

# ¿EXISTEN DIFERENCIAS EN LAS CALES APAGADAS POR DISTINTOS MÉTODOS TRADICIONALES?: LA EXPERIENCIA DE ZONE (BS)

*Rosell, Joan Ramon<sup>1</sup>*

*\*Haurie, Laia<sup>1</sup>*

*Bosch, Montserrat<sup>1</sup>,*

*Rattazzi, Andrea<sup>2</sup>*

*Cantalapiedra, Inma R.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Escola Politècnica Superior d'Edificació, Universitat Politècnica de Catalunya*

*<sup>2</sup>Università degli Studi di Bologna, Facoltà di Architettura*

## ABSTRACT

En Julio 2009, fuimos invitados a asistir al apagado de una cal cocida en un horno tradicional de principios de siglo, restaurado por los hermanos Cagni Murì en 1997, en el marco de un curso organizado por el Forum Italiano Calce, en Zone (BS). Dicha cal fue apagada siguiendo tres métodos tradicionales: ordinario por aspersión, “grande aqua” y por breve inmersión.

A lo largo de los distintos procesos de apagado, se realizaron medidas de temperatura mediante termopares y una cámara de termovisión.

A partir de las diferentes muestras obtenidas de cal apagada, se procedió a la caracterización completa mediante diferentes técnicas instrumentales como, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétrico (TG), superficie específica (BET) y tamaño de partícula por dispersión laser. También se estudió la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Simultáneamente, se han reproducido en laboratorio distintos apagados de la cal viva de Zone, variando la proporción agua/sólido, y por tanto, variando la temperatura máxima conseguida, con el fin de disminuir la variabilidad del proceso tradicional y poder estudiar mejor únicamente el efecto de la temperatura de apagado.

El análisis de los primeros resultados nos permite avanzar que existen diferencias en la distribución del tamaño de partícula, así como en los productos de hidratación que se forman en función del proceso de apagado.

## 1. Introducción

La cal ha sido utilizada como material de construcción en morteros y enlucidos desde tiempos ancestrales. A pesar de la disminución de su uso debido a la introducción y rápida implantación del cemento a mediados del siglo XIX, la cal sigue siendo uno de los principales materiales a tener en cuenta en obras de restauración [1]. Esto es de especial relevancia en el caso de conservación de patrimonio ya que los morteros de cal exhiben mejor compatibilidad con materiales tradicionales como piedra y fábrica que el cemento y los materiales poliméricos [2].

La calidad de la cal se ha relacionado tradicionalmente con factores como el método de apagado o la antigüedad de las pastas de cal [3]. La experiencia y oficio de los profesionales implicados en el ciclo de la cal, desde el apagado hasta la aplicación, son también agentes clave para el éxito en el uso de estos materiales. Actualmente, los métodos tradicionales y las profesiones están siendo progresivamente abandonados lo cual puede llevar a una pérdida de este valioso conocimiento. Diferentes estudios se están llevando a cabo a fin de establecer la influencia del efecto de diferentes parámetros en las propiedades de las pastas de cal [4, 5]. En este trabajo se han estudiado las características de diferentes métodos de apagado tradicionales, así como la influencia de estos en las propiedades de las pastas de cal resultantes.

Los diferentes apagados tradicionales se llevaron a cabo en julio de 2009 en Zone (Italia) en el marco de una jornada organizada por el Forum Italiano de la Calce. La materia prima para el apagado fue obtenida por calcinación de rocas dolomíticas de la zona en un horno tradicional restaurado en 1997 por los hermanos Cagni Muri. A continuación se describen los diferentes métodos de apagado utilizados:

### Apagado por aspersión (Z2)

El método de apagado por aspersión (Z2) consistió en extender terrones de cal en una balsa de madera de unos 3 x 6 m y 0,4 m de altura, desechando las piedras aparentemente mal cocidas y las impurezas. A continuación se regó abundantemente la cal, tal y como se muestra en la fig. 2, se desmenuzaron los fragmentos más grandes con la ayuda de palas de madera para facilitar la mezcla y la disgregación de los terrones, produciéndose así el proceso de apagado. Los “grappiers” y las impurezas se eliminaron por tamizado en continuo, a continuación se decantó la pasta de cal, fig.2, y se clasificó por tamaños en dos fases según la sedimentación.



Figura 1. Apagado por aspersión en balsa



Figura 2. Decantación de la lechada de cal

### Grande Aqua (Z3)

En este caso se excavó un pequeño pozo en el suelo de dimensiones aproximadas 1,2 x 0,6 m y 1 m de profundidad que se llenó, hasta la mitad, con las piedras calcinadas procedentes del horno de cal. Se vertió en el pozo una cantidad aproximada de 200 litros, fig. 3, y se esperó a que la cal empezase a bullir. Pasados unos minutos se vertieron otros 400 litros y se removió la pasta de cal, como puede observarse en la fig. 4. En algunas experiencias previas realizadas con este sistema, la exotermia del proceso ha provocado una explosión de cierta virulencia.



Figura 3. Vertido de 200 L de agua



Figura 4. Agitación de la cal apagada por el método "Grande aqua"

### Inmersión breve (Z4)

Este tercer sistema de apagado estudiado durante la jornada consistió en llenar de roca calcinada un cesto de mimbre para unos 15/20 litros, e introducirlo en un pozo de agua hasta su completa inmersión. Como se ilustra en las figs. 5 y 6 el cesto se retiró casi inmediatamente y se dejó a la intemperie mientras la cal se hidrataba, aumentando de volumen y temperatura durante un proceso que puede llegar a durar varias horas.



Figuras 5 y 6. Proceso de apagado por inmersión breve

A fin de completar el estudio se ha realizado el apagado de la piedra calcinada en Zone (Z1) en el laboratorio, variando las relaciones de agua y cal y controlando las temperaturas de apagado. Las propiedades de las pastas resultantes se han analizado de la misma manera que para las pastas obtenidas con los procesos tradicionales.

## 2. Materiales y técnicas de análisis

La tabla 1 muestra la nomenclatura, proceso de apagado y tipo de cal de las distintas muestras estudiadas. En todos los casos el material de partida ha sido la piedra calcinada en el horno tradicional de Zone (Z1).

Muestra	Proceso de apagado	Tipo de cal
Z2	Por aspersión	Cal en pasta
Z3	“Grande aqua”	Cal en pasta
Z4	Immersion breve	Cal en polvo
Z1 1:2	Lab, Relación: 2:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:3	Lab, Relación: 3:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:4	Lab, Relación: 4:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta
Z1 1:5	Lab, Relación: 5:1 (Agua:cal viva)	Cal en pasta

Tabla 1. Identificación de las muestras

El registro de las temperaturas de apagado, tanto in situ como en laboratorio, se realizó mediante un conjunto de termopares tipo K conectados a un dispositivo de almacenamiento de datos. Durante los apagados tradicionales se usó también un equipo de termovisión InfraCAM SD de FLIR Systems, que permite medir la radiación infrarroja producida por un elemento entre -15 y 350°C. El receptor de infrarrojos se ajustó para una emisividad de 0,9.

Para caracterizar las muestras de cal se utilizaron las siguientes técnicas:

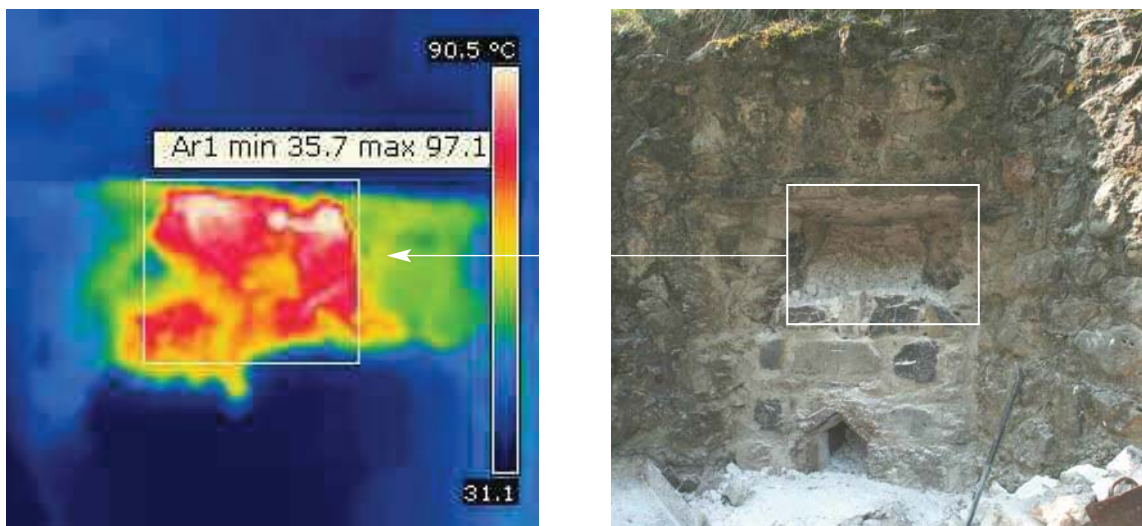
- Fluorescencia de rayos X (FRX) utilizada para determinar la composición química de la muestra Z. El equipo usado es un espectrofotómetro secuencial Philips PW2400.
- Difracción de rayos X (DRX). Los espectros de las muestras Z2, Z3 y Z4 se obtuvieron mediante radiación con Cu Ka 1 con un difractómetro Panalytical alfa powder. Las muestras de cal fueron secadas en atmósfera de nitrógeno para prevenir la carbonatación.
- La distribución del tamaño de partículas se ha determinado con un equipo Beckman Coulter LS 13 320. El disolvente utilizado es agua y se utilizaron ultrasonidos para homogeneizar la muestra y deshacer los agregados.
- La superficie específica ha sido medida con el método BET con un equipo Micromeritics Tristar 3000.
- El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) se ha utilizado una termobalanza Mettler Toledo TGA-SDTA 851e/SF/1100, en aire, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min para un rango de 25 a 1000°C.

- La morfología superficial de las muestras ha sido observada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi H-4100FE.
- La viscosidad de las muestras de pasta de cal Z2 y Z3 se ha obtenido con un viscosímetro rotacional Thermo Haake Viscotester 7L Plus. Las muestras se han dispersado en agua hasta un 30 % de contenido sólido. La lechada resultante ha sido homogeneizada durante 2 minutos y analizada usando los vástagos L3 y L4. Durante 4 minutos se somete la muestra a una rotación de 10 r.p.m. y se toman datos de tiempo (s.), par(Pa) y viscosidad (Pa.s). El valor de la viscosidad se determina a partir del promedio de los últimos 20 seg.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Evolución de las temperaturas durante el apagado de la cal

Las figs. 7 y 8 muestran las temperaturas de la cal viva momentos antes de sacarla del horno de calcinación. A pesar de llevar una semana apagado se puede observar en la termografía que la roca calcinada todavía conserva temperaturas próximas a los 90°C.



Figuras 7 y 8. Termografía correspondiente a la zona de descarga del horno

### 3.1.1 Apagado por aspersion en balsa de madera

Como se puede observar en la fig. 9, el proceso de apagado por aspersion comporta una heterogeneidad en cuanto a las temperaturas registradas, relacionadas con la cantidad de agua. En aquellas zonas en las que la cal está completamente anegada, el calor se disipa rápidamente por lo que las temperaturas registradas son más bajas, mientras que en aquellas zonas no anegadas, las temperaturas son superiores, alcanzando en algunos puntos más de 100°C.

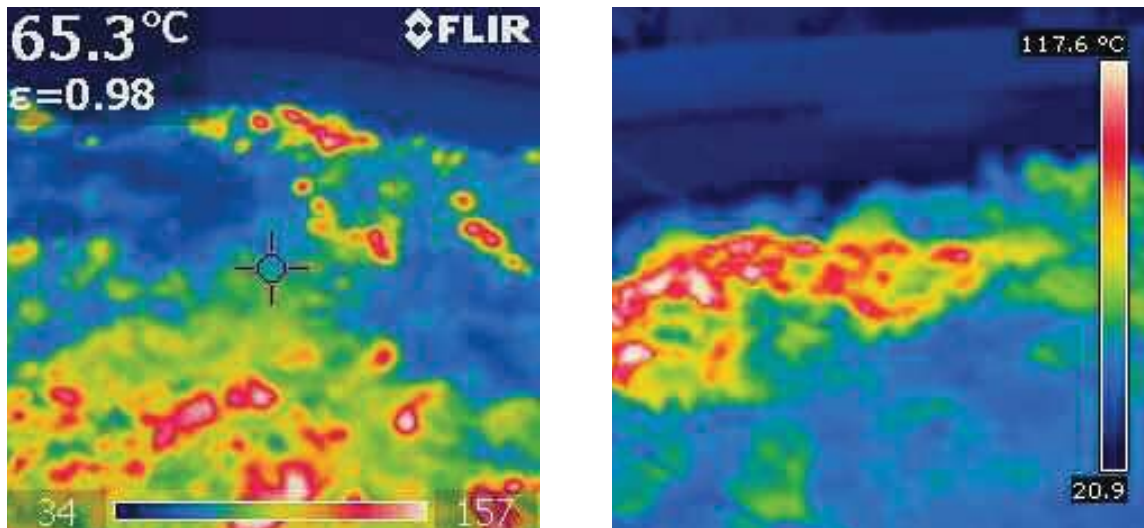


Fig. 9. Termografías de la balsa de madera durante el apagado de la cal



Fig. 10. Detalle de las temperaturas alcanzadas durante el apagado en balsa, se alcanzan hasta 99°C

En cambio, durante el proceso de decantación y antes del tamizado de la lechada de cal, tanto las lecturas con la cámara termográfica, fig. 11, como las lecturas de los termopares, fig. 12, muestran unas temperaturas muy homogéneas y que oscilan entre los 40/50 °C.

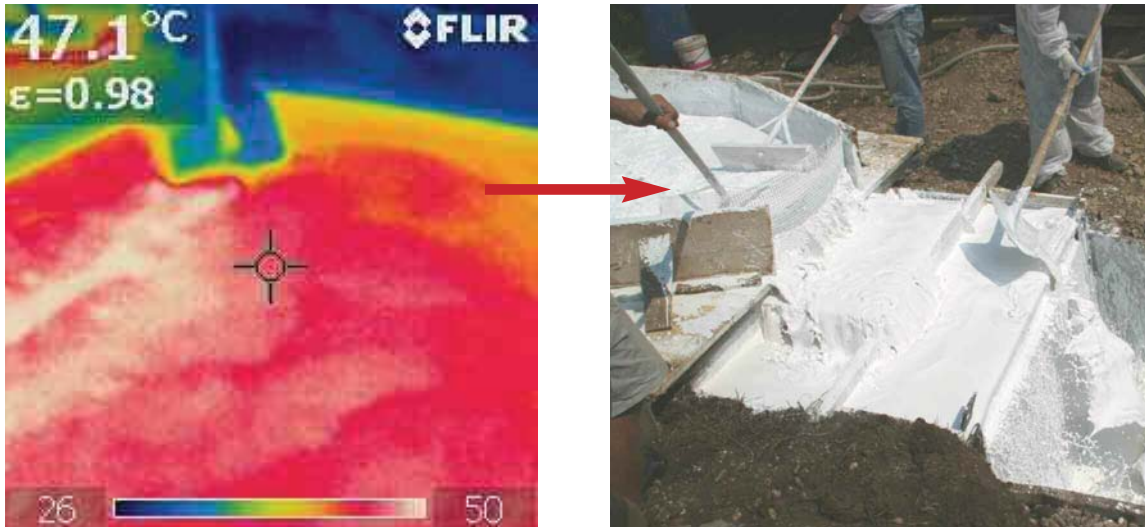


Fig. 11. La temperatura de la pasta de cal una vez homogeneizada en la balsa ronda los 50°C

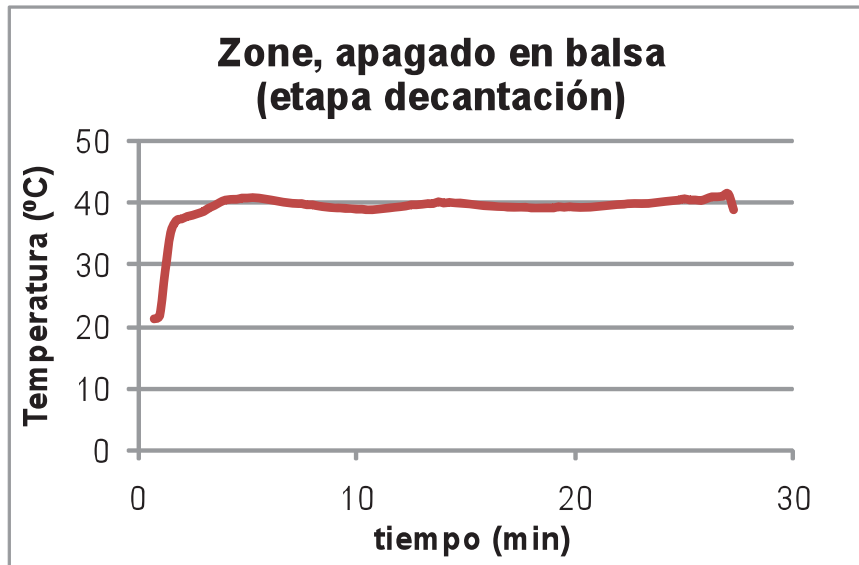


Fig. 12. Evolución de las temperaturas durante la etapa de decantación del apagado en balsa

### 3.1.2 Apagado Grande Aqua

En este caso las temperaturas de apagado alcanzan los 100°C cuando se produce el primer contacto entre el agua y la cal viva, pero el exceso de agua que se añade al proceso causa una rápida disipación del calor e incluso una reducción de la temperatura al remover la pasta de cal. Al cabo de un tiempo la temperatura se estabiliza entorno a los 50°C., tal y como se observa en la gráfica presentada en la fig. 13.

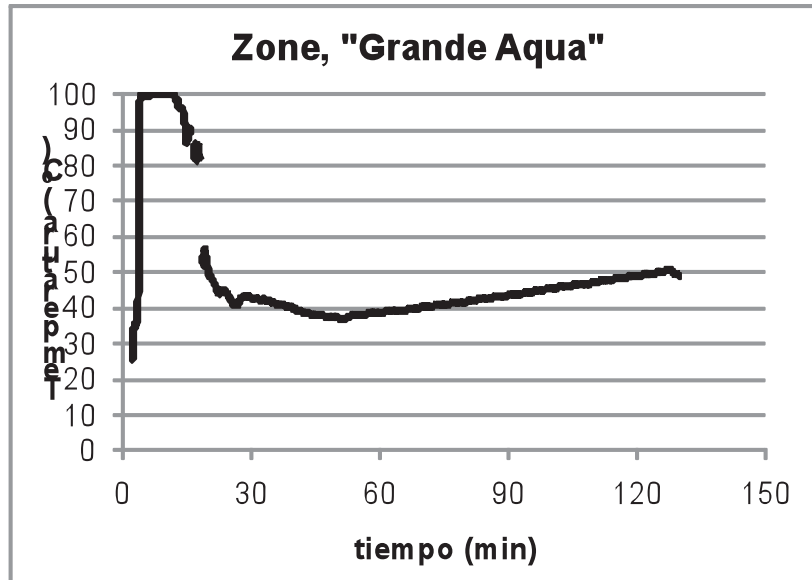


Fig. 13. Evolución de las temperaturas durante el proceso de apagado "Grande Aqua"

### 3.1.3 Apagado por inmersión breve

A diferencia de los dos casos anteriores el producto resultante de este apagado no es una cal en pasta, sino cal en polvo. La escasez de agua utilizada en este proceso explica las altas temperaturas que se generan en el interior de la masa (hasta 350°C) y que se mantienen por encima de los 100°C a lo largo de las 3,5 horas siguientes desde el inicio del proceso (figs. 14 y 15).

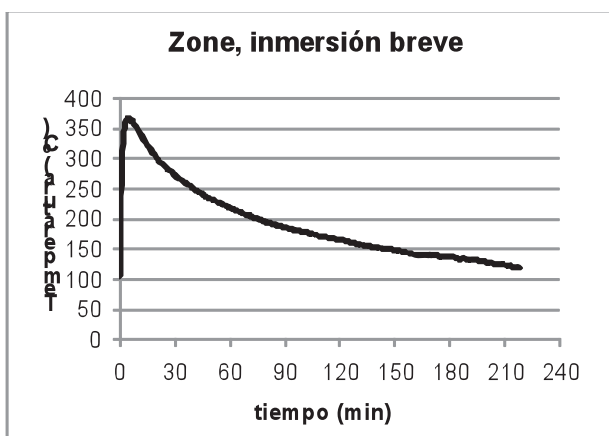


Fig. 14. Evolución de las temperaturas durante el proceso de inmersión breve.

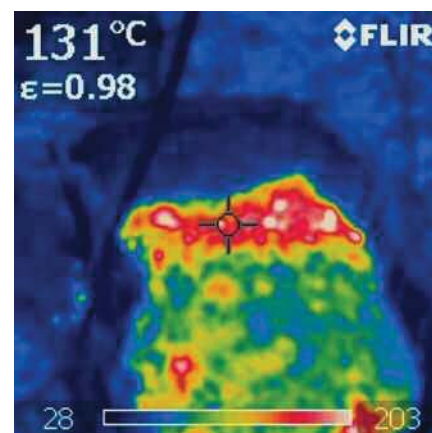


Fig. 15. Detalle de las temperaturas. En el cesto.



### 3.1.4 Apagado en laboratorio

En los procesos de apagado realizados en laboratorio a partir de las muestras Z1, la temperatura máxima alcanzada disminuye con el aumento del agua añadida, pero en ningún caso se superan los 75 °C para las distintas relaciones cal/agua estudiadas (fig. 16).

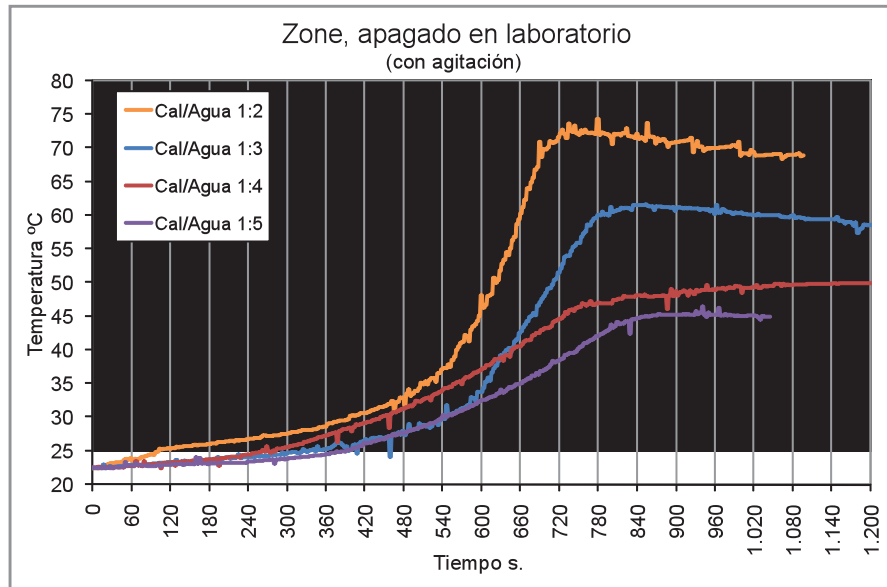


Fig. 16. Evolución de las temperaturas de apagado para diferentes ratio de agua/cal

### 3.2. Caracterización de las cales

El análisis por FRX de la muestra Z1, obtenida por calcinación de roca dolomítica en horno tradicional, revela la presencia mayoritaria de calcio y magnesio. La composición expresada en forma de porcentajes de óxidos es de 57 % de CaO y de 38 % de MgO.

Los espectros de DRX de las muestras apagadas in situ se presentan en las figs. 17 y 18. En todos los casos la fase cristalina principal se corresponde con el hidróxido de calcio (portlandita). Asimismo, en los espectros de las muestras Z2 y Z3 también aparecen los picos característicos de hidróxido de magnesio (brucita), mientras que para Z4 se distinguen los óxidos de magnesio originales (periclasa) y no se detectan hidróxidos de magnesio. Este hecho puede explicarse en relación con la diferente cinética de hidratación del CaO y del MgO. La hidratación de la cal viva para formar Ca(OH)<sub>2</sub> es más rápida que la hidratación de la periclasa (MgO) como ocurre a través de un mecanismo que implica cuatro fases [6]. Si se produce una falta de agua durante el apagado, como sucede en el caso del proceso por inmersión breve (Z4), puede verse favorecida la formación de Ca(OH)<sub>2</sub> frente a la de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Por otro lado, la hidratación lenta de la periclasa puede explicar el incremento diferido de temperatura observado para la muestra Z3, obtenida mediante el proceso de apagado “grande agua” (fig.13). En este caso, la adición súbita de gran cantidad de agua y la ausencia de agitación puede provocar que las partículas de CaO, más reactivas, se hidraten antes y, en consecuencia, los núcleos de MgO lo hagan de forma diferida y de manera menos exotérmica.

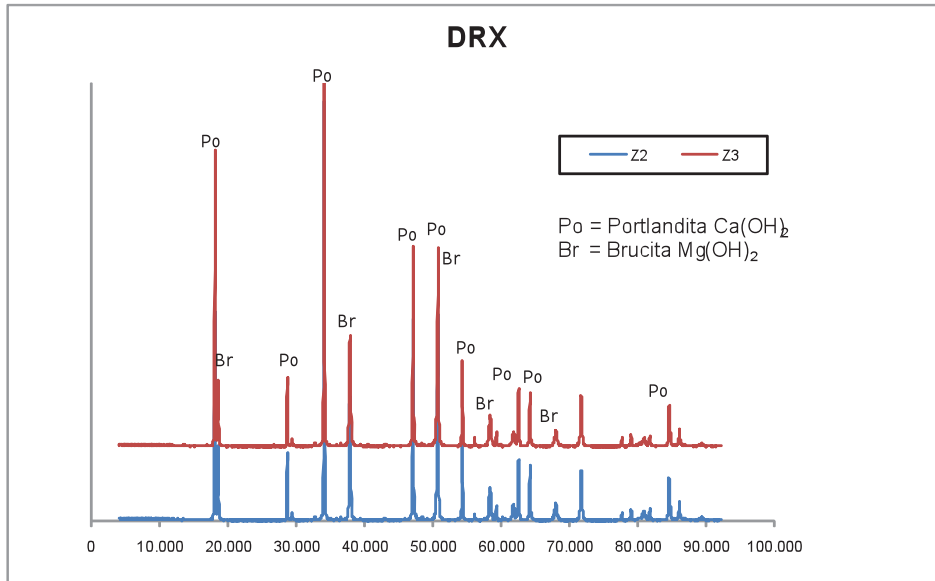


Fig. 17. Difractograma de las muestras de cal Z2 y Z3 previamente secadas en atm. N2

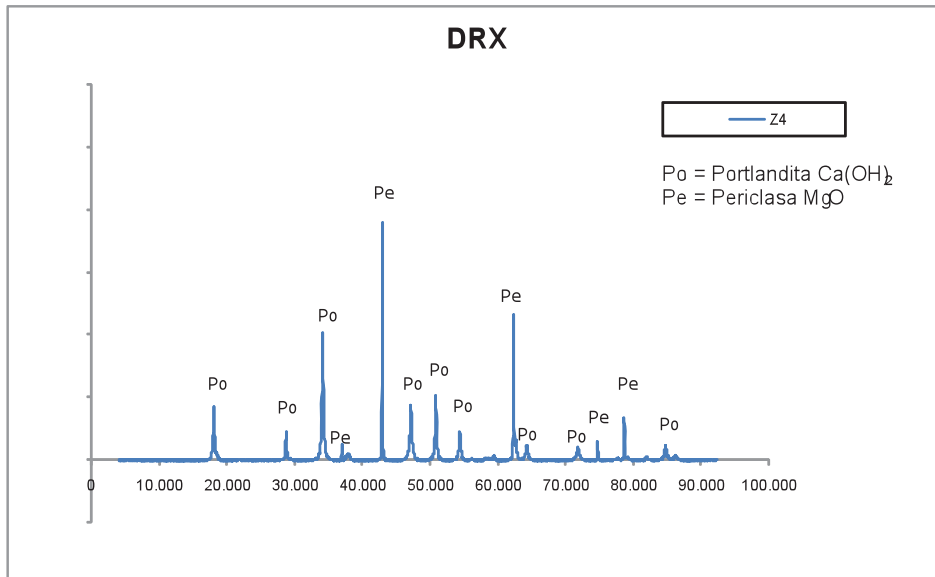
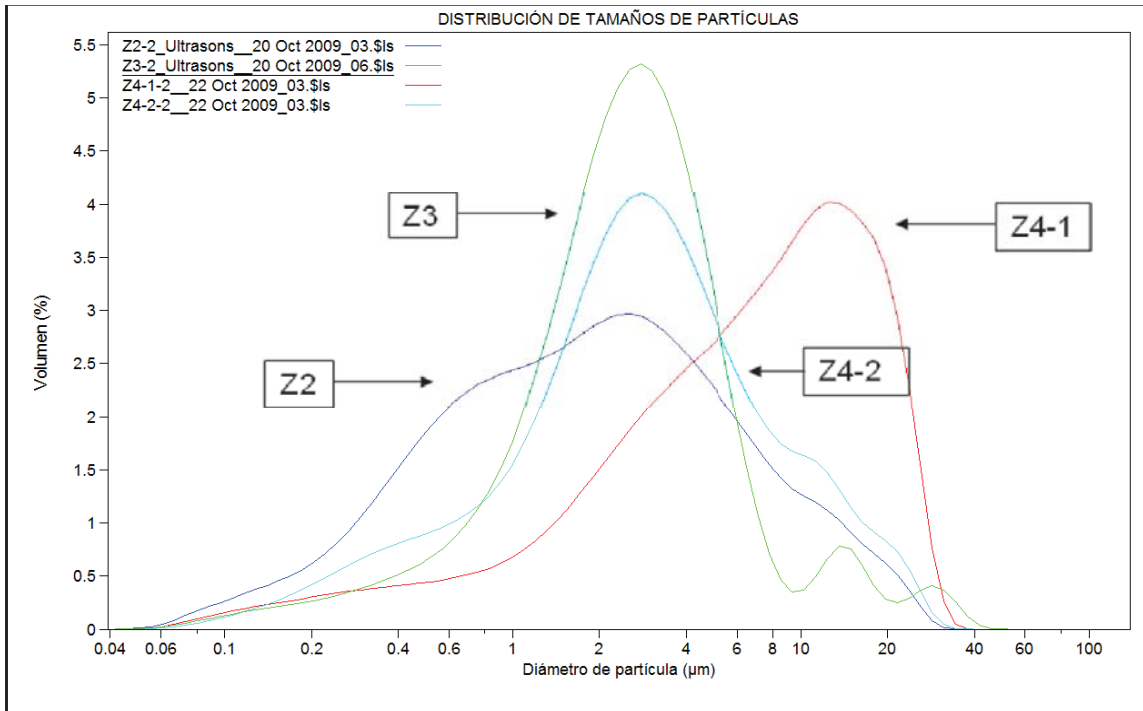


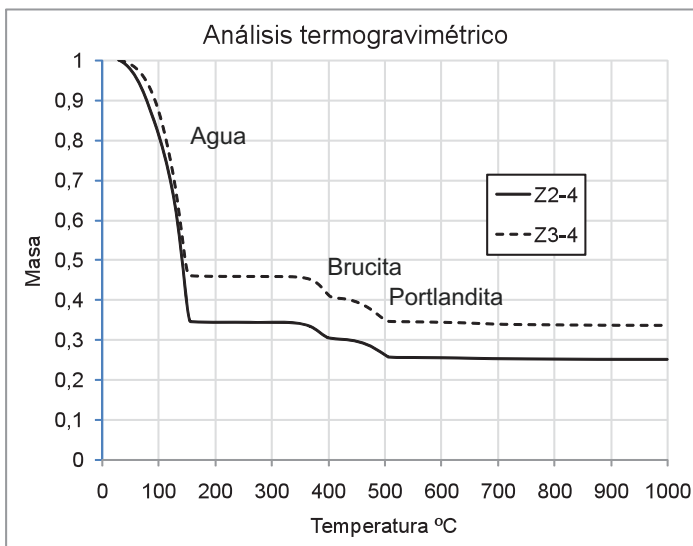
Fig. 18. Difractograma de la muestra Z4 se observan picos de cal viva y periclase

La fig. 19 ilustra la distribución volumétrica del tamaño de partículas para las muestras Z2 y Z3 y para las dos fracciones de tamizado secas de las muestras Z4: Z4.1 ( $> 80\mu\text{m}$ ) y Z4.2 ( $< 80\mu\text{m}$ ). Como puede observarse en el cuadro de la figura, el proceso de apagado por inmersión breve da lugar a mayores tamaños de partícula, mientras que el sistema de apagado por aspersion, con grandes aportaciones de agua, agitación y decantación, proporciona valores de tamaño de partícula inferiores. Aunque se han podido observar partículas pequeñas en todas las muestras, la amplia distribución del tamaño de partículas, con colas de distribución superiores a  $40\mu\text{m}$ , se debe probablemente a la existencia de aglomerados.



	< 10 %	< 25 %	< 50 %	< 75 %	< 95 %	
<b>Z-2</b>	0,36	0,76	1,91	4,39	13,89	
<b>Z-3</b>	0,77	1,52	2,57	4,07	12,99	
(> 80 µm) <b>Z-4.1</b>	1,16	3,16	7,30	13,53	23,04	
(< 80 µm) <b>Z-4.2</b>	0,57	1,47	2,87	5,47	15,44	µm

Fig. 19. Curvas de distribución de tamaños de las diferentes muestras de cal y valores del tamaño en función del porcentaje retenido (cuadro inferior)



Normalizado al 100%	Z-2	Z-3
Portlandita	59,87	60,63
Brucita	40,13	39,37
Agua liq.	65,56%	54,07%

Fig. 20. Curvas de pérdida de masa frente a la temperatura de las pastas de cal Z2 y Z3

La fig. 21 muestra las curvas de pérdida de peso con la temperatura de las muestras Z2 y Z3 obtenidas mediante los análisis termogravimétricos. Se observa un primer salto alrededor de 100°C correspondiente al agua presente en la pasta de cal. A continuación distinguimos en los dos casos una pérdida de peso aproximadamente a 340°C y otra alrededor de 450°C. Estas descomposiciones corresponden a la deshidratación del hidróxido de magnesio y del hidróxido de calcio respectivamente.

La cuantificación de los porcentajes de Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> y agua de cada muestra revelan una mayor cantidad de Ca(OH)<sub>2</sub> y agua en la muestra Z2. Este hecho se podría relacionar con una intercalación mayor de agua en la estructura del hidróxido cuando el apagado se produce bajo condiciones menos agresivas.

Siguiendo esta tendencia, los registros de viscosidad que se muestran en la fig.22, revelan que pasados los tres meses de edad, la muestra Z2 tenía una viscosidad significativamente superior a la de la muestra Z3, comparable con las de otras cales más antiguas.

Las diferencias en las características morfológicas obtenidas de las muestras observadas con SEM (fig. 23), con formas de partícula más geométricas y definidas para la muestra Z2, reafirman los resultados de viscosidades y de presencia de agua obtenida con el TGA.

La morfología de las partículas indica una mayor definición de los cantos y la geometría de las partículas para la muestra Z2 y, tal y como puede observarse en la fig. 23, una forma menos definida y con más tendencia a formar aglomerados para la muestra Z4 apagada en condiciones de déficit de agua y altas temperaturas.

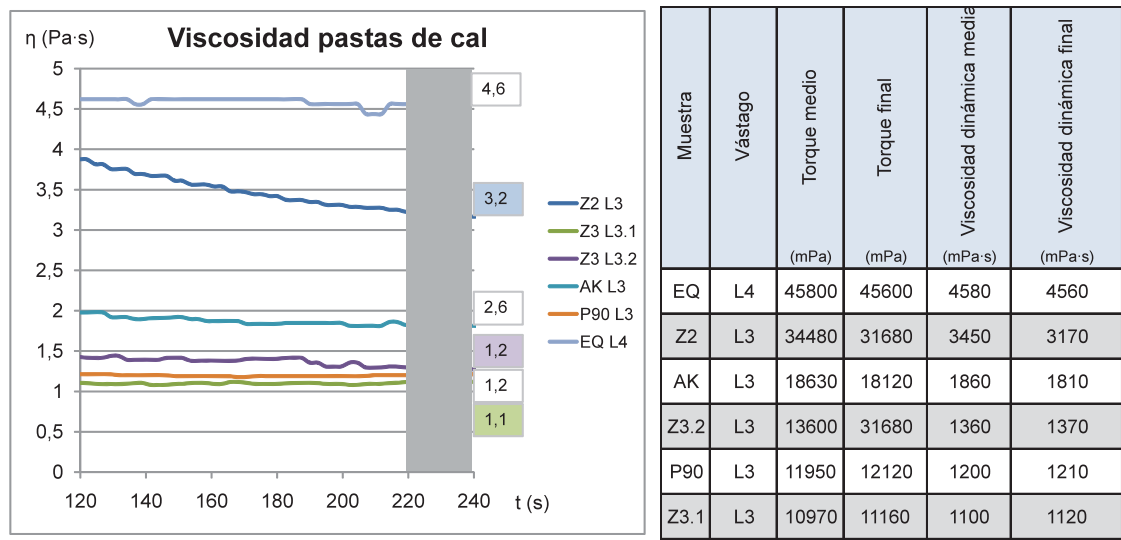


Fig. 21. Resultados de las medidas de viscosidad. La muestra EQ corresponde a una cal caliza en pasta de 25 años de envejecimiento, la muestra AK corresponde a una cal caliza en pasta de 3 años de envejecimiento y la muestra P90 corresponde a una cal en polvo CL90.

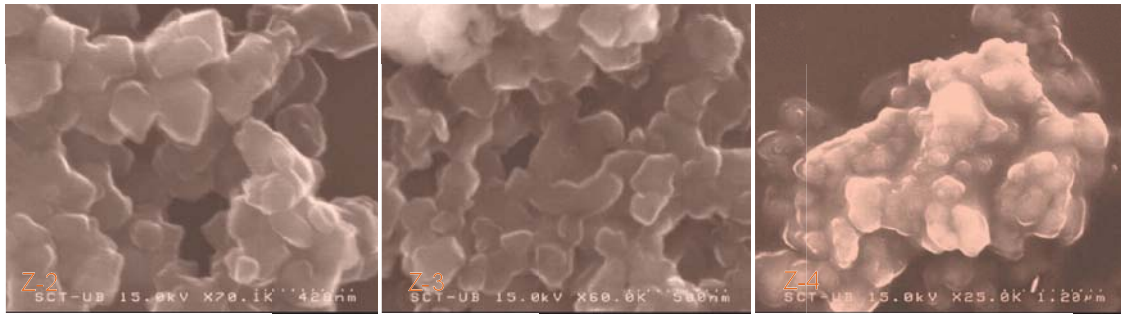


Fig. 23. Imágenes obtenidas por SEM de las muestras Z2, Z3 y Z4.

#### 4. Conclusiones

Los tres productos de cal hidratada estudiados, producidos a partir de una misma cal viva en terrones, y apagada de diferentes maneras, han mostrado algunas diferencias significativas.

En cuanto a la composición, el apagado por inmersión breve no da lugar a la hidratación del óxido de magnesio a causa de la falta de agua inicial y de la menor cinética de hidratación de la periclasa frente a la cal viva. No se han detectado diferencias de composición entre las cales procedentes de los otros dos métodos.

El apagado en balsa da lugar a cales con menores tamaños de partícula y con mayores viscosidades a tres meses de envejecimiento.

#### REFERENCIAS

- [1] Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V. (2005), Cement and Concrete Research. 35, 1577–1586
- [2] Degryse P., Elsen J., Waelkens M. (2002), Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation. Cement and Concrete Research. 32 1457–1463
- [3] Cazalla O., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cultrone G., De la Torre M. J. (2002). Aging of Lime Putty: Effects on Traditional Lime Mortar Carbonation. Journal of the American Ceramic Society. 83, 5, 1070–1076
- [4] Rodriguez-Navarro C., Hansen E., Ginell W. S. (1998) Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty. Journal of the American Ceramic Society. 81, 11, 3032–3034

[5] Atzeni C., Farci A., Floris D., Meloni P. (2004) Effect of Aging on Rheological Properties of Lime Putty. *Journal of the American Ceramic Society*. 87, 9, 1764-1766

[6] Kato Y., et. Al. (1996), Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 16, 11, 853-862

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Foro Italiano Calce, por permitirles participar en el workshop organizado en Zone. Asimismo agradecer a la Generalitat de Catalunya por el financiamiento obtenido en el proyecto GICITED 2009 SGR 878, y al Ministerio de Educación y Ciencia (Spain), por el proyecto FIS2008-06335-C02-01.