

Influencia del electrolito externo en el flujo electroosmótico inducido por realcalinización

Influence of the external solution in the electroosmotic flux induced by realkalisation

M. CASTELLOTE, I. LLORENTE, C. ANDRADE

Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", CSIC, Madrid

Fecha de recepción: 12-XII-02

Fecha de aceptación: 11-II-03

ESPAÑA

RESUMEN

Los métodos electroquímicos de reparación de estructuras dañadas por corrosión de armaduras se basan en la aplicación de corriente continua entre la armadura y un electrodo auxiliar colocado sobre la superficie del hormigón. En el caso de la realcalinización, el objetivo del tratamiento consiste en restaurar la alcalinidad del hormigón alrededor del armadura, con lo que se consigue la repasivación de la misma. Esta alcalinización se alcanza por la generación de OH^- en la hidrólisis del agua que tiene lugar en el acero que actúa como cátodo, aunque también se postula la penetración de carbonatos presentes en el electrolito externo por el establecimiento de un flujo electroosmótico durante el tratamiento, lo que fue demostrado y cuantificado recientemente por los autores, para hormigón carbonatado. En este artículo, se presentan ensayos realizados con el objetivo de estudiar la influencia del electrolito externo en el flujo electroosmótico. Los experimentos se han llevado a cabo sobre mortero portland normalizado, previamente carbonatado, con 4 disoluciones diferentes de Na_2CO_3 de concentraciones comprendidas en el rango entre 0.1 a 2M. Los resultados indican que el flujo electroosmótico establecido no es constante durante los experimentos, siendo el pH del anólito el parámetro que determina el potencial zeta y, consecuentemente, el flujo electroosmótico alcanzándose el máximo, en los experimentos realizados en esta investigación, al pH de la disolución reguladora carbonato/bicarbonato.

SUMMARY

Electrochemical repair methods are based on the application of an impressed direct current between the reinforcement and an auxiliary electrode placed at the concrete surface. In the case of realkalisation, the aim of the treatment consists in restoring the alkalinity of the concrete around the rebar to repassivate it. The realkalisation seems to be primarily provided by the generation of OH^- at the rebar which is acting as cathode, through the reaction of water hydrolysis. It had been claimed that also carbonate ions penetrate towards the rebar by the electroosmosis; however it was not until very recently that the authors were able to demonstrate and quantify it through hardened carbonated concrete. In the present paper, laboratory trials are reported showing the influence of the external solution in the electroosmotic flux. The experiments have been carried out on normalised carbonated OPC mortars and 4 different solutions have been tested, ranging from 0.1 to 2M in Na_2CO_3 . As a result, it has been proved that the electroosmotic flux is not constant during the experiment. The pH in the anolyte is the determining parameter on the zeta potential and consequently in the electroosmotic flux, reaching its maximum, for the experiments of this research, at the pH of the buffer carbonate/bicarbonate.

PALABRAS CLAVE: flujo electroosmótico, realcalinización, potencial zeta, electrolito externo, hormigón armado.

KEYWORDS: electroosmotic flux, realkalisation, zeta potential, external solution, reinforced concrete.

1. INTRODUCCIÓN

Al poner dos fases diferentes en contacto, generalmente se establece entre ellas una diferencia de potencial. Como consecuencia, la región entre las dos fases se caracteriza por una separación de cargas eléctricas, de forma que en la superficie de una de ellas existe un exceso de cargas de un signo contrarrestado con las cargas de signo contrario distribuidas en la superficie de la otra fase. Cuando una de estas fases se mueve tangencialmente respecto de la otra, pueden tener lugar una serie de fenómenos denominados de forma genérica como “fenómenos electrocinéticos”. En el caso de que la fase sólida permanezca estacionaria y sea el líquido en contacto con ella el que se mueve por la acción de un campo eléctrico aplicado, el fenómeno se denomina electroósmosis (1). Este es el caso del hormigón sometido a un tratamiento electroquímico de reparación por realcalinización.

En la realcalinización, el objetivo del tratamiento consiste en la restauración de la alcalinidad del hormigón, como consecuencia primaria de la hidrólisis del agua en las armaduras que actúan como cátodo. Sin embargo, también se ha postulado (2-6) la penetración de carbonatos desde el electrolito externo hacia el interior del hormigón. Dado que estos iones son negativos, su penetración por migración no es posible, por lo que tiene que operar algún otro mecanismo.

En la literatura se encuentran referencias acerca de experimentos para calcular el potencial zeta en materiales de base cemento, fundamentalmente a partir de suspensiones de cemento por medio de técnicas electroforéticas (7-13), pero también utilizando otras técnicas, como las acusticoforéticas (14). Estos estudios han demostrado la sensibilidad del potencial zeta del cemento a las características de la disolución, habiéndose encontrado valores tanto positivos como negativos.

Recientemente, los autores demostraron su establecimiento y cuantificaron el flujo electroosmótico a través de hormigón carbonatado endurecido (15). Se observó el paso de líquido por electroósmosis durante un experimento de realcalinización con hormigón carbonatado usando como electrolito externo una disolución 1 M de Na_2CO_3 , obteniendo un valor de potencial zeta de $-0,45 \text{ mV}$ como valor medio del experimento. A partir de estos resultados (15) se puso de manifiesto la necesidad de investigar la influencia de la composición del electrolito externo, ya que el flujo electroosmótico tenía lugar en momentos específicos del experimento. Como continuación del trabajo anterior, en el presente artículo se presentan ensayos realizados con el objetivo de estudiar la influencia del electrolito externo en el flujo electroosmótico.

1. INTRODUCTION

When two phases are placed in contact there develops, in general, a difference in potential between them. As a consequence, the region between two adjoining phases is always marked by a separation of electric charges, so that near to or on the surface of one phase there is an excess of charge of one sign and the balancing charge is distributed through the adjoining surface regions of the other phase. When one of these phases is caused to move tangentially past the second phase there are observed a number of phenomena which are grouped under the generic name of “electrokinetic effects” When the solid remains stationary and the liquid moves in response to an applied electrical field this is called electro-osmosis (1). This is the case of concrete when submitted to the electrochemical treatment of realkalisation.

Realkalisation seems to be primarily provided by the generation of OH^- at the rebar which is acting as a cathode, through the reaction of water hydrolysis. However, it has been claimed (2-6) that carbonate ions also penetrate towards the rebar. Being the charge of carbonates negative, this penetration towards the cathode does not seem feasible unless other mechanisms operate.

Experiments carried out to determine zeta-potential in cementitious materials (mainly from cement suspensions and by the microelectrophoresis technique) (7-13), but also using other techniques as acoustophoresis (14), have confirmed that zeta-potential in cement is very sensitive to solution characteristics, having been found positive as well as negative values.

Recently, the authors were able to demonstrate and quantify the electroosmotic flux through hardened carbonated concrete (15). Electroosmotic liquid flux was observed in a realkalisation test with carbonated concrete using an external solution 1 M of Na_2CO_3 , obtaining a value of -0.45 mV as a mean value for all the experiment. From that study (15) it arose the need to investigate the influence of the composition of the external solution, as it was clear that the electroosmotic flux takes place at specific points in the experiment. As a continuation of that research, in the present paper, laboratory trials are reported showing the influence of the external solution in the electroosmotic flux.

Los experimentos se han llevado a cabo sobre mortero Portland normalizado, previamente carbonatado, con 4 disoluciones diferentes de Na_2CO_3 .

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y procedimientos

El dispositivo utilizado para la realización de los experimentos se muestra en la Figura 1. Las probetas empleadas fueron cilindros de mortero portland normalizado (agua/cemento: 0,5 y cemento/arena: 1/3), previamente carbonatado, de 8 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Estas probetas se colocaron separando los compartimentos anódico y catódico, constituidos por tubos de vidrio de 4 mm de diámetro interno, con objeto de tener una medida precisa del flujo de líquido a través del mortero.

La composición del cemento utilizado se presenta en la Tabla 1.

La diferencia de potencial se aplicó a través de dos electrodos de titanio activados. Las probetas de mortero se carbonataron en una cámara al 65% de

The experiments have been carried out on normalised carbonated mortars and 4 different solutions of Na_2CO_3 .

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials and procedures

The experimental device used for the test is shown in Figure 1. Small cylinders of 8 mm diameter and 10 mm length of OPC mortar (w/c: 0.5 and c/sand: 1/3), that had been previously carbonated, were used for separating the two chambers where cathode and anode were placed. In order to have a precise measurement of the flux of liquid, both compartments were made of glass tubes of 4 mm internal diameter.

The chemical analysis of the cement employed is shown in Table 1.

Two activated titanium wires were used as electrodes. The mortar cylinders were previously carbonated in a chamber with an atmosphere at 65% RH, 20 ± 2 °C, and

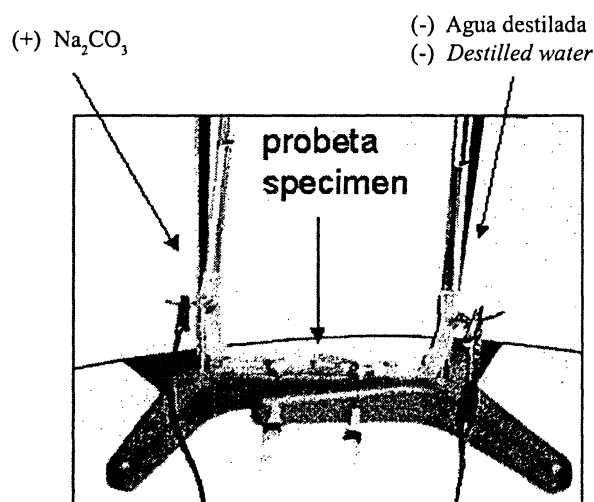


Figura 1.- Dispositivo utilizado para la realización de los experimentos.
Figure 1.- Experimental device used for the experiments..

TABLA 1/TABLE 1
Composición del cemento utilizado
Composition of the cement used

(%)											
L.I.	I.R.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CaO	Cl ⁻	Na_2O	K_2O
3.45	1.97	19.37	6.12	3.13	62.86	1.78	3.23	1.28	0.013	0.18	1.00

humedad relativa y al 100% de CO₂ en la que permanecieron durante seis meses hasta que no se detectó aumento adicional de peso por efecto de la carbonatación. Antes de llevar a cabo el experimento las probetas se saturaron en agua destilada por inmersión durante una semana.

El compartimento catódico se llenó con agua destilada en todos los experimentos; en el caso del anolito se utilizaron distintas disoluciones de Na₂CO₃ (concentraciones de 0,1, 0,2, 1 y 2 mol/l) en los distintos experimentos.

La diferencia de potencial aplicada fue de 12 voltios (en el caso de los experimentos con concentraciones 0,2 M y 1M) y de 30 voltios (para los casos 0,1 y 2M).

Los parámetros que se midieron durante los experimentos fueron:

- Concentraciones de OH⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻ en el catolito, por valoración con HCl
- Diferencia de potencial efectiva entre ambos lados de la probeta
- La intensidad de corriente circulando entre ánodo y cátodo
- El volumen de líquido en el compartimento catódico

2.2. Cálculo del potencial zeta

El cálculo del potencial zeta se ha llevado a cabo según la ecuación 1:

$$\xi = V \frac{4\pi\eta}{qDE} \quad [1]$$

donde: ξ : potencial zeta, V: volumen de líquido transportado por electroósmosis en un segundo, D: constante dieléctrica, E: campo eléctrico aplicado, q: área transversal de paso η : viscosidad del líquido.

Cabe destacar que el uso de esta ecuación no implica ninguna suposición acerca de la distribución de potencial en la doble capa eléctrica más que la de que cumple la ley de Poisson. Por otro lado, considera que la capa entre la superficie de cizalla y la pared del poro no se ve afectada por el campo eléctrico aplicado y que los valores D and η son los del seno del líquido (1).

3. RESULTADOS

La evolución de la intensidad de corriente, normalizada por la intensidad inicial, que ha circulado por la probeta a lo largo del experimento se muestra en la Figura 2. En ella, se puede apreciar que en el

100% CO₂ concentration. The specimens were held in the chamber during six months until negligible increase in weight was recorded. Prior to the experiments, the specimens were water saturated by submerging them in distilled water for one week.

Distilled water was introduced into the compartment where the cathode was located (catholyte) and 0.1, 0.2, 1 and 2 M of Na₂CO₃ solution were used as the anolyte for the different experiments.

A voltage difference of 12 volts (for the 0.2 and 1M) and 30 volts (in the case of 0.1 and 2M) was applied between the electrodes.

The parameters that were periodically monitored during the experiment were:

- The ionic changes of OH⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻ in the catholyte by traditional titrations with HCl.
- The potential drop at the sides of the specimen.
- The current circulating between anode and cathode
- The volume of liquid in the catholyte chamber.

2.2. Calculation of the zeta-potential

Calculation of the zeta potential has been made according to equation 1:

where: ξ : zeta-potential, V: liquid volume electroosmotically transported in a second, D: dielectric constant, E: electrical field applied, q: transversal area and η : liquid viscosity coefficient.

The use of this equation implies no assumptions on the potential distribution in the electrical double layer, save that it obeys Poisson's equation. Also it assumes that the layer between the shear plane and the wall of the pore is unaffected by the applied electrical field and that D and η retain their normal bulk values (1).

3. RESULTS

The evolution of the current intensity normalised to the initial intensity passing through the specimen is depicted in Figure 2.

transcurso de todos los experimentos se alcanza un punto específico en el que tiene lugar un incremento brusco de la intensidad. Este salto no se alcanza para la misma densidad de carga pasada ni para el mismo tiempo de experimentación, como se puede deducir de los datos presentados en la Figura 3, en la que se muestra la evolución de la densidad de carga.

En cuanto a las especies iónicas en el catolito, el pH del mismo antes de conectar la diferencia de potencial era de 6 para todos los experimentos. La evolución de la concentración de OH⁻ a lo largo de los ensayos en función de la densidad de carga pasada (Q/cm²) y en función del tiempo, se presenta en la Figura 4 (a-b) respectivamente. Como se puede apreciar, y en

In figure 2 it can be seen that, as the experiment proceeds, there is a specific point in which there is a jump in the intensity circulating. This increase takes place neither at the same time nor at the same current density passed, as can be observed in Figure 3, where the evolution of the density of charge passed has been depicted.

Concerning the ionic species in the catholyte, the pH of the catholyte, prior to the connection of the electrical field, were of 6 for all the experiments. The evolution of OH⁻ during the experiment in function of the electrical charge density passed (Q/cm²) and in function of the time is shown in Figure 4 (a-b) respectively. The results show that, as expected, in the catholyte chamber there

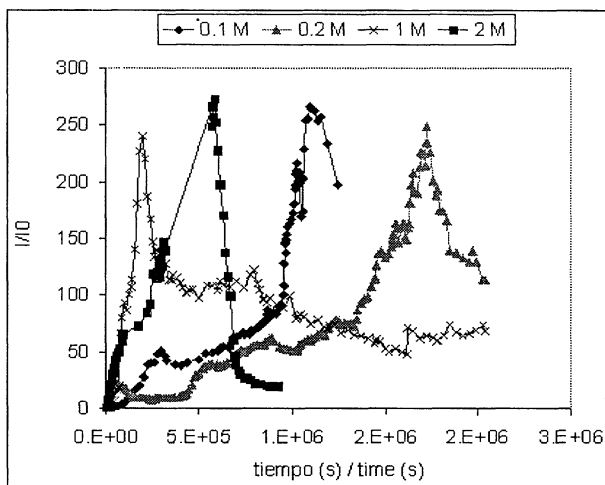


Figura 2.- Evolución de la intensidad de corriente, I , normalizada por la intensidad inicial, I_0 , que ha circulado a través de las probetas.

Figure 2.- Evolution of the current intensity, I , normalised to the initial intensity, I_0 , passing through the specimens.

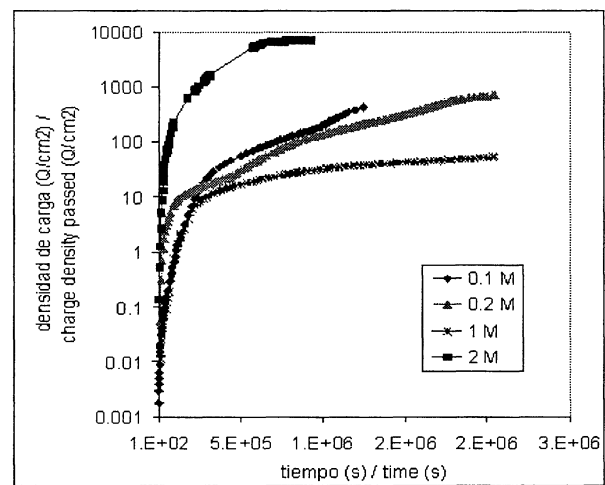


Figura 3.- Evolución de la densidad de carga a través de las probetas para los distintos experimentos.

Figure 3.- Evolution of the charge density passed through the specimen for the different experiments.

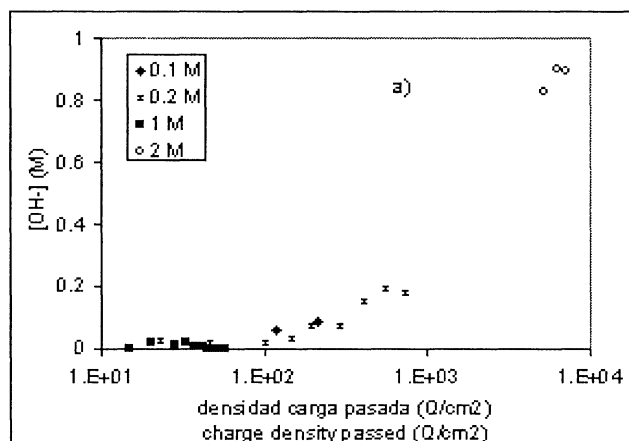
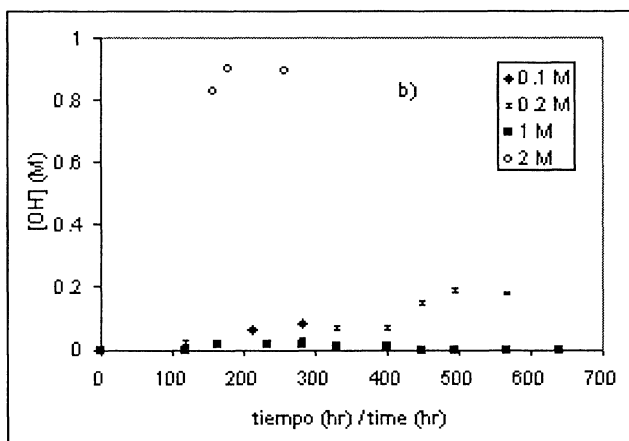


Figura 4.- Evolución de la concentración de OH⁻ en el catolito a lo largo de los experimentos en función de a) densidad de carga pasada b) tiempo de ensayo.

Figure 4.- Evolution of the OH⁻ concentration in the catholyte during the experiments in function of a) the electrical charge density passed (Q/cm²) and b) the time of the experiment.



concordancia con lo esperado, tiene lugar un aumento del pH debido a la generación de OH^- por la reducción del agua en la reacción catódica.

La evolución en la concentración de CO_3^{2-} , se muestra en la Figura 5; en ella se puede apreciar que en todos los experimentos ha tenido lugar el paso de los mismos al catolito a pesar de ser especies cargadas negativamente.

A partir de estos datos se puede deducir que la relación existente entre la evolución de los carbonatos y los iones hidroxilo con los parámetros "tiempo" y "carga pasada" son de distinta naturaleza. Así, el aumento de CO_3^{2-} no muestra ninguna relación con la densidad de carga, mientras que éste es el parámetro determinante en el caso de los OH^- .

Finalmente, mediante la aplicación de la ecuación 1, se han calculado los valores diferenciales del potencial zeta a lo largo de los distintos experimentos. Los valores obtenidos en función de la densidad de carga pasada, se muestran en la Figura 6. Cabe resaltar que estos valores son negativos, ya que el flujo de líquido tuvo lugar de compartimento anódico al catódico.

Para el experimento con 1 M Na_2CO_3 , sólo ha sido posible el cálculo de un valor de potencial zeta ya que solamente durante un corto periodo de tiempo se detectó un aumento en el volumen de líquido en el catolito. Con el resto de concentraciones utilizadas, la evolución de los valores diferenciales de los potenciales zeta siguen la misma tendencia, apareciendo un máximo en el valor absoluto del potencial, de similar magnitud pero que no se correlaciona con ninguno de los parámetros medidos a lo largo de los ensayos.

is an increase of pH values due to the reduction of water.

Concerning the evolution CO_3^{2-} , it is depicted in Figure 5, where it can be observed that for every experiment, there has been a passage of these ions to the catholyte, even though they are negatively charged species.

From these data, an interesting point to be remarked is the different relationships found between evolution of different ions and the parameters "time" or "charge passed". In this sense, the increase in the amount of CO_3^{2-} ions does not show any relationship with the charge density passed, while this is the determining parameter in the case of OH^- .

Finally, by applying equation 1, the differential values of the zeta-potential have been calculated as long as the different experiments proceed. They are shown, in function of the electrical charge density passed, in Figure 6. It has to be pointed out that these values of zeta-potential values are negative because the flux of liquid took place from the anolyte to the catholyte chamber.

For the experiment using 1 M Na_2CO_3 , only one value of the potential zeta has been calculated as only once an increase in the catholyte volume was detected. For the rest of the experiments, there is an evolution in the calculated values which follows a similar trend with a maximum value encountered, which is similar for the different tests but that can not be correlated with none of the parameters measured during the experiments.

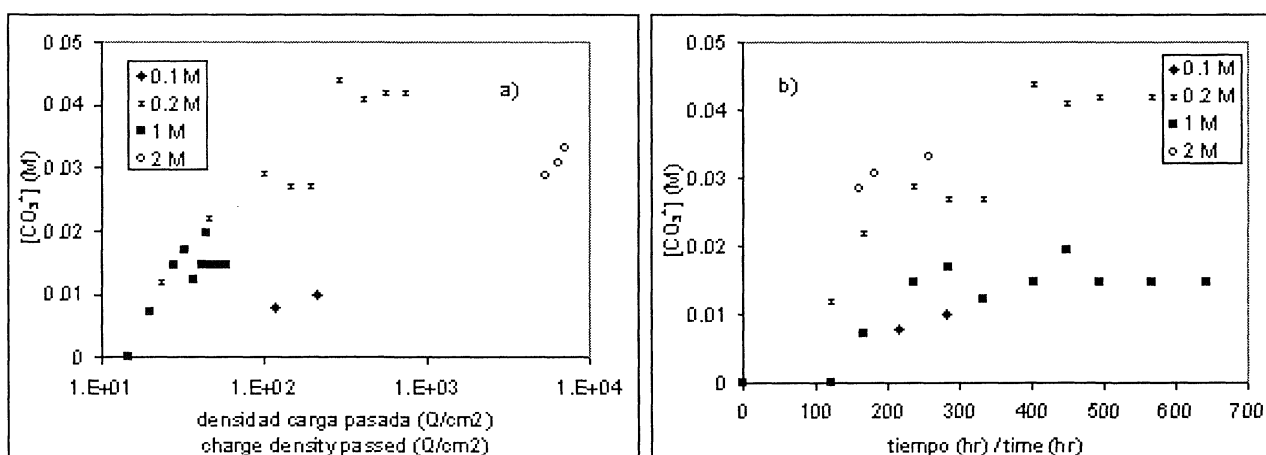


Figura 5.- Evolución de la concentración de CO_3^{2-} en el catolito a lo largo de los experimentos en función de a) densidad de carga pasada b) tiempo de ensayo.

Figure 5.- Evolution of the CO_3^{2-} concentration in the catholyte during the experiments in function of a) the electrical charge density passed (Q/cm^2) and b) the time of the experiment.

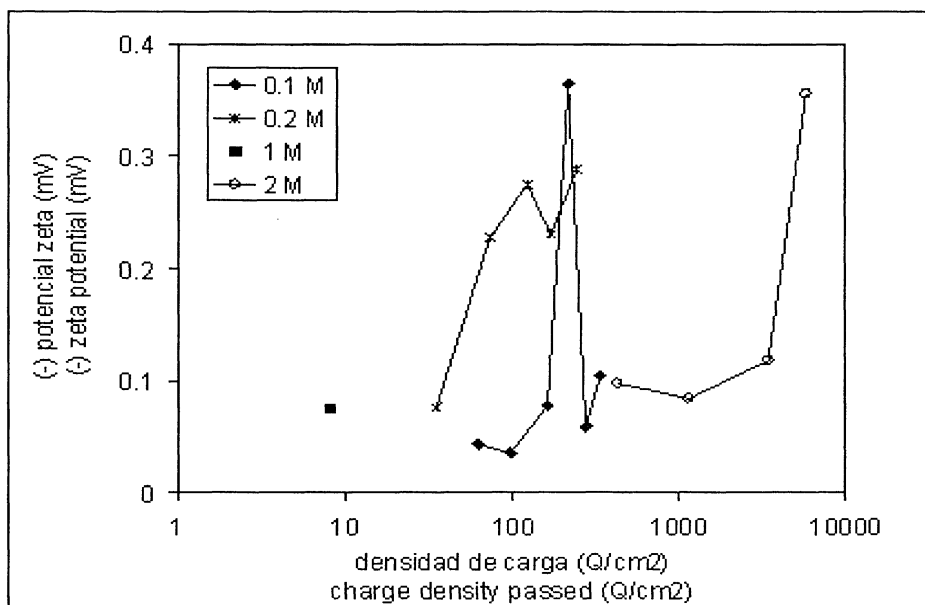


Figura 6.- Evolución del potencial zeta a lo largo de los experimentos en función de la densidad de carga pasada.

Figure 6.- Evolution of the zeta potential during the experiments in function of the electrical charge density passed (Q/cm^2).

4. DISCUSIÓN

En el transcurso de los experimentos realizados, la concentración de las distintas especies en ambos compartimentos, y por tanto en la fase acuosa de los poros de la probeta, se encuentra en un proceso de cambio continuo. Este cambio no sólo se debe al movimiento de los iones por la acción del campo eléctrico aplicado, sino también por la generación de especies que tiene lugar como producto de las reacciones electroquímicas.

Por otra parte, es conocida la gran influencia de la composición de la fase acuosa de los poros de la matriz en el potencial zeta, y por tanto (ecuación 1) en el flujo electroosmótico que se establece al aplicar un campo eléctrico a los materiales de base cemento (1).

Así, la razón por la que el flujo electroosmótico no tiene lugar continuamente y desde el inicio de los experimentos se deduce de la combinación de los dos factores anteriormente expuestos: la composición de ambos compartimentos comienza a cambiar en el momento en que se aplica la diferencia de potencial hasta que llega un punto en el que se alcanzan unas determinadas condiciones, en las que comienza el paso de líquido. Este flujo va aumentando hasta que se obtienen las condiciones óptimas en las que el valor absoluto del potencial zeta es máximo. Sin embargo, como esas condiciones no permanecen constantes, el valor del potencial zeta, y, consecuentemente, el del flujo electroosmótico, vuelve a decrecer. Los resultados obtenidos en este estudio indican que estas condiciones óptimas no dependen ni de la densidad de carga pasada ni del tiempo de ensayo. En la

4. DISCUSSION

During the experiment, concentration of every species in both compartments and therefore in the aqueous phase of the pores of the specimen is continuously changing, not only because of their own movement under the action of the electrical field, but also due to the ions generated from the electrochemical reactions.

With regards to the electroosmotic flux induced by application of an electrical field to cementitious materials, it is well documented that there is a great influence of the solution composition and pH of the aqueous phase on the zeta-potential, and thus, on the electroosmotic flux, according to equation 1 (1).

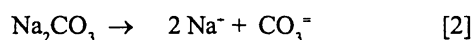
The combination of these two facts allows to deduce the reason why, for the different experiments performed, the electroosmotic flux has not been found to take place from the beginning and not at all the times. The concentrations of the different ions in the experiment are continuously changing until the most appropriated conditions are fulfilled. At this point, most of the electroosmotic flux takes place. However, as these conditions do not remain constant, the zeta potential and consequently the flux starts to decrease. From the data obtained in present research, it has been proved that these optimal conditions depend neither on the charge density passed nor on the time of the

Figura 7, se presentan los valores del potencial zeta, para los distintos experimentos, en función del pH del catolito. En ella se puede apreciar que éste tampoco es el parámetro determinante del establecimiento del flujo electroosmótico.

Cabe señalar que debido a la pequeña cantidad de líquido inicial en los capilares, la concentración de las distintas especies en el catolito no se ha analizado tan frecuentemente como el resto de parámetros controlados durante el experimento. Así, se han podido determinar más valores del potencial zeta que puntos de concentración de los que se dispone. Por ello, en la Figura 7 sólo es posible mostrar los valores de potencial zeta correspondientes al periodo entre dos tomas de muestras.

Así pues, a partir de los resultados presentados hasta el momento no se ha encontrado todavía el parámetro clave que permite el unificar los datos correspondientes a los distintos experimentos con diferentes concentraciones. El parámetro restante es el pH del anolito, que no ha sido medido experimentalmente. Para calcularlo se hace necesario el considerar la evolución de varias especies.

Inicialmente, el electrolito del compartimento anódico es una disolución de Na_2CO_3 . Esta sal, al disolverla en agua sufre procesos de disociación e hidrólisis según las ecuaciones químicas 2 y 3.



Por otra parte, el bicarbonato formado participa en el equilibrio dado por la ecuación 4.



experiment. In Figure 7, the values of zeta potential for the different experiments have been depicted in function of the pH of the catholyte. From this figure, it can be deduced that this is not the key parameter as long as the electroosmotic flux is concerned.

It has to be remarked that due to the small amount of liquid initially put in the compartments, the concentration of species in the catholyte was analysed not so frequently as the rest of parameters in the experiment. Therefore, there are more points of zeta potential calculated than concentration ones and when comparing these two parameters, only the values of zeta potential corresponding to samples taken can be used (Figure 7).

From the results presented up to now, it has not been possible to establish the determining parameter in the electroosmotic flux through carbonated mortar. The only parameter not studied yet, as it was not experimentally determined, is the pH of the anolyte. In order to calculate the pH of the anolyte, it is necessary to take into account the evolution of several species.

Initially, in the anodic chamber, there is a solution of Na_2CO_3 , which suffers dissociation and hydrolysis processes according to equations 2 and 3.

In addition, the bicarbonate formed takes part in another equilibrium given by equation 4.

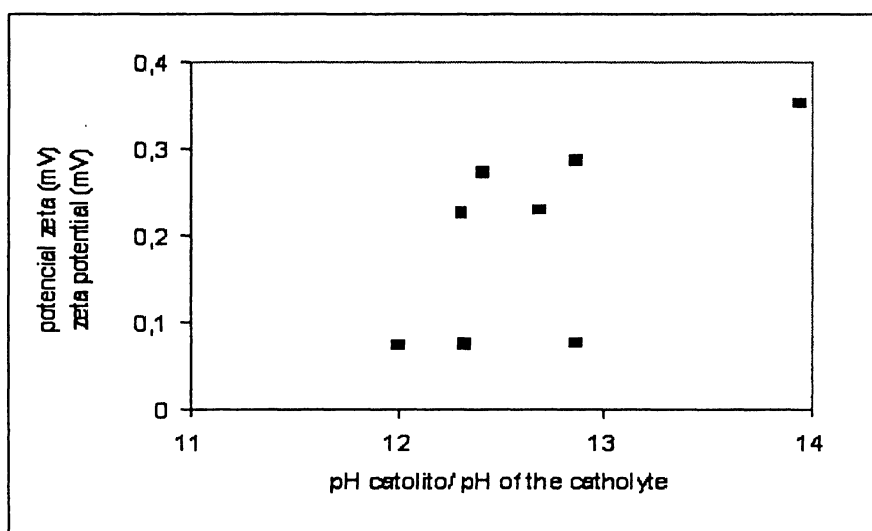
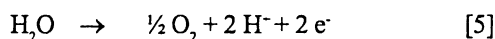


Figura 7.- Potencial zeta, para los distintos experimentos, en función del pH del catolito.

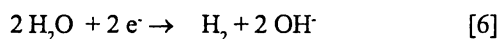
Figure 7.- Zeta potential values for the different experiments in function of the pH of the catholyte.

Considerando la naturaleza de estos equilibrios, la cantidad relativa de las distintas especies involucradas dependerá del pH de la disolución.

Adicionalmente, en este tipo de experimento, también hay que tener en cuenta las especies generadas en las reacciones electródicas. Con los electrodos de titanio que se han utilizado en esta investigación, las reacciones a considerar son las de electrolisis del agua en ambos compartimentos. Así, se generan protones en la reacción anódica con la estequiometría dada por la ecuación 5.



Por tanto, de acuerdo a la ley de Faraday, se formará un equivalente de H^+ en el anolito por cada 96.486 culombios de carga pasada. Paralelamente, en la reacción catódica se generan OH^- , según la ecuación 6, que migrarán hacia el anolito atraídos por el electrodo positivo.



Así pues, se da una dependencia de la densidad de carga pasada en el equilibrio ácido-base de las especies del anolito, lo que llevará a diferentes valores de pH para diferente concentración inicial de carbonato e idéntica densidad de carga pasada

La resolución de este sistema de ecuaciones químicas ha permitido el cálculo del pH del anolito. La cantidad de OH^- generados en el cátodo, según ecuación 6, que han pasado en cada momento al anolito se ha determinado restando los que permanecen en el compartimento catódico (determinado experimentalmente) de los generados, ya que el número de transporte de los OH^- también varía continuamente durante el experimento (16). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8, de la

The relative amount of this species will depend on the pH of the solution.

In this type of experiment is also necessary to take into account the species generated by the electrodic reactions. With the electrodes used in present research, the main reactions considered to take place those of the electrolysis of water. Thus, protons are generated in the anodic reaction according to equation 5.

Therefore, following Faraday's law, 96,486 coulombs of charge passed imply the formation of one equivalent of H^+ in the anolyte. In addition, according to equation 6, hydroxyl ions are generated in the cathodic side, which will move through the anode attracted by the positive electrode.

Therefore, there is a current-dependence in the equilibrium acid-basic of this species, which will lead to different values of pH in the anolyte for the different initial concentration of carbonate at the same current density passed.

The values of zeta potential for the different experiments have been depicted in function of the pH of the anolyte, calculated by resolving this system of chemical equations. The amount of hydroxyl ions, generated in the cathode according to equation 6, and that have passed in each moment to the anolyte has been obtained by subtraction of the remaining ions (experimentally known) from the generated ones, as the transference numbers of the OH^- change continuously during the experiment (16). The results are shown in Figure 8, where it can be deduced

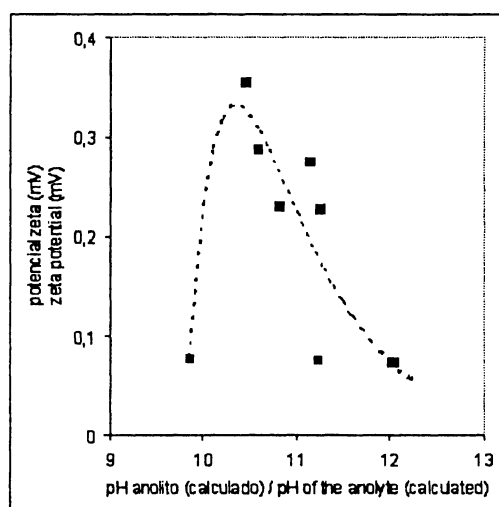


Figura 8.- Potencial zeta, para los distintos experimentos, en función del pH del anolito.

Figure 8.- Zeta potential values for the different experiments in function of the calculated pH of the anolyte.

cual se deduce que el pH del anolito es el parámetro clave en el valor del potencial zeta de la doble capa eléctrica de las paredes de los poros en las matrices de base cemento carbonatadas.

El ajuste de los datos a la ecuación de un pulso (línea discontinua en la Figura 8) arroja un coeficiente de correlación de 0,882, considerado suficientemente satisfactorio. Así, de este ajuste se obtiene que el valor de pH del anolito óptimo, para las probetas ensayadas, para el cual es mayor el valor absoluto del potencial zeta, y por tanto del flujo electroosmótico, es de 10,34; es decir, el pH de la disolución reguladora carbonato/bicarbonato.

Este resultado abre la posibilidad de optimizar el proceso de realcalinización mediante control del pH del anolito.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en la presente investigación se pueden resumir de la siguiente forma:

1. Se han llevado a cabo experimentos de electroósmosis en muestras de mortero portland carbonado utilizando 4 concentraciones distintas (0,1, 0,2, 1 y 2M) de Na_2CO_3 en el compartimento anódico. En todos los casos se ha observado flujo de líquido pasando a través de la probeta hacia el catolito, lo que implica valores negativos del potencial zeta de la doble capa eléctrica de las paredes de los poros.
2. El flujo electroosmótico no es constante durante el transcurso del experimento y no tiene lugar desde el principio del mismo. Sin embargo dado que la composición de ambos compartimentos cambia continuamente desde que se aplica la diferencia de potencial, llega un punto en el que se alcanzan las condiciones óptimas. En este punto, el valor absoluto del potencial zeta es máximo y tiene lugar un incremento del flujo electroosmótico. Sin embargo, esas condiciones no permanecen constantes, por lo que el valor del potencial zeta, y, consecuentemente, el del flujo electroosmótico, vuelve a decrecer.
3. Estas condiciones óptimas no dependen ni de la densidad de carga pasada, ni del tiempo de ensayo, ni del pH del catolito.
4. El parámetro determinante del valor del potencial zeta de la doble capa eléctrica de las paredes de los poros, y por tanto del flujo electroosmótico, en las matrices de base cemento carbonatadas es el pH del anolito.

that the pH in the anolyte is the determining parameter of the zeta potential of the electrical double layer of the pore walls of the carbonated cementitious matrixes.

The data has been fitted to a pulse equation (dotted line in Figure 8), having obtained a coefficient of correlation of 0.882, which is satisfactory enough. From this fitting, the optimal value of pH in the anolyte has been obtained, which has resulted to be, for the specimens tested in this research, of 10.34. That is to say, that of the buffer carbonate/bicarbonate.

This results opens the possibility to optimise the realkalisation treatment by controlling the pH of the anodic electrolyte.

5. CONCLUSIONS

From the present research, the conclusions that have been drawn can be summarised as follows:

1. *Electroosmotic experiments have been carried out on carbonated OPC mortars using 4 different concentrations (0.1, 0.2, 1 and 2M) of Na_2CO_3 in the anolyte side, having observed in every test a flux of liquid passing through the specimen towards the cathodic compartment, which implies negative values of the zeta potential of the double layer of the pore walls.*
2. *The electroosmotic flux is not constant during the experiment. Initially there is not a noticeable flux. However, as the composition of both compartments are continuously changing during the test, it arrives a moment when the optimum conditions are fulfilled. At this point, the value of the zeta potential is maximum and an increase of the electroosmotic flux takes place. Because these conditions do not remain constant, the zeta potential and consequently the flux starts to decrease.*
3. *These optimal conditions depend neither on the charge density passed nor on the time of the experiment or the pH of the cathodic compartment.*
4. *The pH in the anolyte is the determining parameter of the potential zeta, and therefore of the electroosmotic flux, of the electrical double layer of the pore walls of the carbonated cementitious matrixes.*

5. Para los ensayos realizados en esta investigación, la dependencia del potencial zeta con el pH del anolito presenta la forma de una curva de pulso con su máximo al pH correspondiente al de la disolución reguladora carbonato/bicarbonato.

5. For the experiments carried out in this research, the dependence of the zeta potential with the pH of the anolyte presents the shape of a pulse curve with its maximum at the value of pH corresponding to the buffer carbonate/bicarbonate.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Hunter, R. J. 'Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications' Academic Press Limited (1981).
- (2) Polder, R. Van Der Hondel, H.J., 'Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete. State of the art, laboratory and field experience'. Proc. of RILEM Conference 'Rehabilitation of concrete structures' Melbourne (1992) 135-147.
- (3) Vennesland, Ø., Proc. Nordisk Beton Kongress, Odense, Senmark (1987).
- (4) Miller, J. B. 'Structural aspects of high powered electro-chemical treatment of reinforced concrete', Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete. 24-28 July. Sheffield (1994).
- (5) Polder, R., 'Electroosmosis in concrete. Theory, basic and field data and preliminary tests', TNO-report 93-BT-R1423 (1993).
- (6) Banfill, P. F. G. 'Features of the mechanism of realkalisation and desalination treatments for reinforced concrete', Proceedings of the International Conference on 'Corrosion and Protection of Steel in Concrete', 24-28 July. Sheffield. (1994).
- (7) Nägele, E., 'The zeta-potential of cement', *Cement and Concrete Research*, 15 (1985) 453-462.
- (8) Nägele, E. 'The zeta-potential of cement - part II: Effect of pH value', *Cement and Concrete Research*, 16, (1986) 853-863.
- (9) Nägele, E. 'The zeta-potential of cement - part III: The non-equilibrium double layer on cement', *Cement and Concrete Research*, 17, (4) (1987) 573-580.
- (10) Nägele, E. 'The transient zeta-potential of hydrating cement', *Chemical Engineering Sci*, 44, 8 (1989), 1637-1645.
- (11) Yang, M., Neubauer, C. M., Jennings, H.M. "Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions : review and results form paste". *Adv. Cem. Bas. Mat.* 5 (1997) 1-7.
- (12) Nachbaur, L. Nkinamubanzi, P., Nonat, A., Mutin, J.C. "Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration". *Journal of colloid and Interface Science* 202, (1998) 261-628.
- (13) Viallis-Terrisse, H., Nonat A. Petit, J. C., "Zeta potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations" *Journal of colloid and Interface Science* 244 (2001) 58-65.
- (14) Flatt, R. J., Ferraris, C. F. "Acoustophoretic characterization of cement suspensions" *Materials and Structures*. 35, (2002) 541-549.
- (15) Andrade, C., Castellote, M., Sarría, J., Alonso, C. "Evolution of pore solution chemistry, electro-osmosis and rebar corrosion rate induced by realkalisation". *Materials and Structures*, 32 (1999) 427-436.
- (16) Castellote, M., Andrade, C., Alonso, C. «Modelling of the processes during steady-state migration tests : Quantification of transference numbers". *Materials and Structures*, Vol. 32, april 1999, pp.180-186.

* * *

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

ESPECIAL 50 ANIVERSARIO

Con motivo del cincuentenario de la revista *Materiales de Construcción* se preparó en el 2001 un número doble (n^{os} 263-264) conmemorativo, con artículos originales y de elevada calidad científica, elaborados por los principales investigadores nacionales y extranjeros en el campo de los materiales de construcción. Este número especial está compuesto de 15 artículos bilingües, y sus temáticas recogen aspectos tan variados, dentro del marco de los materiales de construcción, como la fabricación de cementos alternativos, diseño de hormigones más durables, durabilidad y comportamiento de materiales, Patrimonio Histórico, vitrocerámicos, etc.

El actual Comité de Redacción de la Revista *Materiales de Construcción* quería de esta forma rendir un homenaje a todas las personas que, de una u otra manera, han trabajado y colaborado, durante estas cinco décadas, a que *Materiales de Construcción* haya tenido una vida tan destacada y prolongada.

La composición de este número extraordinario es:

- Cincuenta años de la revista "Últimos avances en materiales de construcción" (Fiftieth anniversary of the journal "Ultimos avances en materiales de construcción), Prof. J. Calleja
- Objetividad en la cita de las referencias (Objectivity in citing references), Prof. A. Neville
- Diseño de hormigón durable (Designing concrete for durability), A.J. Boyd, S. Mindess, J. Skalny
- Hacia la fibra de carbono en la construcción (Towards the carbon fibers in the building industry), A. Miravete
- Empleo de los materiales secundarios como materia prima de nuevos tipos de cementos (Secondary raw materials for synthesising new kind of cements), S. Goñi, A. Guerrero, M.A. Macías, R. Peña, E. Fernández
- Clasificación de clínkeres basándose en sus elementos traza. Aplicación a clínkeres españoles (Trace elements based on classification on clinkers. Application to spanish clinkers), F.D. Tamás, J. Abonyi, F. Puertas
- Nuevas técnicas electroquímicas avanzadas para la medida in-situ de la corrosión en hormigón armado (New advanced electrochemical techniques for on site measurements of reinforcement corrosion), C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, F. Fulla
- Formación de taumasita mediante la deposición de SO₂ atmosférico (Thaumasite formation in hydraulic mortars by atmospheric SO₂ deposition), M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, K. Van Valen, E.E. Toumbakari
- Carbonatación de pastas de cemento aluminato de calcio (Carbonation of calcium aluminate cement pastes), L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez
- Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción (Reactivity and expansion of electric arc furnace slag in their application in construction), E. Vázquez, M. Barra
- Viabilidad de utilización de materiales de desecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón (Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes), M.I. Sánchez de Rojas, F.P. Marín, M. Frías, J. Rivera
- Procesos de alteración asociados al contenido de minerales arcillosos en materiales pétreos (Role of clay constituents in stone decay processes), F. Veniale, M. Setti, C. Rodríguez-Navarro, S. Lodola
- Evaluación del comportamiento expansivo de las rocas y su interés en conservación (Swelling behaviour of stones and its interest in conservation. An appraisal), J. Delgado Rodríguez
- Residuos para la producción de vidrios y vitrocerámicos (Wastes based glasses and glass-ceramics), L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti
- La estructura de vidrios de aluminio-silicato y de granito para la fabricación de materiales de construcción vitrocerámicos de tipo petrúrgico (Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of petrurgical glass-ceramics construction materials), A.G. Simakin, T.P. Salova, M. Romero, J.M^a. Rincón

Venta de ejemplares: Distribución de Publicaciones
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)
Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid
Tfno: (34) 91 3020440, Fax: (34) 91 3020700