

# Materiales <sup>de</sup> Construcción

---

Volumen 62 Nº 306

abril-junio 2012

Madrid (España) ISSN: 0465-2746

---



MINISTERIO  
DE ECONOMÍA  
Y COMPETITIVIDAD

 CSIC

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

# Diferencias en las propiedades reológicas de suspensiones de cal calcítica y dolomítica: influencia de las características de las partículas e implicaciones prácticas en la fabricación de morteros de cal

## *Differences in the rheological properties of calcitic and dolomitic lime slurries: influence of particle characteristics and practical implications in lime-based mortar manufacturing*

A. Arizzi<sup>(\*)</sup>, R. Hendrickx<sup>(\*\*)</sup>, G. Cultrone<sup>(\*)</sup>, K. Van Balen<sup>(\*\*)</sup>

Recepción/Received: 20-I-11  
Aceptación/Accepted: 16-V-11  
Publicado online/Online publishing: 14-VII-11

### RESUMEN

El estudio de las propiedades reológicas de suspensiones de cal es una herramienta muy útil para evaluar la trabajabilidad de morteros de cal. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento en suspensión de dos cales hidratadas, de composición calcítica y dolomítica, mediante dos tipos de reómetros con geometría y modalidades distintas de medida. Los resultados obtenidos se han interpretado teniendo en cuenta las diferencias en la microestructura y las propiedades de superficie de las partículas en suspensión. Las partículas de cal calcítica están formadas por aglomerados angulares y polidispersos y, una vez dispersadas en agua, presentan un comportamiento tixotrópico. Por su parte, la cal dolomítica está formada por nanopartículas y pequeños agregados redondeados y muestra en suspensión un pronunciado comportamiento plástico. Esta importante diferencia entre las dos cales explica la preferencia tradicional de morteros de cal dolomítica para aplicaciones en revocos.

**Palabras clave:** cal, reología, trabajabilidad, área superficial, microestructura.

### SUMMARY

*The study of the rheological properties of lime suspensions is a useful means to evaluate the workability of lime mortars. In this work, we studied the flow behaviour of two industrial hydrated limes, one of calcitic and the other of dolomitic composition, by means of two types of rheometer with different geometry and setup mode. The obtained results were interpreted taking into account the differences in microstructure and surface properties of the suspended particles. Calcitic lime dry particles are formed by angular and polydisperse clusters and, once dispersed in water, they behave like thixotropic materials. On the other hand, the dolomitic lime is formed by nanoparticles and small round cluster and it shows a pronounced plastic behaviour in suspension. This fundamental difference between the two materials explains the traditional preference for dolomitic lime mortars for plastering and rendering applications.*

**Keywords:** lime, rheology, workability, surface area, microstructure.

<sup>(\*)</sup> Universidad de Granada (Granada, España).

<sup>(\*\*)</sup> Catholic University of Leuven (Heverlee, Belgium).

## 1. INTRODUCCIÓN

La preparación de cales con alta plasticidad es esencial para la obtención de morteros con buenas cualidades en estado fresco y endurecido. Por esta razón la trabajabilidad de los morteros y los factores que intervienen en este aspecto son hoy ampliamente investigados. Muchos estudios indican que solo combinando adecuadamente los efectos producidos por la densidad de empaquetamiento (1), la razón agua/aglomerante, la forma y distribución de tamaño de las partículas (2-4), el contenido en aire (5, 6), la presencia y tipos de adiciones (6, 7) y la adición de filleres (8) se pueden obtener pastas de mortero con buena trabajabilidad.

Además de estos factores, la trabajabilidad de los morteros también depende del efecto que las partículas de cal ejercen sobre la viscosidad. Para cales de igual composición, se ha demostrado que las pastas de cal son más viscosas que las cales hidratadas (9). Estas últimas se obtienen en polvo mediante la adición de una cantidad estequiométrica de vapor de agua a la cal viva (CaO), mientras que las pastas de cal se apagan con agua en exceso y se dejan sumergidas durante un largo periodo de tiempo. En la literatura se indica también que la cal dolomítica presenta mejores propiedades reológicas que la calcítica para determinadas aplicaciones (por ejemplo, para revocos) (10). De hecho, a la primera se le atribuye un comportamiento más "plástico".

En este trabajo se pretende comprender las diferencias de plasticidad existentes entre las cales calcíticas y dolomíticas mediante el estudio de las características micro- y nanoestructurales de las partículas que las componen, así como de sus propiedades en suspensión. Las diferencias encontradas en la plasticidad de las dos cales se han relacionado con su microestructura y sus propiedades de superficie. La determinación de la carga de superficie de las partículas (definida por el potencial  $\zeta$ ) ha sido fundamental para corroborar la interpretación de las fuerzas coloidales (repulsión o atracción) que se establecen entre las partículas en agua (11), y que tienen una influencia importante sobre su estado de agregación.

Para alcanzar el objetivo de esta investigación, se han preparado suspensiones con diferentes concentraciones de cal, teniendo en cuenta la plasticidad que normalmente se pretende conseguir en aplicaciones prácticas. En efecto, la densidad de empaquetamiento de las partículas es un parámetro clave en la reología de las cales calcíticas y dolomíticas. En este trabajo se va a adoptar la terminología de Shapiro y Probststein (12), que relaciona el límite de fluidez con una fracción de empaquetamiento de las partículas sólidas, conocida con el nombre de *random loose packing* (RLP) y que define el *random close*

## 1. INTRODUCTION

*The preparation of a mortar paste with high plasticity is essential for obtaining mortars with good performances in both the fresh and hardened states, and this is why mortar workability and the factors affecting it are now being widely investigated. Several studies have pointed out that a workable mortar paste is achieved by optimally combining the effects of packing density (1), water/binder ratio, particle shape and size distribution (2-4), air content (5,6), presence and type of admixtures (6,7) and filler addition (8).*

*In addition to these factors, the workability of a mortar mixture depends greatly on the effect of the lime particles on the viscosity in suspension. For equal compositions the viscosity was demonstrated to be higher when lime putty is used instead of dry hydrated lime (9). The latter is obtained in powder by adding a stoichiometric amount of water vapour to the quicklime (CaO), whereas lime putties are slaked with water in excess and left submerged in water for some time. It is also stated in literature that DL has better rheological properties than CL for certain applications (for renders, for example) (10). More specifically, the first is claimed to behave more "plastic".*

*This paper concentrates on the difference of plasticity between calcitic and dolomitic lime by studying the micro- and nano-structural characteristics of their particles, as well as their properties in suspension. Differences found in the flow behaviour of the two limes were linked to their microstructure and surface properties. The determination of the surface charge of the particles (defined by the  $\zeta$ -potential) was fundamental for corroborating the interpretation of the colloidal forces (repulsion or attraction) established between particles in water (11), which has an important influence on their state of aggregation.*

*To this objective, lime slurries were prepared with different lime concentrations, considering the plasticity that is typically required for practical purposes. Particle packing density is a key parameter in the rheology of CL and DL. The approach in this article follows the terminology of Shapiro and Probststein (12), which correlates the fluidity limit with the random loose packing fraction (RLP) of the solid particles and which defines the random close packing (RCP) as the densest packing with random structure. The RLP and RCP values of the two limes will be compared with the maximum*

*packing* (RCP) como el empaquetamiento más denso con una estructura al azar. Los valores de RLP y RCP de las cales se compararán con la fracción máxima de empaquetamiento ( $\varphi_m$ ) que se obtendrá con las medidas reológicas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado dos cales hidratadas en polvo: una de composición calcítica (CL) CL90-S, producida por ANCASA (Sevilla, España) y una dolomítica (DL) DL85-S, producida en Estados Unidos y suministrada por la empresa LHOIST (Nivelles, Bélgica). La sigla de las cales, según el estándar europeo (13), nos informa sobre su mineralogía.

Antes de llevar a cabo el estudio reológico, se ha realizado una caracterización exhaustiva de las cales. El área superficial específica (SSA) y el volumen de microporos de las cales [determinados mediante los métodos BET (14) y BJH (15), respectivamente] se midieron utilizando la técnica de adsorción de  $N_2$  mediante el equipo Micromeritics 3000 Tristar que trabaja en condiciones de adsorción continua a una temperatura de 77 K. Antes de las medidas, dos muestras de cada cal se desgasificaron a una presión de  $10^{-3}$  Torr y una temperatura de 110 °C durante 4 horas, utilizando un equipo Micromeritics Flowprep.

La distribución de tamaños de partícula (PSD) se determinó utilizando un analizador GALAI CIS-1. Para esta medida, las muestras de cal se dispersaron en etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 20 s.

La forma y la microestructura de las partículas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM, Carl Zeiss Leo-Gemini 1530). Dos muestras de cada cal de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> de grosor se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h y se metalizaron con carbono antes de su observación.

Se realizaron también observaciones de más detalle mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un equipo Philips CM20 que trabaja con una tensión de aceleración de 200 kV, para calcular la razón de forma ( $r_p$ ) de las micropartículas de cal, según la relación [1]:

$$r_p = \frac{d}{l} \quad [1]$$

donde  $d$  es la longitud de la partícula medida a lo largo de la dirección [100] y  $l$  es el espesor medido a lo largo de la dirección [001]. El valor de  $r_p$  se calculó sobre un total de 100 partículas. Para el estudio al HRTEM, las cales se dispersaron en etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 15 s. Después las partículas se depositaron en una rejilla de cobre y se observaron usando una apertura

*solid fraction* ( $\varphi_m$ ) that will be obtained by means of the rheological measurements.

## 2. MATERIALS AND METHODS

*Two dry powder hydrated limes were studied: one of calcitic composition (CL) CL90-S, produced by ANCASA (Seville, Spain) and one dolomitic (DL) DL85-S, produced in the USA and supplied by LHOIST enterprise (Nivelles, Belgium). The mineralogy of the limes is indicated in the abbreviations, as set out in the European standard (13).*

*An extensive characterisation of the limes was carried out before making the rheological measurements. Specific surface area (SSA) and micropore volume (determined with BET (14) and BJH (15) methods, respectively) were measured by using the  $N_2$  Adsorption technique, by means of an equipment Micromeritics 3000 Tristar, which works under continuous adsorption conditions at a temperature of 77 K. Prior to the measurements, two samples per lime were outgassed at  $10^{-3}$  Torr and 110 °C for 4 hours, by means of a Micromeritics Flowprep.*

*Particle size distribution (PSD) was determined by using a GALAI CIS-1 particle size analyzer. For this measurement, the lime samples were dispersed in ethanol and were sonicated for 20 s.*

*Particle shape and microstructure were observed using a field emission scanning electron microscope (FESEM, Carl Zeiss, Leo-Gemini 1530). Two samples of each lime with a thickness of about 1  $\rho$  were oven dried for 24 h at 100 °C and then carbon-coated before their observation.*

*Observations were also performed with more detail by means of a high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), by using Philips CM20 equipment that operates at a 200 kV acceleration voltage, in order to calculate the aspect ratio ( $r_p$ ) of the micro-sized lime particles, according to the equation [1]:*

*In Eq.1,  $d$  is the particle length measured along [100] and  $l$  is the thickness measured along [001]. The  $r_p$  value was calculated on a total of 100 particles. For the HRTEM analysis, limes were dispersed in ethanol and were sonicated 15 s. Then, particles were deposited on carbon-coated copper grids and they were observed using a 40  $\mu$ m objective aperture whilst selected area*

de objetivo de 40  $\mu\text{m}$  mientras que la difracción de electrones (SAED) se realizó utilizando una apertura de 10  $\mu\text{m}$ . Se usó una concentración muy baja de las muestras para reducir la aglomeración de las partículas. No se ha añadido ningún agente de contraste para la observaciones de las cales ya que se obtiene un buen contraste con estos materiales.

La densidad sólida (o real) ( $\rho$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de cales y áridos se midió mediante picnometría. Los análisis se realizaron de acuerdo con la normativa ASTM D854-92 (16); los picnómetros se calibraron y llenaron con *white spirit*. En cuanto a la densidad aparente ( $\rho_{br}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) se han usado dos métodos para medirla en las cales en polvo. En el primero las cales se vertieron suavemente en un contenedor sin ningún tipo de compactación y se obtuvo el valor de RLP (12). En el segundo, la densidad aparente de las cales en polvo ( $\rho_{b^*}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) se determinó después de aplicarles una vibración con una amplitud de 0.3 mm y una frecuencia de 50 Hz durante 300 s. En este caso el valor calculado corresponde el de RCP (12).

La movilidad electroforética ( $\mu_e$ ) y el potencial  $\zeta$  (determinado con el método de Smoluchowski (17)) de las soluciones acuosas ( $\varphi \sim 0,01$ ;  $11,2 < \text{pH} < 11,4$ ) de las partículas de portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se determinaron a 25 °C, utilizando un medidor de movilidad Malvern Zetasizer 2000. Las soluciones acuosas se prepararon a partir de soluciones saturadas de las dos cales. El valor de fuerza iónica de las soluciones saturadas, igual a 0,052 a pH 12,48 y 0,01988 M, se calculó mediante el programa PHREEQC (18). Después de la agitación, las soluciones se introdujeron en el equipo por inyección y se realizaron un total de nueve medidas para cada solución.

Los valores de RLP y RCP de las dos cales se compararon con el valor de fracción sólida máxima, o fracción de máximo empaquetamiento ( $\varphi_m$ ) obtenido mediante las medidas reológicas, para evaluar posibles diferencias debido al estado de las cales. Para las medidas reológicas, se prepararon cinco suspensiones de CL y cuatro de DL con fracciones sólidas diferentes (Tabla 1). Debido a las diferencias de plasticidad de las suspensiones, se han considerado distintos rangos de fracción sólida para CL y DL, ya que se pretende determinar la plasticidad de pastas trabajables a simple vista. Para la determinación de la plasticidad de las pastas no se ha utilizado ningún criterio numérico ya que para cumplir los objetivos de este trabajo, uno de los requisitos establecidos era respetar las condiciones de preparación y mezcla de pastas de morteros que se aplican in situ, es decir, en la obra.

Para el estudio de las suspensiones de cal se usaron tres diferentes reómetros rotacionales. Las medidas de viscosidad se realizaron con un equipo Viskomat PC. Se aplicó un procedimiento a una velocidad de rotación controlada

*electron diffraction (SAED) was performed using a 10  $\mu\text{m}$  objective aperture. A low concentration was used to reduce particles agglomeration. No contrast agent was added to the limes, since a good contrast is obtained with these materials alone.*

*Solid (or particle) density ( $\rho$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) of lime and sands was measured by pycnometer analysis. Measurements were carried out according to the ASTM, D 854-92 standard (16); pycnometers were calibrated and filled with white spirit. Two methods were used to measure the dry bulk density ( $\rho_{br}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) of the limes. In the first one, the limes were poured loosely into a container without any additional compaction and the RLP value was obtained (12). In the second one, the dry bulk density ( $\rho_{b^*}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) was determined after vibrating them at 0.3 mm of amplitude and 50Hz of frequency during 300 s. In this case, the calculated value corresponds to the RCP (12).*

*The electrophoretic mobility ( $\mu_e$ ) and  $\zeta$ -potential (determined with the Smoluchowski model (17)) of the aqueous solutions ( $\varphi \sim 0.01$ ;  $11.2 < \text{pH} < 11.4$ ) of portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and brucite particles  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  were obtained at 25 °C, using a Malvern Zetasizer 2000 instrument. The aqueous solutions were prepared from the saturated solutions of each lime. The value of ionic force of the saturated solutions, equal to 0.052 at pH 12.48 and 0.01988 M, was calculated by means of the PHREEQC software (18). After stirring, solutions were injected in the equipment and nine measurements were carried out for each solution.*

*The RLP and RCP of the two limes were compared with the maximum solid fraction ( $\varphi_m$ ) obtained by means of the rheological measurements, in order to evaluate eventual differences due to the lime state. For the rheological measurements, five CL suspensions and four DL suspensions were prepared with different solid fractions (Tab. 1). Due to the differences in plasticity of the two lime suspensions, different ranges of solid fractions were considered for CL and DL, as the main objective of this study was to determine the visual plasticity of workable pastes. For the determination of the plasticity of the pastes we did not use any numerical criterion, because to fulfil the objectives of this work, one of the established requirements was to respect the conditions of preparation and mixing of mortars paste applied in-situ (i.e. during building works).*

*Three different rotational rheometers were used for the study of lime suspensions. The viscosity measurements were performed with Viskomat PC equipment. In this case, a controlled rate (CR) procedure was applied and*

Tabla 1 / Table 1

Valores de razón agua/cal (en peso), densidad aparente ( $\rho_{wb}$ , g/cm<sup>3</sup>) y fracción sólida ( $\varphi$ ) de las suspensiones de las cales calcíticas (CL) y dolomíticas (DL).

Values of W/B ratio (by mass), wet bulk density ( $\rho_{wb}$ , g/cm<sup>3</sup>) and solid fraction ( $\varphi$ ) for calcitic (CL) and dolomitic (DL) lime slurries.

Suspensiones de CL / CL suspensions		$\rho_{wb}$	$\varphi$	Suspensiones de DL / DL suspensions		$\rho_{wb}$	$\varphi$
Nombre / Name	Razón agua/cal / W/B ratio			Nombre / Name	Razón agua/cal / W/B ratio		
CL1	1.1	1.41	0.28	DL1	2.0	1.27	0.18
CL2	1.2	1.39	0.26	DL2	2.2	1.26	0.17
CL3	1.3	1.36	0.24	DL3	2.5	1.26	0.15
CL4	1.4	1.33	0.23	DL4	3.0	1.24	0.13
CL5	1.5	1.31	0.22	-	-	-	-

(CR) que consistía en una primera fase de pre-mezcla (120 s a 120 rpm) seguida por una reducción gradual de la velocidad desde 120 rpm hasta 10 rpm. Esta reducción era de 10 rpm cada 30 s. La etapa de pre-mezcla sirve para asegurar un punto de inicio comparable para todos los materiales, mientras que las velocidades decrecientes evitan una interpretación errónea del comportamiento de flujo causada por los cambios estructurales que ocurren durante el tiempo de reposo y de cizalla. El rango de velocidades que se ha elegido se considera el más apropiado para el estudio de la viscosidad de las suspensiones, ya que en las aplicaciones prácticas de morteros, como la extensión sobre una superficie, la velocidad de cizalla real aplicada en pastas de cal cae en este rango. Los datos medios de esfuerzo T (Nm) y velocidad V (rpm) se procesaron para obtener los valores de velocidad de cizalla  $\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>) y de viscosidad  $\eta$  (Pas, según el modelo basado en la analogía de Couette y desarrollado por Bousmina *et al.* (19) y Ait-Kaidi *et al.* (20).

La velocidad de cizalla se ha calculado según la siguiente ecuación [2]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \quad [2]$$

donde  $\Omega = 2\pi N$  es la velocidad angular (rad/s) y  $R_e/R_i$  es la razón entre el radio de los cilindros externo e interno del viscosímetro, que en nuestro caso es 1,154 (5). Este último valor no es el real (físico) sino el calculado según Bousmina *et al.* (19). Los parámetros obtenidos han permitido calcular la siguiente viscosidad  $\eta$  [3]:

$$\eta = \frac{T}{\Omega} \cdot \frac{\left(\frac{R_e}{R_i}\right) - 1}{4\pi L R_e^2} \quad [3]$$

siendo L la longitud (m) de la pala.

consisted of a first phase of pre-shearing (120 s at 120 rpm) followed by a gradual decrease in rate from 120 to 10 rpm. Each step of 10 rpm lasted 30 s. The pre-shearing was performed so as to ensure that we had a comparable start point for all the materials, while the step-down procedure was chosen so as to avoid a misinterpretation of the flow behaviour caused by structural changes that occur during the time between the rest period and the shearing. The rate range we chose was considered the most appropriate for analysing the viscosity of the suspensions, since in everyday practical uses of mortars, such as spreading over a surface, the real shear rate applied to the lime pastes is within this range. The averaged data for torque T (Nmm) and velocity V (rpm) was processed to obtain the values for shear rate  $\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>) and viscosity  $\eta$  (Pas), according to the procedure based on the Couette analogy and developed by Bousmina *et al.* (19) and Ait-Kaidi *et al.* (20).

The shear rate is calculated as follows [2]:

where  $\Omega = 2\pi N$  is the angular velocity (rad/s);  $R_e/R_i$  is the ratio of the outer and inner cylinder radius of the viscosimeter, in our case 1.154 (5). This is not the real (physical) value, which is considerably smaller, but the calculated value according to Bousmina *et al.* (19). The obtained parameters allow calculating the following viscosity  $\eta$  [3]:

being L the paddle length.

Se han elegido seis valores de viscosidad aparente a seis velocidades de rotación (10, 30, 50, 70, 90 y 110 rpm) que, en base a la ecuación 2, dan lugar a las siguientes velocidades de cizalla: 7,31, 21,93, 36,55, 51,18, 65,80 y 80,42 s<sup>-1</sup>. Una vez fijado el valor de viscosidad del disolvente, que para el agua es 0,001 Pas, los datos de viscosidad se han ajustado al modelo de Krieger-Dougherty (21) en el cual la viscosidad relativa  $\eta_r$  es igual a [4]:

$$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m} \quad [4]$$

donde  $\eta_r$  representa la razón entre la viscosidad del material y la del disolvente;  $\phi$  es la fracción sólida;  $\phi_m$  es la fracción sólida máxima y  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca.

Para cada velocidad de rotación elegida se ha obtenido una pareja de valores compuesta por la fracción sólida máxima ( $\phi_m$ ) y la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ). El valor medio de  $\phi_m$  se ha usado para recalculer  $[\eta]$  a través de un ajuste lineal de la transformación logarítmica de la ecuación 4, manteniendo fijo el valor de viscosidad del disolvente.

Además del agua, las medidas de viscosidad de las suspensiones de cales se realizaron también en glicerina, para obtener suspensiones muy diluidas ( $0,01 < \phi < 0,1$ ), en las cuales el aumento de viscosidad relativa en función de  $\phi$  corresponde a la viscosidad intrínseca del material en suspensión, sin ninguna dependencia de las interacciones entre partículas ni del empaquetamiento. Las medidas de viscosidad de las suspensiones de cal en glicerina se realizaron en el Viskomat PC, utilizando el mismo procedimiento aplicado para las suspensiones de cal en agua. El interés de comparar los valores de viscosidad y fracción sólida máxima entre suspensiones diluidas (en glicerina) y concentradas (acuosas) está en la posibilidad de evaluar el peso que tienen los factores de interacción entre partículas y de empaquetamiento en las suspensiones reales (a mayor concentración).

Para las suspensiones en glicerina se ha adoptado el mismo procedimiento experimental aplicado a las suspensiones acuosas. El valor de viscosidad intrínseca se ha determinado de acuerdo con la siguiente ecuación [5]:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\phi \eta} \quad [5]$$

Puesto que la viscosidad de la glicerina depende en gran medida de la temperatura, esta se ha medido a distintas temperaturas mediante un viscosímetro Brookfield LVT.

Finalmente, se ha utilizado un reómetro Brookfield R/S con geometría de cilindros coaxiales y superficie interna lisa para repetir el mismo experimento llevado a cabo en

*From the viscosity measurements, six values of apparent viscosity were chosen at six different rotation speeds: 10, 30, 50, 70, 90 and 110 rpm, which correspond to the following shear rates, according to equation 2: 7.31, 21.93, 36.55, 51.18, 65.8 and 80.42 s<sup>-1</sup>. By fixing the viscosity value of the solvent, which for water is 0.001 Pas, viscosity data were fitted to the Krieger-Dougherty model (21) (Eq. 4), in which the relative viscosity  $\eta_r$  is equal to [4]:*

*Where  $\eta_r$  represents the viscosity ratio of the material and the solvent;  $\phi$  is the solid fraction;  $\phi_m$  is the maximum solid fraction and  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity.*

*The pair of results maximum solid fraction ( $\phi_m$ ) and intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) was obtained for each selected velocity. The average value for  $\phi_m$  was fixed and used to recalculate  $[\eta]$  by the linear fitting of the logarithmic transformation of equation 4, keeping a fixed value for the solvent viscosity.*

*Besides in water, viscosity measurements of lime suspensions were also carried out in glycerine to obtain very dilute suspensions ( $0.01 < \phi < 0.1$ ), in which the relative viscosity increase as a function of  $\phi$  corresponds to the intrinsic viscosity of the suspended material, without any dependence on particle interactions and packing. Also the viscosity measurements of the lime suspensions in glycerine were performed in the Viskomat PC, following the same procedure as the lime suspensions in water. The interest in comparing the values of viscosity and maximum solid fraction obtained in diluted (in glycerine) and concentrated (aqueous) suspensions stays in the possibility of evaluating the weight that particles interaction factors has in real suspensions (at higher concentration).*

*For the suspensions in glycerine, we followed the same experimental routine as for the more concentrated aqueous suspensions. The intrinsic viscosity was obtained as follows [5]:*

*Since the viscosity of glycerine is strongly dependent on temperature, this was measured at different temperatures by means of a Brookfield LVT Viscometer.*

*Finally, a Brookfield R/S rheometer equipped with a coaxial cylinder geometry and smooth internal surface was also used to perform the same test carried out in the*

el Viskomat y realizar ensayos de curva completa con velocidades de cizalla crecientes y decrecientes, en modalidad de velocidad (CR) y esfuerzo (CS) controlados. El ensayo se componía de tres etapas: (i) un aumento logarítmico de la velocidad de cizalla desde 0 hasta  $1.000\text{ s}^{-1}$  en 225 s; (ii) una etapa constante de 30 s a la velocidad de cizalla máxima ( $1.000\text{ s}^{-1}$ ); y (iii) una etapa final de reducción logarítmica de  $\dot{\gamma}$  desde 1000 hasta  $0\text{ s}^{-1}$  en 225 s. Se ha realizado una pre-mezcla de las suspensiones a  $250\text{ s}^{-1}$  durante 150 s. Durante las medidas la temperatura se mantuvo constante a  $25 (\pm 0,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando un baño de agua circulatorio. Mientras todos los parámetros reológicos se han obtenido con el Viskomat, el uso de un reómetro con cilindros coaxiales ha permitido estudiar el comportamiento de flujo (tixotrópico o anti-tixotrópico) de las suspensiones de cal en un rango más amplio de velocidades de cizalla  $\dot{\gamma}$ , de esta forma, averiguar las diferencias en las propiedades reológicas de las dos cales.

*Viskomat as well as complete loop tests, with increasing and decreasing shear rates, at controlled rate (CR) and controlled stress (CS). In both cases, the profile measurements had three stages: (i) a logarithmic increase of the shear rate from 0 to  $1000\text{ s}^{-1}$  in 225 s; (ii) a 30s plateau at the maximum shear rate ( $1000\text{ s}^{-1}$ ); and (iii) a final stage of logarithmic decrease of  $\dot{\gamma}$  from 1000 to  $0\text{ s}^{-1}$  in 225 s. A pre-shearing of the suspensions was performed at  $250\text{ s}^{-1}$  for 150 s. Temperature was maintained at  $25 (\pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$  during measurements using a circulatory water bath. Whilst all the rheological parameters has been obtained by means of Viskomat measurements, the use of a coaxial cylinder rheometer allowed us to study the flow behaviour (thixotropic or anti-thixotropic) of lime suspensions in a wider range of shear rates with the aim to verify the differences existing in the rheological properties of the two limes.*

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de las cales

Las partículas de la cal calcítica (CL) muestran una gran tendencia a la aglomeración, fenómeno inducido por las fuerzas de capilaridad que superan la repulsión electrostática durante el secado (9). Los agregados son polidispersos y angulares, tanto a nano- (Figura 1a) como a

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterisation of limes

*Dry hydrated calcitic lime (CL) particles exhibit a great tendency to agglomeration, phenomenon driven by capillary forces that overcome electrostatic repulsion during drying (9). Aggregates are polydisperse and angular-shaped, both at nano- (Figure 1a) and micro-*

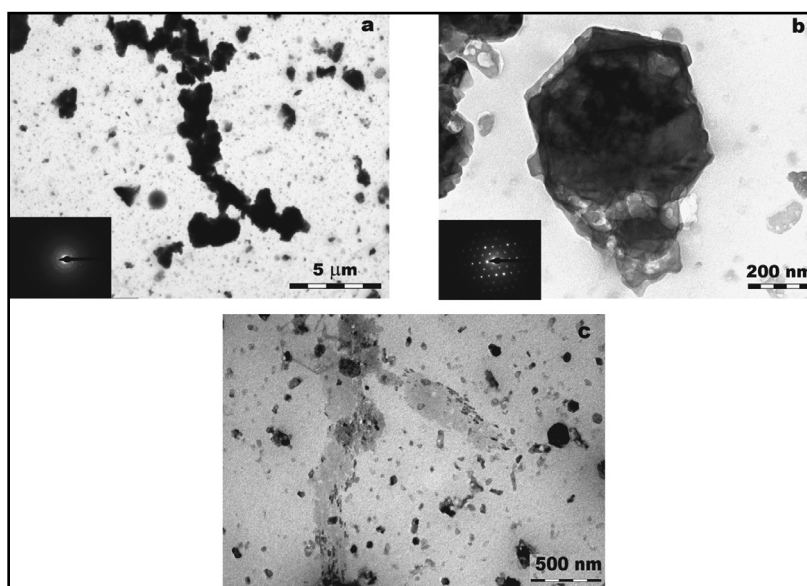


Figura 1. Imágenes de HRTEM de la cal calcítica CL. (a) Aglomerados de tamaño micrométrico formado por nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  orientadas al azar, como indican los anillos de difracción en el patrón de difracción de electrones (insertado en el margen inferior izquierdo). (b) Nanocristal de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en forma de plaqueta hexagonal; el plano basal (0001) es perpendicular al plano de la imagen, como indica el patrón de difracción de electrones (insertado en el margen inferior izquierdo). (c) Nanopartículas individuales y pequeños agregados alineados.

*Figure 1. HRTEM images of the calcitic lime CL. (a) Micro-sized aggregates formed by randomly oriented  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanoparticles, as shown by the diffraction rings in the SAED pattern (inset). (b) Plate-like  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanocrystal; the basal plane (0001) is normal to the image plane, as shown by the SAED pattern (inset). (c) Individual nanoparticles and small aligned aggregates.*



microescala (Figura 2a-d), y están formados sobre todo por nanocrisales de portlandita y, ocasionalmente, por partículas de tamaño comprendido entre 400 nm y 1 µm (Figura 2c). Los aglomerados de nanopartículas están mayoritariamente no orientados (Figura 1a), aunque en ocasiones se ha encontrado cierto alineamiento (Figura 1c y 2d). Los nanocrisales de Ca(OH)<sub>2</sub> presentan hábito hexagonal en forma de plaquetas. El tamaño más frecuente de los agregados es de 4-6 µm, que corresponde al pico principal obtenido en la curva de PSD de la cal calcítica (Figura 3).

scale (Figures 2a-d). They are predominantly formed by portlandite nanocrystals and, occasionally, by sub-microsized particles of between 400 nm and 1 µm (Figure 2c). Clusters of nanoparticles are predominantly randomly oriented (Figure 1a), although a few alignments were found (Figure 1c and 2d). Individual nanocrystals with a hexagonal habit were also observed, such as the plate-like Ca(OH)<sub>2</sub> nanocrystal shown in Figure 1b. The majority of aggregates are 4-6 µm in size, which corresponds to the main peak found in the PSD curve of calcitic lime (Figure 3).

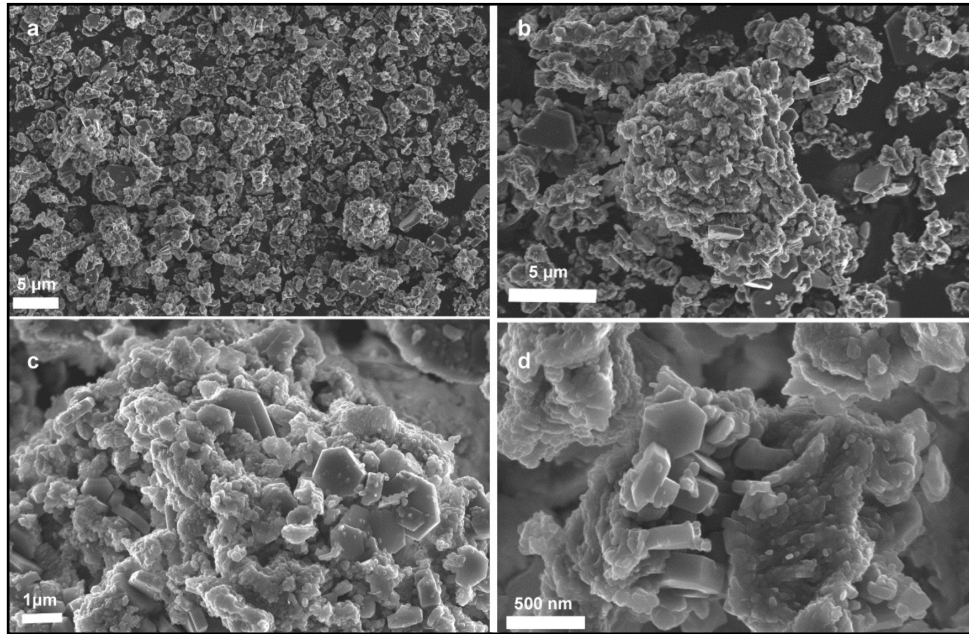


Figura 2. Imágenes al FESEM de la cal calcítica CL. (a) y (b) Agregados de partículas sub-micrométricas de distintos tamaños. (c) y (d) Agregados de cristales individuales sub-micrométricos y prismáticos de Ca(OH)<sub>2</sub> y agregados orientados de partículas coloidales.  
 Figure 2. FESEM images of the calcitic lime CL. (a) and (b) Aggregates of sub-microsized particles of different sizes. (c) and (d) Aggregates of individual sub-microsized prism-shaped Ca(OH)<sub>2</sub> crystals and oriented aggregates of colloidal particles.

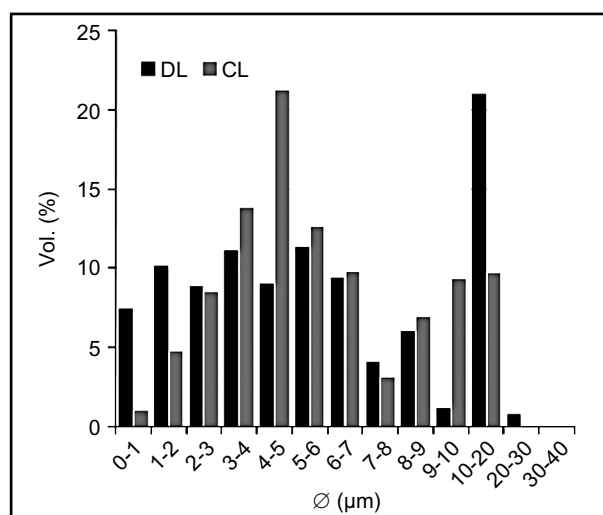


Figura 3. Distribución de tamaños de partícula de las cales calcítica (CL) y dolomítica (DL). El volumen (en %) de las partículas está representado en función del diámetro de partícula (en µm).  
 Figure 3. Particle size distribution of the calcitic (CL) and dolomitic (DL) limes. The volume (in %) of particles is represented as function of the particle diameter (in µm).

Por otro lado, la cal dolomítica (DL) está caracterizada principalmente por nanocristales y los de mayores dimensiones observados en CL están ausentes. En efecto, las observaciones al FESEM han descartado la presencia de partículas individuales de tamaño superior a 500 nm. Son frecuentes los aglomerados monodispersos y redondeados con tamaño de 1-2  $\mu\text{m}$  (Figura 4a-c). Según la curva de PSD (Figura 3), se observa además que la cal dolomítica está caracterizada también por aglomerados de tamaño superior a 10  $\mu\text{m}$ . Las observaciones al HRTEM muestran que la cal dolomítica se compone de plaquetas hexagonales de portlandita y de brucita que son diferentes en longitud y grosor (Figura 5a-c). Los microanálisis indican que las plaquetas con una longitud  $d$  media de 124 nm y un grosor  $l$  de 17 nm son cristales de brucita (Figura 5a). Para estas partículas, la razón de forma ( $r_p$ ) calculada según la ecuación [1] es de 7,4. Otro tipo de plaquetas, de longitud y espesor más grandes ( $d=163$  nm,  $l=63$  nm) corresponde a los cristales de portlandita (Figura 5a y 5c), con una  $r_p$  igual a 2,6. En las imágenes de TEM (Figura 5), las plaquetas de brucita y portlandita son fáciles de diferenciar, porque las primeras son más claras y alargadas comparadas con las últimas. Los clústeres de las partículas de DL no muestran ninguna orientación, aunque se han observado algunas plaquetas de brucita alineadas perpendicularmente según la dirección [001] (Figura 5b).

Para las partículas de cal calcítica, se ha calculado un valor de  $r_p$  igual a 2,5 que es muy parecido al valor de razón de forma determinado para los cristales de portlandita en la cal dolomítica. Sin embargo, este valor es mucho más bajo que el indicado por Ruiz Agudo y Rodríguez Navarro (22) para cristales de portlandita en cales en pasta ( $r_p=7,5$ ). Esta discrepancia se debe al espesor de las plaquetas, que es más alto en CL ( $\bar{l}=34,8$  nm) que en la cal en pasta ( $\bar{l}=11,5$  (22)), mientras que la longitud de los cristales es casi igual (es 87 nm en CL y 85 nm en la cal en pasta (22)).

Dolomitic lime (DL) by contrast is predominantly characterised by nanoparticles, while the sub-micro- and micro-prismatic crystals observed in CL are absent. In fact, FESEM observations dismiss the presence of individual particles of over 500 nm. Dolomitic lime particles give rise to monodisperse and round aggregates, which are mainly between 1 and 2  $\mu\text{m}$  in size (Figure 4a-c). According to the PSD curve (Figure 3), DL is also characterised by large clusters of over 10  $\mu\text{m}$ . HRTEM observations show that dolomitic lime is characterized by hexagonal platelets of portlandite and brucite, which are different in length and thickness (Figure 5a-c). Microanalyses performed at a nanoscale by means of TEM indicate that plate-like crystals with an average length of 124 nm ( $d$ ) and a thickness of 17 nm ( $l$ ) are brucite crystals (Figure 5a). For these particles, the aspect ratio ( $r_p$ ) (calculated with Eq. [1]) is 7.4. Another type of platelet that was bigger both in length and thickness ( $d=163$  nm,  $l=63$  nm) corresponded to portlandite crystals (Figures 5a and 5c), with an average  $r_p$  equal to 2.6. In TEM images (Figure 5), brucite and portlandite platelets are easy to distinguish, because the former are clearer and more elongated than the latter. The clusters of DL particles have no orientation, although we did observe some brucite platelets that appeared to be aligned perpendicularly to the [001] direction (Figure 5b).

For calcitic lime particles,  $r_p$  was found to be equal to 2.5, which is very similar to the aspect ratio found for portlandite crystals in dolomitic lime. However, this value is much lower than that found by Ruiz Agudo and Rodríguez Navarro (22) for plate-like portlandite crystals in lime putty ( $r_p=7.5$ ). This discrepancy is due to the thickness of the plate-like crystals, which is higher in dry hydrated calcitic lime (CL) ( $\bar{l}=34.8$  nm) than in calcitic lime putty ( $\bar{l}=11.5$  nm) (22), while the crystal length is almost the same (is 87 nm and 85 nm in CL and lime putty (22), respectively).

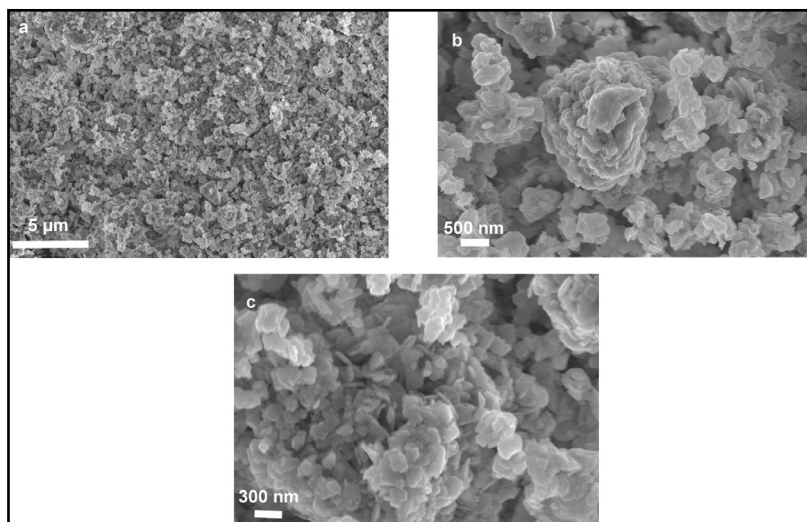


Figura 4. Imágenes al FESEM de la cal dolomítica DL. (a) y (b) Agregados de partículas. (c) Partículas de tamaño nanométrico.  
Figure 4. FESEM images of the dolomitic lime DL. (a) and (b) Aggregates of particles. (c) Nanosized particles.

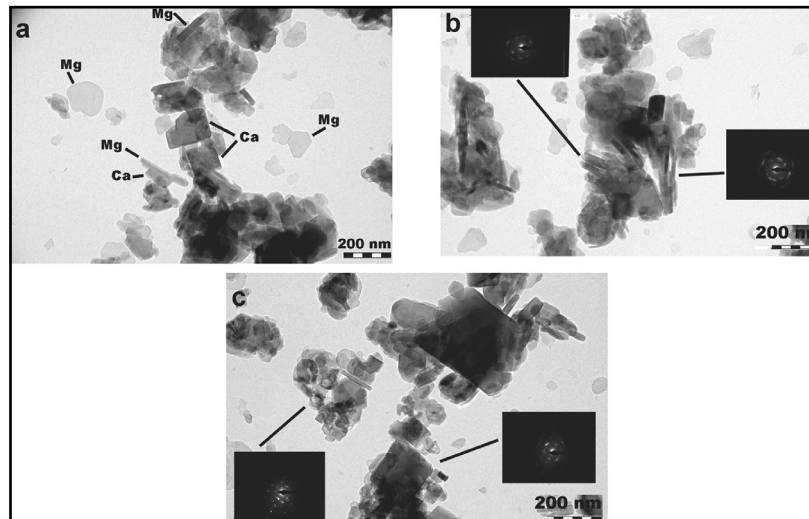


Figura 5. Imágenes al HRTEM de la cal dolomítica DL. (a) Aglomerados formados por cristales de portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , según los microanálisis realizados sobre las partículas indicadas con una línea negra. (b) Dos aglomerados de plaquetas de brucita aparentemente orientadas. (c) Aglomerados de cristales polidispersos de portlandita y de plaquetas de brucita. Los puntos blancos en los patrones de difracción de electrones (insertados en las imágenes b y c) indican que hay varios cristales con el mismo hábito, aunque sin ninguna orientación particular en los aglomerados.

Figure 5. HRTEM images of the dolomitic lime DL. (a) Clusters formed by portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  crystals, according to the microanalysis performed on the particles indicated by the dark lines. (b) Two clusters of apparently oriented brucite platelets. (c) Clusters of polydisperse portlandite crystals and brucite platelets. The white points in the SAED pattern (inset in b and c) indicate that there are various crystals with the same habitus, although they are not exactly oriented in the aggregates.

Los valores de movilidad electroforética ( $\mu_e$ ) y de potencial  $\zeta$  de las dos calces son significativos para la estimación de la estabilidad cinética de las suspensiones en agua (Tabla 2). El mayor potencial  $\zeta$  de DL corresponde a una densidad superficial de carga más alta, lo que es lógico, ya que el volumen de los átomos de Ca ( $29,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) es el doble que el de los átomos de Mg ( $\text{Mg}=14,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Esta es la razón por la cual las dispersiones de DL, caracterizadas por partículas de menor tamaño (de acuerdo con el valor más alto de SSA, Tabla 2), son más estables, puesto que la estabilidad cinética depende del tamaño de partícula (cuanto más pequeña, más estable) (23).

El valor de potencial  $\zeta$  de las partículas de CL es ligeramente más bajo de 34 mV, que es el valor indicado por Giorgi et al. (24) para la portlandita. Esto se debe probablemente a la más amplia distribución de tamaño de las partículas de cal calcítica hidratada con respecto a las partículas de hidróxido de calcio sintetizadas por estos autores. De hecho, un aumento en el tamaño de las partículas da lugar a una reducción de la estabilidad cinética (23) y, consecuentemente, del potencial  $\zeta$ .

Las curvas isotermas muestran la típica forma en S (Figura 6a). La porción de baja presión es cóncava hacia el eje de presión, mientras que la de alta presión es convexa hacia el mismo eje y la zona intermedia es más o menos lineal con respecto a la presión (14). Se corresponde a una curva de Tipo II, que indica una adsorción

The electrophoretic mobility ( $\mu_e$ ) and  $\zeta$ -potential values found for the two limes are significant for the estimation of the kinetic stability of the lime dispersions in water (Tab. II). The higher  $\zeta$ -potential in DL corresponds to a higher surface charge density, which is logical, given that the volume of the Ca atom ( $29.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) is twice that of the Mg atom ( $\text{Mg}=14.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). This may be why DL dispersions, characterised by smaller particles (according to the higher value of SSA, Tab. 2), are more stable than those of CL, knowing that relative kinetic stability depends on particle size (the smaller, the more stable) (23).

The  $\zeta$ -potential value in CL particles is slightly lower than 34 mV, which is the value indicated by Giorgi et al. (24) for portlandite. This is probably due to the wider PSD of portlandite particles in the dry hydrated calcitic lime with respect to the calcium hydroxide synthesized by these authors. In fact, the increase of particle size would lead to a decrease in kinetic stability (23), and therefore of the  $\zeta$ -potential.

The isotherm curves are typically S-shaped (Figure 6a). The low-pressure portion is concave to the pressure axis, that of higher pressure is convex to the pressure axis and the intermediate region is more or less linear with respect to pressure (14). These curve shapes correspond to Type II, which indicates a monolayer-multilayer

Tabla 2 / Table 2

Propiedades de partícula de las cales calcítica (CL) y dolomítica (DL) en estado seco y de las dispersiones de CL y DL en agua: área superficial específica (SSA, m<sup>2</sup>/g); volumen de microporos ( $\mu_{Vol}$ , cm<sup>3</sup>·g); densidad sólida (o de partícula) ( $\rho$ , cm<sup>3</sup>/g); densidad aparente determinada sin compactación ( $\rho_b$ , cm<sup>3</sup>/g); densidad aparente determinada con compactación ( $\rho_b^*$ , cm<sup>3</sup>/g); Random Loose Packing (RLP, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>); Random Close Packing (RCP, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>); movilidad electroforética ( $\mu_e$ , m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>); potencial electrocinético ( $\zeta$ -pot., mV).  
 Particle properties of the dry powders of calcitic (CL) and dolomitic (DL) limes and of the dispersions of CL and DL in water: specific surface area (SSA, m<sup>2</sup>/g); micropores volume ( $\mu_{Vol}$ , cm<sup>3</sup>·g); solid (or particle) density ( $\rho$ , cm<sup>3</sup>/g); bulk density determined without compaction ( $\rho_b$ , cm<sup>3</sup>/g); bulk density determined with compaction ( $\rho_b^*$ , cm<sup>3</sup>/g); Random Loose Packing (RLP, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>); Random Close Packing (RCP, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>); electrophoretic mobility ( $\mu_e$ , m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>); electrokinetic potential ( $\zeta$ -pot., mV).

Cal en estado seco / Dry lime powder		
	CL	DL
SSA	13.8	23.1
$\mu_{Vol}$	0.0569	0.0898
$\rho$	2.42	2.38
$\rho_b$	0.496	0.416
$\rho_b^*$	0.611	0.496
RLP	0.205	0.175
RCP	0.253	0.208
Dispersiones en agua / Dispersions in water		
	CL	DL
$H_e$	2.31±0.25	2.81±0.35
$\zeta$ -pot.	29.43±3.23	34.33±4.83

monocapa-multicapa típica de adsorbentes no-porosos (25). Además, la curva de histéresis, en las isotermas de CL y DL, es de tipo H3 (insertada en el margen superior de la Figura 6a), que corresponde a agregados de partículas en forma de plaquetas (9). La cal dolomítica presenta un mayor volumen de poros con un diámetro comprendido entre 20 y 500 Å (Tabla 2 y Figura 6b). Esto concuerda con el valor más alto de SSA medido en este tipo de cal (Tabla 2) y que se puede atribuir al tamaño menor de sus partículas y aglomerados.

Es interesante destacar que las suspensiones de cal presentan siempre valores más altos de fracción sólida con respecto al valor de empaquetamiento máximo estimado para las cales secas en polvo, con y sin compactación (valores de RCP y RLP, respectivamente; Tablas 1 y 2). La subestimación que se produce al medir la densidad de empaquetamiento de materiales secos en polvo se debe a la tendencia a la aglomeración de partículas secas de tamaño inferior a 100  $\mu$ m (26), que da lugar a los agregados polidispersos descritos anteriormente. Sin embargo, durante la preparación de las suspensiones de cal los agregados se dispersan debido a las fuerzas electrostáticas entre las cargas presentes en la superficie de los cristales de portlandita y las moléculas polares del agua (22, 27-28).

A pesar de que las suspensiones de DL preparadas para las medidas reológicas tienen valores más bajos de fracción sólida ( $0,13 < \varphi < 0,18$ ) que las de CL ( $0,22 < \varphi < 0,28$ ), su viscosidad (o plasticidad), estimada manualmente, es considerablemente más alta. La mayor carga superficial de DL (valor de potencial  $\zeta$  en la Tabla 2) da lugar a una mayor capacidad de absorción de agua. Por otro lado, las

adsorption typical of non-porous adsorbents (25). Moreover, the hysteresis loop, both for the CL and the DL isotherm, is of type H3 (inset in Figure 6a), which is typical of aggregates of plate-like particles (9). Dolomitic lime presents a higher volume of pores with a diameter comprised between 20 and 500 Å (Tab. II and Figure 6b). This is consistent with the higher SSA value found for DL (Tab. 2), which has to be attributed to the lower size of its particles and aggregates.

It is interesting to notice that lime suspensions always show higher values of solid fractions than the maximum packing estimated for dry lime powders, both vibrated and unvibrated (RCP and RLP values, respectively; Tabs. 1 and 2). This underestimation of the packing density in dry powders is due to the tendency to agglomerate of dry particles of less than 100  $\mu$ m (26), which gives rise to the polydisperse agglomerates described above. However, during the preparation of the lime suspensions in a polar medium such as water, aggregates are dispersed because of the electrostatic forces between the charges present on the surface of portlandite crystals (22, 27-28).

Although the suspensions of DL prepared for the rheological measurements have lower solid fractions ( $0.13 < \varphi < 0.18$ ) than the CL suspensions ( $0.22 < \varphi < 0.28$ ), their viscosity (or plasticity), estimated manually, is considerably higher than that of CL pastes. The higher surface charge of DL (see  $\zeta$ -potential in Tab. 2) may also cause higher water adsorption capacity of this lime.

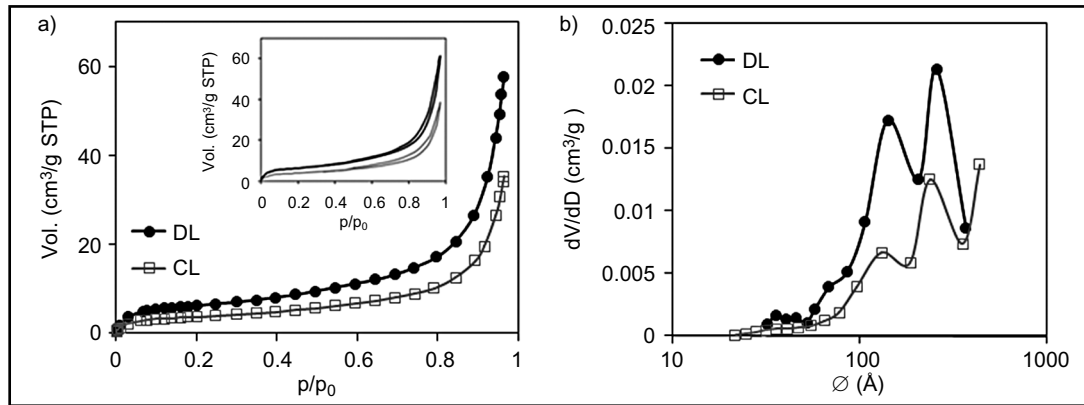


Figura 6. Análisis de adsorción de  $N_2$  de las cales calcítica (CL) y dolomítica (DL). (a) Isothermas de adsorción, en las cuales la presión relativa ( $p/p_0$ , donde  $p_0$  es la presión de saturación del adsorbente puro a la temperatura de la medida) está representada en función del volumen adsorbido (en  $cm^3/g$  STP), determinado en condiciones estándar de temperatura y presión. La imagen insertada en el margen superior derecho de la figura (a) muestra las isothermas de adsorción-desorción con una curva de histéresis de tipo H3. (b) Curvas BJH de distribución de poros, donde el diámetro de poro (en  $\text{\AA}$ ) está representado en función del volumen incremental ( $dV/dD$ , en  $cm^3/g$ ).

Figure 6.  $N_2$  sorption analysis of the calcitic (CL) and dolomitic (DL) limes: (a) adsorption isotherms, in which the relative pressure ( $p/p_0$ , where  $p_0$  is the saturation pressure of the pure adsorbent at the temperature of the measurement) is plotted against the adsorbed volume (in  $cm^3/g$  STP), determined at standard conditions of temperature and pressure. The inset in (a) shows the adsorption-desorption isotherms with a H3 hysteresis loop. (b) BJH pore size distribution curves, in which the pore diameter (in  $\text{\AA}$ ) is plotted against the incremental volume ( $dV/dD$ , en  $cm^3/g$ ).

moléculas de agua pueden quedarse inmovilizadas entre los iones y no ser disponibles en suspensión, aumentando de este modo la fracción sólida aparente y, consecuentemente, la viscosidad de la suspensión.

### 3.2. Medidas reológicas con el Viskomat

En la Figura 7 se presentan las curvas de viscosidad y flujo de las suspensiones de las cales CL y DL. Para concentraciones similares de fracciones sólidas, las suspensiones de DL muestran valores de viscosidad más altos. Esto se debe al mayor número de colisiones entre partículas y a la mayor densidad de carga de los iones de Mg que atraen más moléculas de agua, dando lugar a una fracción sólida aparente más alta. Además, las interacciones entre las dobles capas eléctricas son más grandes en las partículas de DL, lo que determina el aumento de la viscosidad y del esfuerzo total en cales dolomíticas.

Las curvas de viscosidad de las suspensiones de CL (Figura 7a) muestran una disminución de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizalla. Tanto CL como DL presentan un comportamiento de tipo Bingham, caracterizado por un punto de flujo alto, que aumenta al aumentar de la fracción sólida (Tabla 3). Por otro lado, la viscosidad plástica disminuye para CL, mientras que permanece más o menos constante para DL.

Este comportamiento pseudoplástico observado en CL, típico de suspensiones no-Newtonianas (11), se atribuye a la desaglomeración y orientación de las partículas de cal que, en condiciones de pH elevado y baja fuerza iónica, forman una estructura desordenada en "castillo de Naipes", descrita por otros autores para explicar la

Besides, water molecules may be immobilized between ions and not available in the suspensions, thus increasing the apparent solid volume fraction and, consequently, the viscosity of the suspension.

### 3.2. Viskomat rheometry

Viscosity and flow curves for CL and DL suspensions are plotted in Fig. 7. The higher viscosity of DL with respect to CL for comparable solid fractions is due to the higher number of particle-particle collisions and the higher charge density of Mg ions, which attract more water molecules that lead to a higher apparent solid fraction. Moreover, the interactions between electric double layers, which are bigger in DL particles, increase the viscosity and the bulk stress.

The viscosity curves (Figs. 7a and c) show a decrease in apparent viscosity as the shear rate increases. Both DL and CL show a Bingham-like behaviour, characterised by a high yield stress, which increases with increasing solid fraction (Tab. 3). The plastic viscosity decreases for CL but remains approximately constant for the DL.

This shear-thinning behaviour observed in CL suspensions (Fig. 7a), typical of non-Newtonian suspensions (11), is attributed to disagglomeration and orientation of lime particles which, in conditions of high pH and low ionic force, form a disordered "house-of-cards" structure, described by other authors to explain

Tabla 3 / Table 3

Análisis de los parámetros de Bingham de las suspensiones de cal calcítica (CL) y dolomítica (DL) en agua: fracción sólida ( $\varphi$ ); viscosidad plástica (de Bingham) ( $\eta_{pl}$ , en Pas); punto de flujo ( $\tau$ , en Pa).  
*Analysis of the Bingham parameters of calcitic (CL) and dolomitic (DL) lime suspensions in water: solid fraction ( $\varphi$ ); plastic (Bingham) viscosity ( $\eta_{pl}$ , in Pas); yield stress (Bingham) ( $\tau$ , in Pa).*

Suspensiones de cal calcítica / <i>Calcitic lime suspensions</i>					Suspensiones de cal dolomítica / <i>Dolomitic lime suspensions</i>				
	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	DL1	DL2	DL3	DL4
$\varphi$	0.28	0.26	0.24	0.23	0.22	0.18	0.17	0.15	0.13
$\eta_{pl}$	1.43	0.61	0.23	0.21	0.15	0.07	0.06	0.05	0.05
$\tau$	106.11	55.44	28.89	18.14	7.03	51.26	35.71	20.12	6.07

disposición de plaquetas hexagonales angulares y poli-dispersas de cal calcítica (22) en suspensiones en reposo (28). Al aumentar la velocidad de cizalla se destruye esta estructura porque las fuerzas hidrodinámicas vencen las interacciones electrostáticas entre cargas opuestas presentes en los planos basales (de carga positiva) y laterales (de carga negativa) de plaquetas de portlandita (22). Conforme continúa el cizallamiento, las plaquetas se alinean espontáneamente según la dirección del flujo (29).

El carácter tixotrópico de las suspensiones de CL se ha averiguado mediante la realización de medidas reológicas, sometiendo las suspensiones a velocidades constantes de rotación de 120, 110, 30, 20 y 10 rpm, cada una durante 10 min. A 120 rpm, el esfuerzo decrece rápidamente en los primeros 3 minutos hasta alcanzar un valor constante. En este caso, la alineación de las partículas según la dirección del flujo da lugar a una menor resistencia al mismo. A 110 rpm, el esfuerzo es casi constante, con lo cual es posible asumir que la microestructura no cambia a esta velocidad. Finalmente, a 30, 20 y 10 rpm, el esfuerzo aumenta ya que las fuerzas coloidales vencen las fuerzas hidrodinámicas y las partículas tienden a recuperar la estructura inicial en castillo de Naipes.

Las curvas de flujo de las suspensiones de DL (Figura 7d) son generalmente planas e indican que el esfuerzo de cizalla se mantiene constante al aumentar la velocidad de cizalla. La amplia reducción de viscosidad y el estrecho rango de esfuerzo de cizalla obtenidos para las suspensiones de cal dolomítica (Figura 7c y 7d) pueden estar relacionados con el efecto de localización de cizalla. Considerando el carácter coloidal de las partículas de DL, es posible asumir que durante el cizallamiento, estas partículas flocculan creando regiones con distinta concentración y velocidad de cizalla que resultan en un "deslizamiento aparente" (o "efecto de localización de cizalla"). Estas zonas heterogéneas se forman dentro de la suspensión de forma parecida a las estudiadas por otros autores (22, 30), puesto que la geometría de reómetros tipo Viskomat reduce considerablemente el deslizamiento cerca de la pared del contenedor ("wall slip").

*the arrangement of suspensions at rest of angular and polydisperse hexagonal plate-like particles (28) and, more specifically, of calcitic lime particles (22). At increasing shear rate this structure is destroyed because hydrodynamic forces overcome electrostatic interactions between opposite charges present in the basal planes (positive-charged) and in the side-planes (negative-charged) of individual plate-like particles (22). As the shearing continues, platelets may align spontaneously with the direction of the flow (29).*

*The thixotropic nature of the CL slurries was verified by performing constant rate experiments where suspensions were subjected to constant speeds rotation of 120, 110, 30, 20 and 10 rpm, each for 10 min. At 120 rpm, the torque decreases sharply during the first 3 minutes until it reaches a constant level. In this case, the spontaneous alignment of platelets with the flow direction leads to a lower resistance to the flow. At 110 rpm, the torque is quite constant, so we can assume that no changes happen in the microstructure at this shear rate. Finally, at 30, 20 and 10 rpm, the torque increases because hydrodynamic forces are again overcome by colloidal forces and particles tend to recover their initial structure of "house of cards".*

*The flow curves for DL slurries (Fig. 7d) are quite flat, which means that there is almost no change in shear stress at increasing shear rate. The high decrease in viscosity and the narrow shear stress range obtained for DL suspensions (Fig. 7c and 7d) may be related with the shear localisation effect. Given the colloidal character of DL particles, we may assume a flocculation of these particles during shearing which creates regions at different concentration and shear rate, resulting in an "apparent slip" of the suspended particles (or "shear localisation effect"). These heterogeneous zones are formed inside the suspension, likewise other authors studied (22, 30), given that the geometry of mixer-type rheometers like the Viskomat considerably reduces the slip at the wall of the container ("wall slip").*

Según Barnes (31), el efecto de deslizamiento depende del tamaño de partícula, estado de dispersión y concentración de la suspensión y puede ocurrir en suspensiones de partículas nanométricas, como es el caso de DL. Durante el cizallamiento a velocidades elevadas, las fuerzas hidrodinámicas reducen la resistencia de las partículas al flujo. Por otro lado, la floculación está favorecida en estas condiciones porque la frecuencia de colisión entre partículas crece (29), aumentando así el esfuerzo de cizalla. El resultado final de estos efectos contrarios se manifiesta en las curvas de flujo de DL (Figura 7d), en las que se registra un esfuerzo de cizalla constante. Mientras que en las suspensiones de CL se consigue un equilibrio entre la dispersión (que aumenta el valor de  $\eta$ ) y la orientación (que reduce  $\eta$ ) de las partículas (Figura 7a), lo que permite obtener un valor de viscosidad constante (Figura 7c), en las suspensiones de DL este equilibrio es más difícil de alcanzar, debido a la dificultad de dispersar los agregados de partículas coloidales.

According to Barnes (31), the slipping effect depends on particle size, state of dispersion and concentration of the suspension and it can be assumed in suspensions of nanometric particles, as in the case of DL. At high shear rates, hydrodynamic forces decrease the resistance of particles to flow. On the other hand, flocculation is enhanced at these conditions because the collision frequency increases (29) and this results in higher stresses. The final result of these opposing effects is manifested in the flow curves of DL (Fig. 7d), in which a constant shear stress is registered. Whilst in CL the achievement of a constant viscosity value (Fig. 7a) is due to a equilibrium between particle dispersion (which increases  $\eta$ ) and particle orientation (which decreases  $\eta$ ), in DL this equilibrium is more difficult to achieve (Fig. 7c), due to difficulty in dispersing the flocks.

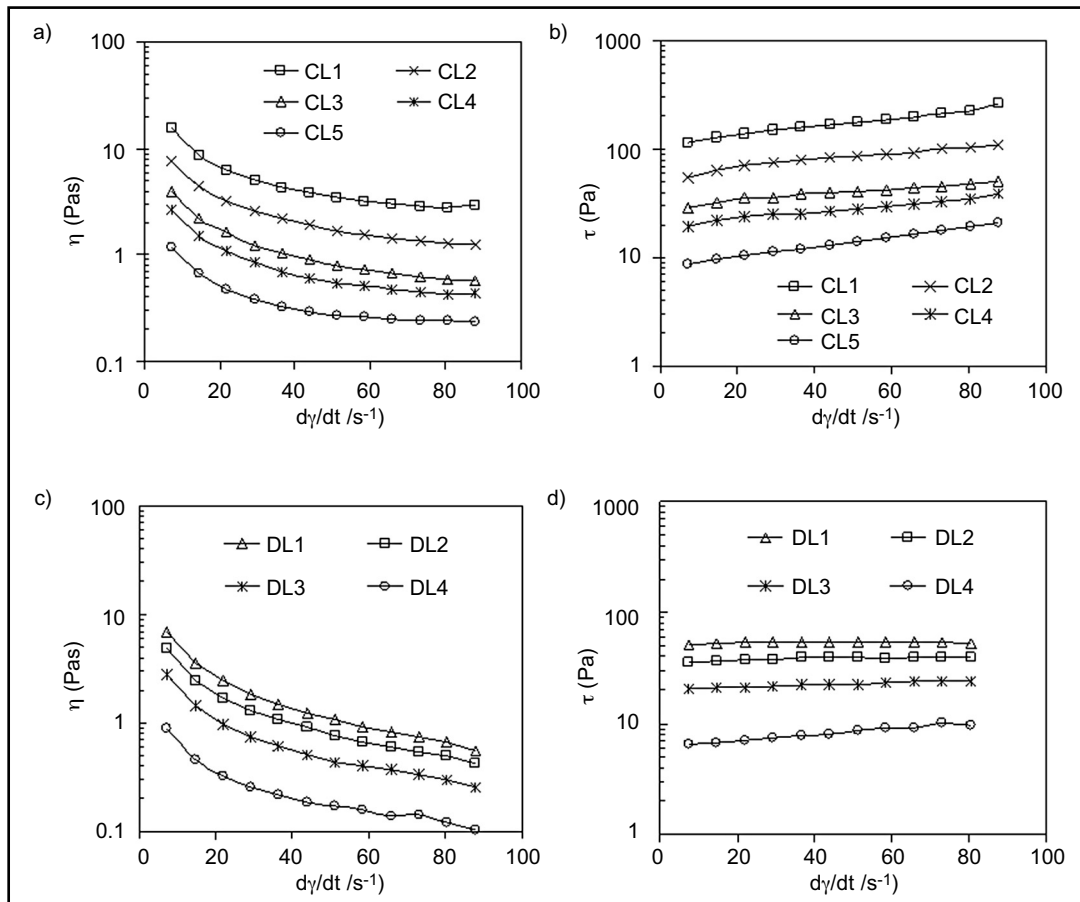


Figura 7. Curvas semi-logarítmicas obtenidas para las suspensiones de cal calcítica (CL) y dolomítica (DL), mediante el Viskomat: curvas de viscosidad de las suspensiones de CL (a) y DL (c), donde la velocidad de cizalla ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) se ha representado en función de la viscosidad aparente ( $\eta$ , Pas); curvas de flujo de las suspensiones de CL (b) y DL (d), donde la velocidad de cizalla ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) se ha representado en función del esfuerzo de cizalla ( $\tau$ , Pa).

Figure 7. Semi-logarithmic curves obtained for calcitic (CL) and dolomitic (DL) lime slurries, by means of the Viskomat: viscosity curves for CL (a) and DL (c) slurries, in which shear rate ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) is plotted against apparent viscosity ( $\eta$ , Pas); flow curves for CL (b) and DL (d) slurries, in which shear rate ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) is plotted against shear stress ( $\tau$ , Pa).

### 3.3. Medidas reológicas con cilindros coaxiales

En el reómetro de Brookfield se han aplicado las mismas condiciones experimentales usadas en el Viskomat, con el objetivo de indagar la influencia de la geometría instrumental en el flujo de las suspensiones. Estas medidas se han realizado en un rango de velocidades de cizalla más amplio y sin etapas a velocidad constante. Las curvas de viscosidad y de flujo obtenidas para CL y DL muestran un comportamiento similar al obtenido mediante las medidas reológicas realizadas con el Viskomat.

Se han conseguido resultados interesantes sometiendo las suspensiones a un rango más amplio de velocidades en modalidad CR (descrita en la metodología). Las curvas de histéresis (Figura 8) indican que el flujo cambia a lo largo del tiempo pero de forma opuesta en las dos cales. En efecto, en CL se ha obtenido una curva de histéresis típica de suspensiones tixotrópicas, en las cuales la viscosidad decrece en el tiempo. En el tramo descendente de la curva, conforme disminuye la velocidad de cizalla, el esfuerzo es inferior al registrado en el tramo ascendente. Esta curva confirma lo asumido anteriormente sobre la microestructura de las suspensiones de CL durante el cizallamiento. Por otro lado, DL se comporta como un material anti-tixotrópico, ya que el esfuerzo aumenta en la parte descendente de la curva. Este resultado es una evidencia experimental de la floculación que ocurre durante el cizallamiento de una suspensión de partículas de cal dolomítica de tamaño muy pequeño y

### 3.3. Coaxial cylinders rheometry

The same measurement conditions used in the Viskomat were applied in the Brookfield rheometer, in order to study the influence of the instrument geometry on the flow behaviour of the suspensions. The loop experiments were done over a high shear rate range and without reaching steady states. Viscosity and flow curves of DL and CL were found to show similar trends to those obtained with the Viskomat.

Interesting results were obtained when lime suspensions were subjected to a wider speed range in CR mode (described in the methodology). The hysteresis curves, shown in Fig. 8, indicate that the flow changes with time but in opposite flow way for the two limes. In fact, in CL we obtained a hysteresis curve typical of thixotropic suspensions, for which viscosity decreases over time. In the downward part of the curve, as the shear rate decreases, the shear stress obtained is lower than the value registered in the upward section of the curve. This curve confirms the assumptions discussed above on the microstructure of CL suspensions under shearing. On the other hand, DL behaves anti-thixotropically, because the shear stress increases in the downward part of the curve. This result is an experimental evidence of the flocculation occurring under shearing in a suspension of dolomitic lime particles, which have a very small size and a high surface charge. In fact,

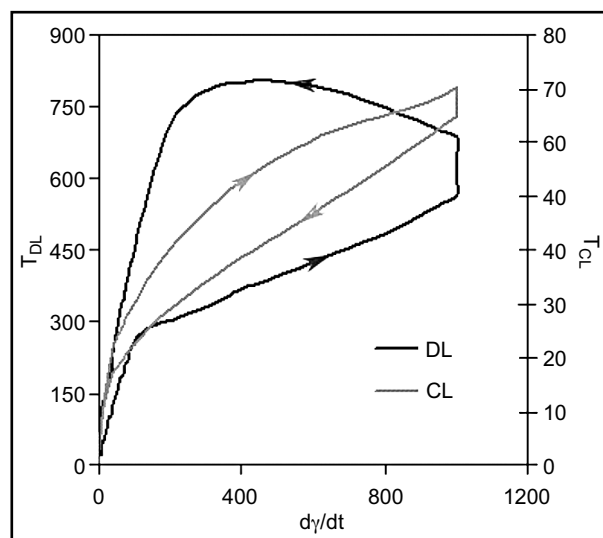


Figura 8. Comportamiento de flujo de las suspensiones de la cal calcítica CL ( $\varphi=0,23$ ) y dolomítica DL ( $\varphi=0,19$ ), estudiado mediante un reómetro Brookfield con geometría de cilindros coaxiales, en modalidad CR y en un amplio rango de velocidades de cizalla. Curvas de flujo, donde la velocidad de cizalla ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) está representada en función del esfuerzo de cizalla ( $\tau$ , Pa). Las flechas marcan los tramos ascendente y descendente de las curvas de histéresis, indicando el comportamiento tixotrópico de la cal calcítica y anti-tixotrópico de la cal dolomítica, respectivamente.

Figure 8. Flow behaviour of the calcitic CL ( $\varphi=0.23$ ) and the dolomitic DL ( $\varphi=0.19$ ) lime suspensions, studied by means of a Brookfield rheometer with coaxial cylinders geometry, in CR mode and in a wide range of shear rates. Flow curves, in which shear rate ( $d\gamma/dt$ ,  $s^{-1}$ ) is plotted against shear stress ( $\tau$ , Pa). Arrows show the up and down branch of the hysteresis curves, indicating the thixotropic and anti-thixotropic behaviour of calcitic and dolomitic lime, respectively.



carga superficial alta. En efecto, el comportamiento anti-tixotrópico está frecuentemente asociado a procesos de gelificación (28) que dan lugar al desarrollo de una nueva estructura, como la floculación (es decir, la formación de agregados de partículas coloidales).

**3.4. Viscosidad intrínseca y fracción máxima de empaquetamiento**

Los valores de viscosidad aparente obtenidos mediante las medidas reológicas con el Viskomat se han presentado en función de la fracción sólida de las suspensiones. Como cabía esperar la viscosidad tiende a infinito cuando el valor de la fracción sólida se acerca al de máximo empaquetamiento. Para las suspensiones de CL se han obtenido distintos valores de fracción sólida máxima ( $\varphi_m$ ) y viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) a distintas velocidades (Tabla 4). El aumento del valor de fracción sólida máxima se atribuye a la habilidad de las partículas de empaquetarse en estructuras más densas al estar sometidas a velocidades de cizalla más altas (32). En efecto, las partículas tienden a desaglomerarse durante el cizallamiento, con lo cual es posible un empaquetamiento aún más denso. Asimismo, la reducción del valor de viscosidad intrínseca al aumentar la velocidad de cizalla puede estar relacionada con las variaciones en el grado de aglomeración de las partículas en suspensión, así como con la contribución de los movimientos brownianos (29).

El valor medio de  $\varphi_m$  obtenido para CL (0,39) es el doble con respecto al valor de RLP obtenido para la misma cal en polvo (0,20, Tabla 2). Una vez más nos encontramos ante un efecto de la aglomeración de las partículas de CL en estado seco que da lugar a un valor más bajo de máximo empaquetamiento. Este resultado concuerda con la aseveración de Wong y Kwan acerca de la inexactitud de la medida en estado seco para determinar el máximo empaquetamiento (6).

En nuestro estudio el valor de  $\varphi_m$  calculado para la cal calcítica es inferior a los valores teóricos para partículas monodispersas ( $\varphi_m \approx 0,52-0,74$ ) y polidispersas ( $\varphi_m \approx 0,87$ ). Esta diferencia se debe a que en nuestros cálculos no se ha considerado la doble capa de las partículas de cal. En efecto, la presencia de cargas de superficie sobre las partículas de portlandita da lugar a un diámetro más

*anti-thixotropic (or rheopectic) behaviour is frequently associated with gelification processes (28), which involve the development of a new structure, such as flocculation (i.e. formation of agglomerates of colloidal particles).*

**3.4. Intrinsic viscosity and maximum packing fraction**

*Apparent viscosity values obtained from measurements in the Viskomat were plotted to the solid fraction of the suspensions. As expected, the viscosity tends to infinity at the value for the maximum solid fraction. For CL slurries, the values of maximum solid fraction ( $\varphi_m$ ) and intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) obtained were not the same at different velocities (Tab. 4). The increase in the maximum solid fraction with increasing shear rate has been attributed to the ability of particles to pack more densely when subjected to higher shear rates (32). In fact, particles tend to disagglomerate with shearing, so that a closer packing is possible. Likewise, the decrease in the intrinsic viscosity at the higher shear rates may be related to changes in the degree of agglomeration of the suspended particles and also to the Brownian motion contributions (29).*

*The average value of  $\varphi_m$  obtained for CL (0.39) is twice the RLP value found for the dry CL (0.20, Tab. 2). Once more, this is an effect of the agglomeration of CL particles in the dry state, which gives a lower maximum packing value. This result supports Wong and Kwan's statement about the inaccuracy of the dry method for the determination of maximum packing (6).*

*In our case the  $\varphi_m$  obtained for calcitic lime was lower than the expected, given the theoretical values of maximum packing for monodisperse ( $\varphi_m \approx 0.52-0.74$ ) and polydisperse particles ( $\varphi_m \approx 0.87$ ). The discrepancy between the values we obtained and the theoretical ones is due to the fact that the double layer of lime particles has not been considered in our calculations. In reality,*

Tabla 4 / Table 4

Valores de viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) y fracción de máximo empaquetamiento ( $\varphi_m$ ) obtenidos para las suspensiones de cal calcítica (CL) con diferentes velocidades de rotación (N, rpm).  
*Values of intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) and maximum solid fraction ( $\varphi_m$ ) found for calcitic lime (CL) slurries at different rotation speeds (N, rpm).*

Suspensiones de CL / CL Slurries						
N	10	30	50	70	90	110
$[\eta]$	19.75	18.58	17.97	17.71	17.66	17.42
$\varphi_m$	0.36	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41

grande (diámetro efectivo) y a una fracción de volumen menor (fracción efectiva).

El valor medio de viscosidad intrínseca de CL (18,1) se aproxima al valor obtenido por Hendrickx (5) para la cal calcítica hidratada (19,1).

En el caso de las suspensiones acuosas de DL no se ha obtenido un buen ajuste del modelo de Krieger-Dougherty para ningún valor de velocidad de cizalla. Sin embargo, se ha podido ajustar el valor de viscosidad de las partículas dispersas a muy baja concentración en glicerina [5], obteniendo un valor de  $[\eta]$  igual a 16,82, que es más bajo que el esperado, considerando el alto valor de fracción sólida de las suspensiones acuosas concentradas. Teniendo en cuenta la fiabilidad del método directo en glicerina, este resultado indica una vez más la existencia de un flujo no-homogéneo en suspensiones concentradas por la presencia de una región con fracción sólida y viscosidad menor. El valor de  $[\eta]$  obtenido para DL en condiciones diluidas (en glicerina) es ligeramente más bajo que el obtenido para CL ( $[\eta] = 17,60$ ) en las mismas condiciones. Esto se puede explicar considerando que las suspensiones diluidas de DL en glicerina están formadas por partículas coloidales individuales mientras que las de CL por aglomerados de partículas que no pueden ser dispersadas en un medio con un pequeño momento dipolar, como la glicerina. Lógicamente, nanopartículas redondeadas dan lugar a un valor más bajo de viscosidad con respecto a aglomerados de partículas, que son más grandes.

El valor de  $\varphi_m$  esperado para DL es más bajo que el encontrado para CL mediante el modelo de Krieger-Dougherty. En efecto, las partículas de DL tienen una doble capa más grande que da lugar a un volumen efectivo mayor y, consecuentemente, a una menor densidad de empaquetamiento.

#### 4. CONCLUSIONES

1. Se han estudiado las diferencias en las propiedades reológicas entre suspensiones de cal calcítica y dolomítica hidratadas en relación a las propiedades de las partículas que las componen. Las partículas de la cal calcítica (CL) se presentan en forma de agregados polidispersos a micro- y nanoescala y los clústeres están orientados al azar. La cal dolomítica (DL) está caracterizada por nanopartículas en pequeños agregados redondeados, mayoritariamente monodispersos. Esta última cal presenta valores mayores de área superficial específica y potencial  $\zeta$  comparada con CL, así como un mayor número de poros en el rango de los nanómetros. Se han discutido y relacionado cuatro

*the presence of surface charges on particles produces a higher particle diameter (effective diameter) and lower volume fraction (effective volume fraction).*

*The intrinsic viscosity average value found for calcitic lime (18.1) approach the value obtained by Hendrickx (5) for calcitic hydrated lime (19.1).*

*For DL suspensions, we did not obtain a good fitting of the Krieger-Dougherty model at any shear rate. On the other hand, it was possible to fit the viscosity values of particles dispersed at very low concentrations in glycerine [5], which yields a value of  $[\eta]$  equal to 16.82 for DL, which is higher than what would be expected from the high solid fraction data of the concentrated aqueous suspensions. Considering the reliability of the direct method in glycerine this different result indicates the existence of a non-homogeneous flow in suspensions at high concentrations, because of the presence of a zone with lower solid fraction and viscosity. The  $[\eta]$  value found for DL in the diluted regime (in glycerine) is slightly lower than the obtained for CL ( $[\eta] = 17.60$ ) at the same conditions. This can be explained by the fact that whilst diluted suspensions of DL in glycerine are formed by individual colloidal particles, suspensions of CL are presumably formed by particle agglomerates which cannot disperse in a medium with a small dipole moment like glycerine. Logically, round-shaped nanoparticles give rise to a lower value of intrinsic viscosity than clusters of particles, which are larger.*

*The value of  $\varphi_m$  for DL is expected to be lower than the value found for CL with the Krieger-Dougherty model. As we know that the double layer of DL particles is bigger than that of CL particles, we can state that the effective volume of DL particles is bigger and this inevitably leads to in a lower packing density.*

#### 4. CONCLUSIONS

1. *The differences in flow behaviour between calcitic and dolomitic lime hydrate slurries were investigated in the light of the particle properties. CL particles occur in micro- and nano-scale polydisperse and angular aggregates and clusters are randomly oriented. On the other hand, DL is characterised by nanoparticles in more monodisperse and round aggregates. It has higher SSA and  $\zeta$ -potential than CL and more pores in the nano-range. Four important rheological differences were discussed and linked to micro-structural aspects of the materials. Firstly the viscosity of DL slurries is higher than of CL slurries when both are made with the same solid fraction.*

importantes diferencias reológicas con los aspectos microestructurales de los materiales. En primer lugar, la viscosidad de las suspensiones de DL es más alta que las de CL, para valores iguales de fracción sólida. Esto se debe al mayor potencial eléctrico de DL, que da lugar a una mayor fracción sólida aparente y al desarrollo de efectos electroviscosos. En segundo lugar, las suspensiones de CL presentan un comportamiento pseudoplástico mientras que DL se acerca al comportamiento de materiales plásticos perfectos, debido a que su curva de flujo es más horizontal. La tercera diferencia está en la dependencia de la viscosidad con la fracción sólida. Para las suspensiones acuosas de CL se ha encontrado una clara relación de Krieger-Dougherty, mientras que para las de DL no ha sido posible obtener parámetros reológicos a través de este modelo. Sin embargo, mediante la medida directa (en suspensiones diluidas) de la viscosidad intrínseca, DL ha obtenido un valor ligeramente más bajo que CL, debido a las diferencias de forma, tamaño y estado de agregación de las partículas de las dos cales.

2. Finalmente, medidas completas en modalidad de velocidad controlada han revelado que CL sigue el comportamiento esperado para materiales tixotrópicos, mientras que DL muestra un comportamiento anti-tixotrópico. Ambos fenómenos están relacionados con la ruptura y reconstrucción de la microestructura de las partículas en suspensión causadas por el cizallamiento.
3. Este estudio cumple con los principales objetivos propuestos en lo que se refiere a los aspectos prácticos del uso de las dos cales para la fabricación de morteros, puesto que los parámetros reológicos se han determinado en un rango de concentraciones y esfuerzos de cizalla parecidos a los que se adoptan en los procesos de fabricación de morteros. Además, lo que se ha encontrado confirma y cuantifica el conocimiento, hasta ahora más bien cualitativo, sobre la plasticidad de revocos exteriores e interiores elaborados con cal dolomítica. Desde un punto de vista práctico, la cal dolomítica presenta el comportamiento más apropiado para la aplicación de un mortero, pues daría lugar a una resistencia constante durante la aplicación, cualquiera que sea la fuerza y velocidad empleada. Así se explica la preferencia tradicional de morteros de cal dolomítica para aplicaciones en revocos exteriores e interiores.
4. Sin embargo, es necesario realizar investigaciones adicionales con el fin de comprender mejor los mecanismos que se desarrollan en cales en suspensión. Trabajos futuros deberán concentrarse en la observación de las partículas y del flujo durante el cizallamiento (por ejemplo, mediante resonancia magnética nuclear) con el fin de aclarar los fenómenos observados.

*This is due to the higher electrical potential of DL, which leads to higher apparent solid fraction and also to electroviscous effects. Secondly CL slurries present a pseudo-plastic behaviour whereas DL approaches perfect plastic materials, having a more horizontal flow curve. For CL the plastic viscosity shows a similar dependence. A third difference is in the solid fraction dependence of viscosity. For CL slurries a clear Krieger-Dougherty relation was found, whilst for the DL slurries the rheological parameters were not obtained by fitting this model. Notwithstanding, a direct measurement (in diluted suspensions) of the intrinsic viscosity indicates a slightly lower value than for CL, due to differences of particles shape, size and aggregation state.*

2. *Finally rate-controlled loop experiments revealed that CL follows the expected trend for thixotropic materials whilst DL shows an anti-thixotropic behaviour. Both phenomena are related to shear-driven breakdown and build-up of the particles in suspension.*
3. *This study fulfils the main proposed objectives regarding the practical aspects of the use of two limes for mortars manufacturing, given that the rheological parameters have been determined in a range of concentrations and shear stresses similar to those adopted in mortars manufacturing processes. Besides, these findings confirm and quantify the more qualitative practical knowledge about the plasticity of plasters and renders made with DL. From a practical point of view, the dolomitic lime presents the most suitable behaviour for the application of mortars, because it results in a constant resistance of the mortar at any spreading rate. This is the reason of the traditional preference for dolomitic lime mortars for plastering and rendering applications.*
4. *However further investigations are necessary in order to gain deeper insight in the mechanisms taking place in limes suspension. Future work should concentrate on particle observation and flow field visualisation during shear (by Nuclear Magnetic Resonance, for example) in order to clarify the observed phenomena.*

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM179 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto de Investigación MAT2008-06799-C03-03. Estamos agradecidos a Jan Mewis y Carlos Rodríguez Navarro por sus útiles consejos y a Nigel Walkington por su asistencia en la traducción del texto original.

## ACKNOWLEDGEMENT

*This study was financially supported by Research Group RNM179 of the Junta de Andalucía and by Research Project MAT2008-06799-C03-03. We are grateful to Jan Mewis and Carlos Rodríguez Navarro for their useful suggestions and to Nigel Walkington for his assistance in translating the original text.*

## BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Ferraris, C. F.; De Larrard, F.: "Testing and Modeling of Fresh Concrete Rheology", *NISTIR-6094*, Gaithersburg, Maryland (1998).
- (2) Bager, D. H.; Geiker, M. R.; Jensen, R. M.: "Rheology of self-compacting mortars. Influence of particle grading", *Nord. Concr. Res.*, vol. 26 (2001), pp. 1-16.
- (3) Fletcher, Hill: "Making the connection - particle size, size distribution and rheology", <http://www.chemie.de/articles/e/61207/>
- (4) Westerholm, M.; Lagerblad, B.; Silfwerbrand, J.; Forssberg, E.: "Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, nº 4 (2008), pp. 274-282.
- (5) Hendrickx, R.: "The adequate measurement of the workability of masonry mortar", PhD Thesis, Catholic University of Leuven (2009).
- (6) Wong, H. H. C; Kwan, A. K. H.: "Packing density of cementitious materials: part I - measurement using a wet packing method", *Mater. Struct.*, vol. 41, nº 4 (2007), pp. 773-784.
- (7) Golaszewski, J.; Szwabowski, J.: "Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars", *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, nº 2 (2004), pp. 235-248.
- (8) Yahia, A.; Tanimura, M.; Shimoyama, Y.: "Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio", *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, nº 3 (2005), pp. 532-539.
- (9) Rodríguez Navarro, C.; Ruiz Agudo, E.; Ortega Huertas, M.; Hansen E.: "Nanostructure and irreversible colloidal behavior of Ca(OH)<sub>2</sub>: implications in cultural heritage conservation", *Langmuir*, vol. 21, nº 24 (2005), pp. 10948-10957.
- (10) Thomson, M. L.: "Plasticity, water retention, soundness and sand carrying capacity: what a mortar needs", Bartos, P.; Groot, C.; Hughes, J. J. (eds.), "International RILEM workshop on historic mortars: characterisation and tests, RILEM, Paisley, Scotland (2000)", pp. 163-172.
- (11) Barnes, H. A.; Hutton J. F.; Walters K.: *Introduction to Rheology*, p. 201. Ed. K. Walters, Elsevier, Amsterdam (1989).
- (12) Shapiro, A. P.; Probst R. F.: "Random packings of spheres and fluidity limits of monodisperse and bidisperse suspensions", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, nº 9 (1992), pp. 1422-1425.
- (13) UNE-EN 459-1:2001. "Building lime - Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria", Madrid (2002).
- (14) Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, J.: "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60 (1938), pp. 309-319.
- (15) Barret, E. P.; Joyner, L. J.; Halenda, P.: "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73 (1951), pp. 373-380.
- (16) ASTM D 854-92. Test Method for Specific Gravity of Soils (1993).
- (17) Von Smoluchowski M. *Bull. Int. Acad. Sci.* (1903), p. 184.
- (18) Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. Users Guide to PHREEQC (version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geo-chemical Calculations. U.S. *Geological Survey Water-Resources Investigation Report 99-4259*, (1999) p. 312.
- (19) Bousmina, M.; Ait-Kaidi, A.; Faisant, J. B.: "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data", *J. Rheol.*, vol. 43, nº 2 (1999), pp. 415-433.
- (20) Ait-Kaidi, A.; Marchal, P.; Choplin, L.; Chrissemant, A. S.; Bousmina, M.: "Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy", *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 80 (2002), pp. 1166-1174.
- (21) Krieger, I. M.; Dougherty, T. G.: "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres", *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 3 (1959), pp. 137-152.
- (22) Ruiz Agudo, E.; Rodríguez Navarro, C.: "Microstructure and rheology of lime putty", *Langmuir*, vol. 26, nº 6 (2010), pp. 3868-3877.
- (23) Ambrosi, M.; Dei, L.; Giorgi, R.; Neto, C; Baglioni, P.: "Colloidal Particles of Ca(OH)<sub>2</sub>: Properties and Applications to Restoration of Frescoes", *Langmuir*, vol. 17, nº 14 (2001), pp. 4251-4255.
- (24) Giorgi, R.; Dei, L.; Ceccato, M.; Schettino, C.; Baglioni, P.: "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification", *Langmuir*, vol. 18, nº 21 (2002), pp. 8198-8203.
- (25) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.: "Reporting physisorption data for gas/solid systems", *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, nº 4 (1985), pp. 603-619.

- (26) Yu, A. B.; Bridgwater, J.; Burbidge, A.: "On the modelling of the packing of fine particles", *Powder Technol.*, vol. 92, n° 3 (1997), pp. 185-194.
- (27) Ren, J.; Lu, S., Shen, J.; Hu, B.: "Dispersion characteristics of fine particles in water, ethanol and kerosene". *Chin. Sci. Bull.*, vol. 45 n° 15 (2000), pp. 1376-1380.
- (28) Moreno Botella, R.: "Reología de suspensiones cerámicas", pp. 325, CSIC, ISBN 84-00-08322-9 (2005).
- (29) Wierenga, A. M.; Philipse, A. P.: "Low-shear viscosity of isotropic dispersions of (Brownian) rods and fibres; a review of theory and experiments", *Colloids Surf.*, vol. 137 (1998), pp. 355-372.
- (30) Møller, P. C. F.; Mewis, J.; Bonn, D.: "Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stress in practice", *Soft Matter*, vol. 2, n° 4 (2006), pp. 274-283.
- (31) Barnes, H. A.: "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character and cure", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, vol. 56, n° 3 (1995), pp. 221-251.
- (32) Struble, L.; Sun, G. K.: "Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration", *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 2 (1995), pp. 62-69.

\* \* \*