneció después 91 días (Figura 2). Por el contrario, las muestras que contienen el otro SP, el PNS (MK12), no mostraron la banda adscrita a portlandita (Figura 2), debido a un proceso de carbonatación más intenso. Estos resultados coinciden con los proporcionados por el análisis térmico y con los experimentos de resistencia a la compresión que proporcionaron valores de 1,3 MPa para MK20 y 3,1 MPa para MK12 a 91 días de curado debido a un mayor y más rápido proceso de carbonatación para este último.

En algunos estudios [Gameiro et al., 2012; Santos Silva et al., 2014; Frías, 2006; Frías y Cabrera, 2002], se muestra que las principales fases formadas durante la reacción puzolánica entre portlandita y MK a temperatura ambiente son gel de silicato cálcico hidrato (CSH), estratlingita (C_2ASH_8) y aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}). En los estudios encontrados en la literatura, la relación de pesos CH:MK se ha mantenido generalmente en 1:1 [Gameiro et al., 2012; Frías, 2006; Frías y Cabrera, 2002] y, por lo general, las condiciones de curado han sido habitualmente forzadas (elevadas T y HR) [Frías, 2006; Frías y Cabrera, 2002]. En nuestros experimentos, la mayor proporción de puzolánico fue de 20% de MK y la temperatura fue de 20°C para reproducir las condiciones reales para la aplicación de los morteros de relleno.

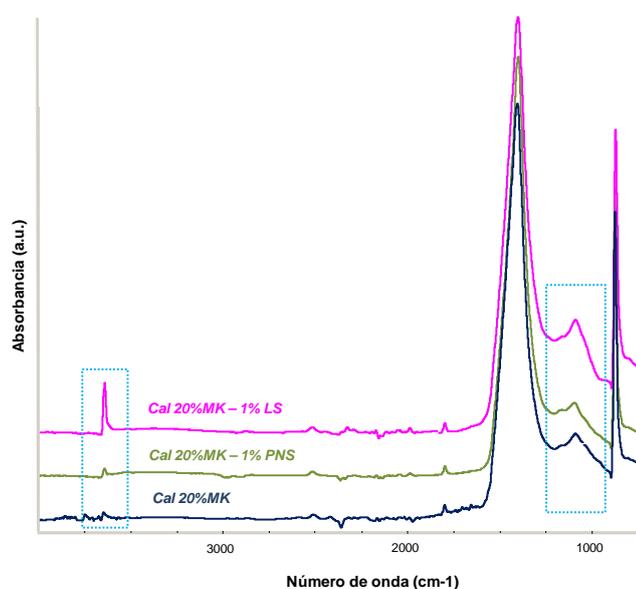


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de muestras de cal+20% MK, sin y con SPs.

Debido a la menor cantidad de aditivo puzolánico incorporado en nuestras muestras y al proceso de curado a temperatura ambiente y con baja humedad relativa, la identificación por difracción de rayos X de las fases de aluminato cristalino y/o silicato en los difractogramas resultó ser casi imposible. No obstante, la formación de compuestos CSH, CSAH y CAH parece verse favorecida cuando el PNS estaba presente en comparación con LS y, por lo tanto, se encontraron valores más altos de resistencia a la compresión para MK12 que para MK20 (2,7 MPa frente a 1,3 MPa a 28 días y 3,3 MPa vs. 2,3 MPa a 182 días). La pérdida de masa entre 25 y 300 °C, que corresponde a los procesos de deshidratación de las fases hidratadas de silicato y/o silicoaluminato, es mayor para las muestras con PNS (-0,99% en muestras curadas durante 28 días y -0,93% tras 182 días) que para muestras con LS (-0,70% tras 28 días y -0,76% tras 182 días) (Tabla 2). La deshidratación de compuestos puzolánicos hidratados fue más evidente en muestras que contienen MK y PNS (MK12) que en aquellas muestras que contienen MK y LS (MK20).

Porosidad

El consumo de CH y el aumento en la cantidad de fases C-S-H, C-S-A-H y C-A-H generaron un refinamiento en la estructura de poros, que se estudió mediante porosimetría de intrusión de mercurio. La adición de MK a los morteros de cal redujo el diámetro medio del tamaño de poro de 0,83 μm a 0,56 μm tras 91 días de curado (Figura 3), debido a la reacción puzolánica y también al efecto de relleno del MK. El efecto de relleno del MK fue estudiado por Dinakar et al., 2013 en el cemento Portland ordinario y tras la adición de otros compuestos puzolánicos como NS [Duran et al., 2014; Pérez-Nicolás et al., 2016]. La formación de nuevas fases por reacción puzolánica también podría contribuir a la reducción del tamaño de poro. El resultado descrito aquí coincide con el aumento en la resistencia a la compresión observado para los morteros MK4.

La adición de PNS a morteros con el mayor porcentaje de MK (20%) no provocó cambios con respecto al diámetro medio de poro, pero el área bajo la curva fue mayor para la dosis más alta de SP (1% en peso) (Figura 3), que representa valores de porosidad más altos en los experimentos después de 91 días de curado y, por lo tanto, valores de resistencia a la compresión menores que los reportados para los morteros MK-cal (3,1 MPa para MK20 vs. 3,4 MPa para MK4) (Figura 3). El área bajo la curva fue menor para las muestras de cal que contenían los porcentajes de MK más altos (20%) y 0,5% de PNS (MK8), proporcionando así valores de resistencia a la compresión más altos (4 MPa).

El diámetro medio de poro aumentó de 0,56 μm para el mortero MK-cal (MK4) a 0,68 μm para MK-cal-0,5% en peso LS (MK16) o a 0,83 μm para MK-cal-1% LS (MK20) (Figura 3) a los 91 días de curado, lo que explica los valores más deficientes de la resistencia a la compresión (3,4 MPa MK4, 3 MPa MK16, 1,3 MPa MK20). Resultó evidente el incremento en el diámetro de tamaño de poro principal y también en el área bajo la curva para morteros LS, proporcionando consecuentemente menor resistencia mecánica.

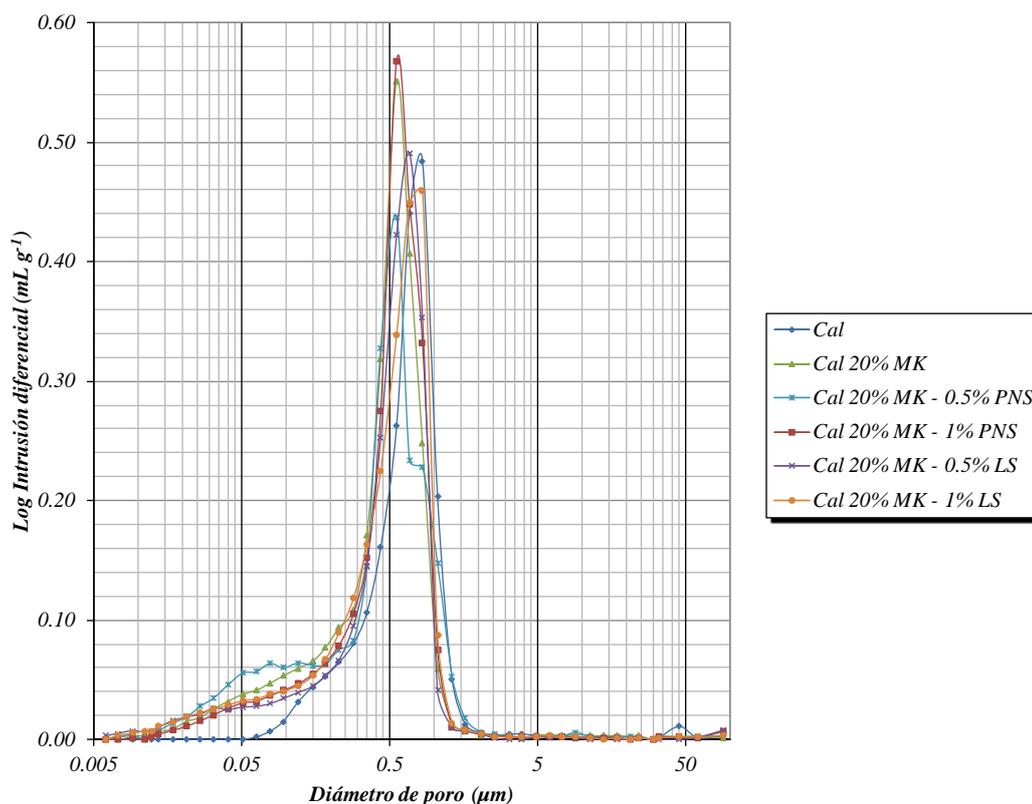


Figura 3. Distribución de tamaños de poro en muestras de morteros tras 91 días de curado

Se observó una mayor población de poros en el rango de poro 0,1-0,01 μm para los morteros con PNS. Los poros en ese rango se han atribuido a los poros de CSH [Drouet et al., 2015]. De nuevo, este resultado se correspondió con los del análisis térmico, en los que la formación de fases C-S-H, C-S-A-H y C-A-H se favoreció cuando estaba presente PNS.

Ensayos de durabilidad

Ensayos de hielo-deshielo

Las muestras del grupo control sometidas a la prueba de resistencia a las heladas (ciclos F-T, Freezing-Thawing, de congelación-descongelación) sufrieron una grave descomposición; de hecho fueron destruidas por completo después de un solo ciclo. Este resultado coincide con los datos previos de Izaguirre et al., 2010. La incorporación de MK claramente mejoró la durabilidad de los morteros frente a estos ciclos F-T, de una manera proporcional. Se pudo observar que las muestras con un 20% de MK soportaron hasta 24 ciclos F-T con deterioros severos sólo en el último ciclo. Nunes y Slizkova, 2016, han asignado este comportamiento favorable de los morteros que comprenden cal + MK al hecho de que la reacción puzolánica se mejora en condiciones húmedas.

Estos resultados están relacionados con la porosidad y la distribución del tamaño de poro. La clara reducción del diámetro medio de poro observada para los morteros de cal-MK en comparación con las muestras de cal sin adición puzolánica redujo la absorción de agua líquida, evitando su posterior congelación y daño por expansión y, en consecuencia, aumentando la durabilidad de este tipo de morteros.

Los valores de resistencia a la compresión (después de 7 y 14 ciclos F-T) se mantuvieron en cifras significativas para las muestras con las mayores adiciones de MK (20% en peso) (valores entre 1,5 y 2,5 MPa). Por el contrario, la resistencia a la flexión se vio afectada significativamente. Las fisuras observadas en MK4 aparecieron principalmente en las caras laterales. La resistencia a la compresión es paralela a las grietas longitudinales por lo que no se ve afectada. Sin embargo, la resistencia a la flexión se ve significativamente afectada por las grietas mencionadas, de acuerdo con el trabajo de Nunes y Slizkova, 2016.

La presencia de PNS en la muestra cal-MK fue ligeramente perjudicial para la durabilidad de las muestras, es decir, morteros con un 1%PNS y 20%MK (MK12) sufrieron destrucción total después de 19 ciclos F-T, y aquellos con 0,5%PNS y 20% MK (MK8) después de 20 ciclos. Contrariamente a lo descrito con PNS, el uso de LS provocó una durabilidad mucha menor de los morteros de cal-MK, con destrucción total después de sólo 10 y 12 ciclos FT cuando se añadieron, respectivamente, 0,5% y 1% de LS (muestras MK16 y MK20). A partir de estos últimos resultados, podríamos concluir que un uso combinado de LS y MK en morteros de cal aérea no desarrolla una resistencia adecuada contra los ciclos de hielo-deshielo, por lo que debería estudiarse un ajuste de la dosis. En la Figura 4 se ven imágenes de las muestras MK8 (con PNS) y MK16 (con LS) después de 10 ciclos F-T para ambos SPs.

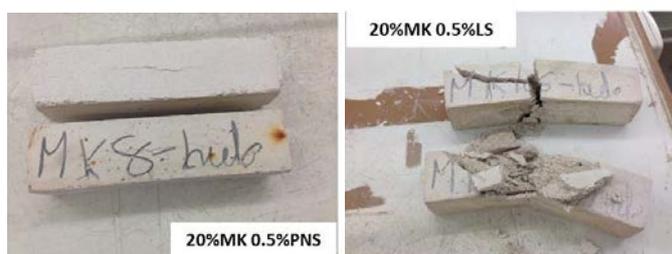


Figura 4. Comparativa de resistencia en muestras con PNS y LS tras 10 ciclos

Con respecto a la influencia de los SPs, las mayores variaciones en el tamaño medio de poro de las muestras fueron aquellas en las que se utilizó LS, aumentando notablemente los tamaños de poro (Figura 3) y consecuentemente proporcionando una mayor absorción de agua líquida. Por este hecho, la durabilidad de los morteros LS-MK-cal frente a ciclos hielo-deshielo fue la más baja.

Resistencia a la cristalización de sales: ataque por sulfatos

También se estudió la resistencia al ataque por sulfatos ($MgSO_4$). La mayor cantidad de MK no sólo no mejoró la durabilidad de los morteros sino que la empeoró. Las muestras con 6% de MK

(MK2) permanecieron hasta 27 ciclos con un grado intermedio de degradación (grado 3); sin embargo, las muestras con 10% de MK (MK3) sólo resistieron 12 ciclos antes de la destrucción, y las muestras con 20% (MK4) presentaron los menores valores de durabilidad con destrucción total después de 6 ciclos. Este resultado sugirió la presencia de compuestos de sulfato en las superficies [Duran et al., 2014; Izaguirre et al., 2010; Skaropoulou et al., 2009]. En el caso de morteros con PNS y MK, la mayor resistencia al ataque por sulfatos se observó cuando la cantidad de MK era intermedia (10%), para 0,5% de SP (MK7). En el caso de la adición de LS en el mortero MK-cal, se observó un comportamiento lineal: cuanto mayor era la cantidad de MK, mayor era el número de ciclos que la muestra toleraba en todos los porcentajes de SP. La Figura 5 representa las imágenes correspondientes a muestras con un 6% de MK y el mayor contenido en SP después de 5 ciclos de sulfato. Se observaron desintegraciones y pérdidas severas de una parte de los morteros en esta etapa.



Figura 5. Comparativa en muestras con PNS y LS tras 5 ciclos de cristalización de sales

Estos resultados tienen sentido al considerar la diferente velocidad de reacción y la formación de fases C-S-H. Como se menciona en las pruebas de porosidad, la formación de fases C-S-H, C-S-A-H y C-A-H se favoreció cuando estaba presente PNS. Cuando en la cal que contiene PNS se agregó un alto porcentaje de MK (MK8 y MK12), se favoreció la formación de fases de silicato y muy posiblemente de taumasita, fuertemente expansiva ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), que ha sido reportado como un importante mecanismo de degradación [Duran et al., 2014; Skaropoulou et al., 2009].

La mejora de la resistencia de los morteros de cal después de la adición de compuestos puzolánicos como MK se menciona también en artículos que tratan sobre el comportamiento de los morteros de cemento [Skaropoulou et al., 2009].

Conclusiones

El estudio del comportamiento en estado endurecido de morteros de cal aérea modificados con metakaolín (6,10 y 20%) y con superplastificantes (PNS o LS, 0,5 y 1%) mostró que las resistencias a compresión se incrementaban en función de la adición del componente puzolánico en la mezcla. Un exceso de aditivo superplastificante (1%) generó una menor resistencia a compresión, mientras que una adición del 0,5% favoreció, frecuentemente, las resistencias mecánicas, especialmente si se consideran largos tiempos de curado (1 año) y en particular para muestras con MK. Los ensayos de análisis térmico y de FTIR-ATR permitieron advertir que la carbonatación de la cal aérea se ve dificultada en presencia de LS, pudiendo asociarse a la

complejación de Ca^{2+} referida en la literatura para este aditivo químico. Las pérdidas de masa asociadas al agua unida a componentes hidráulicos se relacionaron con una mayor extensión de la reacción puzolánica en presencia del PNS.

Debe señalarse que las condiciones medioambientales elegidas para el curado (20°C y 60% HR) no favorecieron la formación de cantidades destacadas de fases hidráulicas. La microestructura de los morteros preparados mostró un menor tamaño medio de poro al añadir MK. Los aditivos químicos influyeron de manera diferente: se observó mayor tamaño de poro medio y mayor porosidad para muestras con LS, justificando así las peores resistencias mecánicas de estos materiales. La durabilidad también se relacionó con la estructura porosa: frente a ciclos de hielo/deshielo, los morteros presentaron mejor durabilidad al añadir MK. El PNS no resultó perjudicial en sistemas de cal+MK, todo lo contrario que LS.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MINECO (MAT2015-70728-P) y la Fundación "la Caixa". D. Jesús Fidel González-Sánchez agradece a la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra la concesión de la beca predoctoral.

Bibliografía

- Abbas, R., Abo-El-Enein, S.A., Ezzat, E-S., (2010) *Properties and durability of metakaolinblendedcements: mortar and concrete*, *Materiales de Construcción*, 60 (300), 33-49
- Amenta, M., Karatasios, I., Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kilikoglou, V., (2017) *The role of aggregate characteristics on the performance optimization of high hydraulicity restoration mortars*, *Construction and Building Materials*, 153, 527-534
- Arel, H.S., Aydin, E., (2017) *Effects of Ca-, Mg-, K-, and Na-lignosulfonates on the behaviour of fresh concrete*, *Construction and Building Materials*, 157, 1084-1091
- Azeiteiro, L.C., Velosa, A., Paiva, H., Mantas, P.Q., Ferreira, V.M., Veiga, R., (2014) *Development of grouts for consolidation of old renders*, *Construction and Building Materials*, 50, 352-360
- Baltazar, L.G., Henriques, F.M.A., Jorne, F., Cidade, M.T., (2014) *Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts*, *Construction and Building Materials*, 50, 584-597
- Borsoi, G., Lubelli, B., Van Hees, R., Veiga, R., Silva, A.S., (2017) *Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolimeconsolidants with improved properties*, *Construction and Building Materials*, 142, 385-394
- Bras, A., Henriques, F.M.A., (2012) *Natural hydraulic lime based grouts – The selection of grout injection parameters for masonry consolidation*, *Construction and Building Materials*, 26, 135-144
- Danner, T., Justnes, H., Geiker, M., Lauten, R.A., (2015) *Phase changes during the early hydration of Portland cement with Ca-lignosulfonates*, *Cement and Concrete Research*, 69, 50-60

- Dinakar, P., Sahoo, P.K., Sriram, G., (2013) *Effect of metakaolin content on the properties of high strength concrete*, International Journal of Concrete Structures and Materials, 7 (3), 215-223
- Drouet, E., Poyet, S., Torrenti, J.-M., (2015) *Temperature influence on water transport in hardened cement pastes*, Cement and Concrete Research, 76, 37-50
- Duran, A., Robador, M.D., Perez-Rodriguez, J.L., (2012) *Degradation of two historic buildings in Northern Spain by formation of oxalate and sulphate-based compounds*, International Journal of Architectural Heritage, 6, 342-358
- Duran, A., Navarro-Blasco, I., Fernandez, J.M., Alvarez, J.I., (2014) *Long-term mechanical resistance and durability of air lime mortars*, Construction and Building Materials, 58, 147-158
- El-Gamal, S.M.A., Amin, M.S., Ramadan, M., (2017) *Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin*, HRB Journal, 13 (1), 114-121
- Fernández, J.M., Duran, A., Navarro-Blasco, I., Lanás, J., Sirera, R., Alvarez, J.I., (2013) *Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars*, Cement and Concrete Research, 43, 12-24
- Frías Rojas, M., Cabrera, J. (2002) *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems*, Cement and Concrete Research, 32, 133-138
- Frías Rojas, M., (2006) *Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction*, Cement and Concrete Research, 36, 827-831
- Gameiro, A., Santos Silva, A., Veiga, R., Velosa, A., (2012) *Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing*, ThermochimicaActa, 535, 36-41
- Gameiro, A., Santos Silva, A., Faria, P., Grilo, J., Branco, T., Veiga, R., Velosa, A., (2014) *Physical and chemical assessment of lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio*, Cement and Concrete Composites, 45, 264-271
- Hallal, A., Kadri, E.H., Ezziane, K., Kadri, A., Khelafi, H., (2010) *Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste*, Construction and Building Materials, 24, 1418-1423
- Izaguirre, A., Lanás, J., Alvarez, J.I., (2010) *Ageing of lime mortars with admixtures: Durability and strength assessment*, Cement and Concrete Research, 40 (7), 1081-1095
- Lanás, J., Sirera, R., Alvarez, J.I., (2005) *Compositional changes in lime-based mortars exposed to different environments*, ThermochimicaActa, 429 (2), 219-226
- Lanás, J., Sirera, R., Alvarez, J.I., (2006) *Study of the mechanical behavior of masonry repair lime-based mortars cured and exposed under different conditions*, Cement and Concrete Research, 36 (5), 961-970
- Navarro-Blasco, I., Perez-Nicolas, M., Fenrandez, J.M., Duran, A., Sirera, R., Alvarez, J.I., (2014) *Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanicreactives*, Construction and Building Materials, 73, 1-12

- Ng, S., Justness, H., (2016) *Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash*, Cement and Concrete Composites, 65, 41-54
- Nunes, C., Slizkova, Z., (2016) *Freezing and thawing resistance of aerial lime mortar with metakaolin and a traditional water-repellent admixture*, Construction and Building Materials, 114, 896-905
- Ouyang, X., Qiu, X., Chen, P., (2006) *Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate-a potentially useful water reducer*, Colloids Surface A, 282-283, 489-497
- Pérez-Nicolás, M., Duran, A., Navarro-Blasco, I., Fernandez, J.M., Sirera, R., Alvarez, J.I., (2016) *Study on the effectiveness of PNS and LS superplasticizers in aire lime-based mortars*, Cement and Concrete Research, 82, 11-22
- Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Ortega-Huertas, M., Hansen, E., (2005) *Nanostructure and irreversible colloidal behavior of Ca(OH)₂: Implications in cultural heritage conservation*, Langmuir, 21, 10948-10957
- Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J., (2001) *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*, Cement and Concrete Composites, 23, 441-454
- Santos Silva, A., Gameiro, A., Grilo, J., Veiga, R., Velosa, A., (2014) *Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition*, Applied Clay Science, 88-89, 49-55
- Shi, C., He, T-S., Zhang, G., Wang, X., Hu, Y., (2016) *Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete*, Construction and Building Materials, 108, 48-55
- Singh, L.P., Bhattacharyya, S.K., Shah, S.P., Mishra, G., Ahalawat, S., Sharma, U., (2015) *Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: part I*, Construction and Building Materials, 74, 278-286
- Skaropoulou, A., Tsvivilis, S., Kakali, G., Sharp, J.H., Swamy, R.N., (2009) *Long-term behaviour of Portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack*, Cement and Concrete Composites, 31 (9), 628-636
- Topçu, I.B., Atesin, O., (2016) *Effect of high dosage lignosulphonate and naphthalene sulphonate based plasticizer usage on micro concrete properties*, Construction and Building Materials, 120, 189-197
- Vejmelkova, E., Keppert, M., Kersner, Z., Rovnanikova, P., Cerny, R., (2012) *Mechanical, fracture-mechanical, hydric, thermal, and durability properties of lime-metakaolin plasters for renovation of historical buildings*, Construction and Building Materials, 31, 22-28
- Zapata, L.E., Portela, G., Suarez, O.M., Carrasquillo, O., (2013) *Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions*, Construction and Building Materials, 41, 708-716
- Zhang, Y., Kong, X., (2015) *Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes*, Cement and Concrete Research, 69, 1-9



Universidad
de Navarra



FICAL
Fórum Ibérico de la Cal