

*Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de  
ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones  
del Patrimonio Histórico*

**Giuseppe Cultrone**



Tesis Doctoral dirigida por los Dres. D. Eduardo M. Sebastián Pardo y Dña. María José de la Torre López, Profesores de las Universidades de Granada y Jaén

Fue defendida el 12 de Julio de 2001 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, obteniendo la calificación de "Sobresaliente *cum laude*" por unanimidad, ante el tribunal formado por los Doctores:

Dr. D. Manuel González López (Univ. Zaragoza)  
Dra. Dña. Josefa Capel Martínez (Univ. Granada)  
Dr. D. José Rodríguez Gordillo (Univ. Granada)  
Dra. Dña. Rosa Maria Esbert Alemany (Univ. Oviedo)  
Dr. D. Saverio Fiore (Univ. Potenza, Italia)

Tesis Doctoral editada con la colaboración de:

- Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada
- Grupo de Investigación RNM-0179
- Proyectos de Investigación MCT: MAT 2000-1457 y FEDER 1997-0331 (MAT)

UNIVERSIDAD DE GRANADA

©2001 GIUSEPPE CULTRONE

“Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico”

ISBN: 84-923198-9-5 Depósito Legal: GR-1561-2001

Imprime: Copias Coca – Granada, noviembre de 2004

## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Eduardo M. Sebastián Pardo y María José de la Torre López, Directores de esta Tesis, por proponerme este tema de investigación y por la confianza que han puesto en mí. Ellos aportaron numerosas ideas que hoy tienen su reflejo en esta memoria. Además de Directores, han sido verdaderos amigos.

A Inmaculada Palomo Delgado, que durante estos años ha sido mi tutora, por sus consejos y su interés, en todo momento, por el desarrollo de este trabajo.

A la fábrica "Cerámicas San Francisco" de Víznar, en las personas de Fran, Sergio, Lourdes y Jaime, que me proporcionaron las materias primas para el desarrollo de esta Tesis Doctoral y me explicaron todos los rudimentos de la preparación de los ladrillos.

A Agustín Rueda Torres, que preparó con maestría las probetas de esta Tesis y que creo es el único que sabe preparar láminas delgadas de muestras verdaderamente difíciles, a Pascual Sánchez por su ayuda en la difracción de rayos X y a Rafa Loza Cano que siempre atendió todas mis peticiones administrativas.

A los profesores del Departamento de Mineralogía: a Miguel Ortega Huertas, Daniel Martín Ramos, Nicolás Velilla Sánchez, Fernando Nieto, Manuel Rodríguez Gallego, Juan Manuel García Ruiz, Antonio Sánchez Navas, José Torres con los que en algunas ocasiones tuve la oportunidad de confrontar algunos aspectos relacionados con esta investigación.

A Antonio García y Beltrán del Departamento de Óptica de la Universidad de Granada por el uso del espectrofotómetro.

A José Rodríguez Montero e Ignacio Valverde Espinosa de la Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica por la determinación de las propiedades mecánicas de mis ladrillos.

Al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada por el uso y manejo de aparatos como Sem, microsonda y Tem.

A mis compañeros y amigos con los que he compartido estos años I sabel, Javi, Maria Luisa, Alpiste, Alejandro, Aziza, Ana, Olga, Julyan, Luis, Ángeles, Salva y Paqui. También, un especial agradecimiento a Ahmed que siempre me ayudó y aconsejó.

A Olga, Lucía, Carlos y Kerstin, compañeros en el trabajo, por los buenos ratos que hemos compartido juntos.

Finalmente, a mi familia, a la que dedico esta memoria, por su constante apoyo durante estos años.

## ÍNDICE

<b>Summary</b>	I
<b>Riassunto</b>	IX
<b>1. Introducción y objetivos</b>	3
1.1. Estado actual del problema	3
1.2. Objetivos	6
<b>2. Historia del ladrillo</b>	11
<b>3. Aspectos tecnológicos</b>	19
3.1. Clasificaciones de tipos de ladrillos	19
3.2. Fabricación de ladrillos	21
3.3. Tipos de hornos y combustibles	24
3.4. Problemas de contaminación asociados a las industrias ladrilleras	27
<b>4. Geología del área fuente de las materias primas</b>	31
4.1. Depresión de Granada	34
4.2. Depresión de Guadix	36
<b>5. Técnicas de laboratorio</b>	41
5.1. Granulometría	41
5.1.1. <i>Limites de Atterberg</i>	41
5.2. Difracción de rayos X (DRX)	42
5.2.1. <i>Muestra total</i>	43
5.2.2. <i>Fracción arcilla</i>	43
5.2.3. <i>Fracción limo</i>	44

---

5.2.4. <i>Análisis semicuantitativo</i>	44
5.3. Termogravimetría (TG)	45
5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	45
5.5. Espectrometría de infrarrojos (IRFT)	45
5.6. Microscopía óptica de polarización (MOP)	45
5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
5.8. Microsonda electrónica (EMPA)	46
5.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	46
5.10. Análisis químico	47
5.10.1. <i>Fluorescencia de rayos X (XRF)</i>	47
5.10.2. <i>Espectrometría de plasma-masas (ICP-MS)</i>	47
5.11. Porosimetría de inyección de mercurio (PIM)	47
5.12. Ensayos hídricos	47
5.12.1. <i>Humedad natural</i>	48
5.12.2. <i>Absorción libre de agua</i>	48
5.12.3. <i>Coeficiente de saturación</i>	49
5.12.4. <i>Desorción de agua</i>	49
5.12.5. <i>Succión por capilaridad</i>	49
5.12.6. <i>Otros parámetros</i>	50
5.13. Ensayos mecánicos	50
5.14. Ultrasonidos	50
5.15. Ensayos de envejecimiento acelerado	51
5.15.1. <i>Ciclos de humedad-sequedad</i>	52
5.15.2. <i>Ciclos de hielo-deshielo</i>	52
5.15.3. <i>Ciclos de cristalización de sales</i>	52
5.16. Colorimetría	52
<b>6. Preparación de los ladrillos</b>	<b>61</b>
6.1 Metodología	61
6.2 Temperaturas de cocción y aditivos	64
<b>7. Resultados y discusión</b>	<b>67</b>
7.1. Características de los materiales arcillosos	67
7.2. Pérdida de peso y contracción lineal de los ladrillos	76
7.3. Petrografía de los ladrillos	79



9.2. Incremento de peso tras la aplicación de los tratamientos	202
9.3. Ensayos hídricos	204
9.4. Ensayos de alteración	217
9.5. Ultrasonidos	223
9.6. Colorimetría	232
<b>10. Discusión general y conclusiones</b>	<b>241</b>
<b>11. Bibliografía</b>	<b>251</b>

**A mineralogical-petrographic and physical-mechanic study of solid bricks for applications in the conservation of Cultural Heritage**

**Summary**

The characterisation of the construction materials in historic buildings and the study of their state of conservation is often the key to a successful renovation. In the case of stone it is relatively easy to find the original quarry and thus have ready access to unweathered material for study. However, the case of clay is different as it is common to use mixtures of clay in the manufacture of fired-clay products, as well as additives for distinct ends. Above all, the firing process is decisive in determining the final properties of the material.

The aims of this Doctoral Thesis have been to prepare and study solid bricks (regulation NBE-FL-90) for use in renovations projects of Cultural Heritage Architecture, in addition to obtaining the most complete and detailed information possible of the mineralogical, petrographic, physical and mechanical characteristics of these bricks and their correlation with the degree of durability and technical quality.

To achieve these goals it was necessary to determine which bricks presented the best physical-mechanical performance in relation to the type of clay and the firing temperature. Based on these data, other bricks were prepared with different additives in low proportions in order to reproduce the technological conditions of ancient bricks.

The raw materials for making the bricks were supplied by the factory "Cerámicas San Francisco" (Viznar) and comprised two types. The first one contained quartz, phyllosilicates and significant amounts of carbonates with a micritic and sparitic texture and a heterogeneous grain size, although always under 1 mm in diameter (Viznar). The second type is predominantly quartz, lacks carbonates and has a higher concentration of phyllosilicates as clay- or silt-sized crystals (Guadix). Therefore, the grain size of these two types is similar, classified as silty sands. The starting material was selected and prepared by the factory before being mixed and hand-moulded in the laboratory. A wooden mould (24.5×11.5×4 cm) was then filled and air-dried to eliminate excess water. When the suitable consistency was reached, the bricks were fired in an oxidizing environment at 700, 800, 900, 1000 or 1100 °C using an electric kiln. The temperature was increased by 3 °C per minute, kept constant for an hour at 100 °C and for three hours at the maximum temperature.

The bricks have been observed to undergo linear expansion with a firing temperature from 700-900 °C, but contraction when the temperature is 1000-1100 °C. The greatest changes occur in the samples lacking in carbonates (Guadix).

The mineralogical, textural and chemical analyses of the bricks have revealed how initial mineralogical differences influence the evolution of the clay upon firing the bricks at the various temperatures. The mineralogical and textural changes are the result of the

marked disequilibrium of a system that resembles, on a small scale, high-temperature metamorphic processes (e.g., contact aureoles in pyrometamorphism). Under these conditions, rapid heating triggers the mineral reaction, preventing the formation of stable phases and favouring the formation of less stable ones.

The high-temperature changes in the bricks lacking carbonates include the collapse of microcline structure and/or its partial transformation in sanidine, and the formation of mullite + sanidine at the cost of muscovite and/or illite, at temperatures  $\geq 800^{\circ}\text{C}$ . The mullite forms by the epitactic replacement of muscovite, following the orientation of the mica crystals. This reaction is favoured by the lesser amount of free energy needed during the phase transition. In the case of bricks with carbonates, partial fusion is followed by the development of a "fingered" structure in the carbonate-silicate reaction interface, which favours the formation of high-temperature Ca (and Mg) silicates. Gehlenite, wollastonite, diopside and anorthite form in this interface due to the combination of mass transport (viscous fluid) and reaction-diffusion processes.

The firing temperature of a clay with a similar mineralogy to that of these bricks could be established based on a study of the mineralogy that has been generated. Thus, we can affirm that:

1. The presence of phyllosilicates indicates a firing temperature of 700 to 900  $^{\circ}\text{C}$  for the dehydrated illite (or muscovite) phase.
2. Dolomite disappears at temperatures  $\geq 700^{\circ}\text{C}$ , whereas calcite decomposes between 700 and 900  $^{\circ}\text{C}$ .
3. Gehlenite, which occurs only in samples with carbonates, appears at 800  $^{\circ}\text{C}$ , but decreases sharply around 1000  $^{\circ}\text{C}$ .
4. Diopside and wollastonite appear in samples with carbonates at 800  $^{\circ}\text{C}$  (in very low amounts detectable only by SEM-EDX) as reaction borders between carbonates and silicates. As the firing temperature rises, their concentrations increase and they develop "fingered" structures.
5. Mullite appears at temperatures  $> 800^{\circ}\text{C}$ . Potassium feldspar (or microcline) shows up at similar temperatures, but is transformed to sanidine at temperature over 1000  $^{\circ}\text{C}$ .
6. Anorthite forms at temperatures  $> 1000^{\circ}\text{C}$ , but only in carbonate-rich samples.

The colour of the bricks depends on the chemical and mineralogical composition of the clay and on the firing temperature reached. Since the Fe oxide content is very similar in these two raw materials, the lighter colour of the Viznar bricks is due to the presence of carbonates, which facilitate the formation of calcium silicates such as gehlenite. The Fe is "trapped" in the structure of these minerals, preventing the formation of the hematite responsible for the red colour of bricks.

Porosity is directly related to the mineralogical composition of the raw material. In fact, the presence of calcite grains of around 1 mm in diameter significantly affects the stability of bricks, since they are transformed into calcium oxide at temperatures of over 700 °C. In the presence of water (including environmental humidity) this oxide then evolves into portlandite. This last phase needs more space to crystallise than the calcium oxide, and even this fact is accentuated by recarbonation of calcite, producing fissuring in the clay pieces known as lime-blowing.

The capacity of water absorption of the carbonate-free bricks (Guadix) decreases at higher firing temperatures. However, the bricks with carbonates (Viznar) absorb more water at temperatures of 800 to 1000 °C due to the development of fissures. At 700 and 1100 °C, nonetheless, the Viznar bricks have a lower water-absorption capacity since, at 700 °C, the temperature for the transformation of calcite of calcium oxide has not yet been reached and, at 1100 °C, the high degree of vitrification counteracts the expansion force of the portlandite. There is also scarce connection between the pores when the samples are fired at 1100 °C because of the formation of a large amount of melt.

Mercury injection porosimetry (MIP) has revealed a displacement towards pores with a larger opening radius as the firing temperature rises. In both types of bricks, pores with a radius of 1 µm dominate at firing temperatures of 700 to 900 °C. However, in the Guadix bricks, the smaller pores gradually disappear as the temperature increases, while in the Viznar bricks they continue to be present up to 1000 °C. These results indicate that the fissures, which developed in the Viznar bricks due to the crystallisation of the portlandite, must be within this range of size ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  µm). At 1100 °C, pores of over 1 µm represent approximately 55% of the total pores in the Viznar bricks, but nearly 80% of the total in the Guadix bricks.

Scanning electron microscopy (SEM) has revealed that, at 700, 800 and 900 °C, there is no great difference in the pore shape (non-fissured) of the Viznar and Guadix bricks, as in both cases they are angular with a rough surface. At 1000 °C, the non-carbonate samples have rounded pores and more surface vitrification than the Viznar samples. This circumstance may be explained by the high content in dehydroxylation water in the Guadix clay, which favours the formation of a melt. The presence of carbonates in the Viznar clay lowers the starting temperature of vitrification and the texture that then develops is stable over a wide range of temperatures. In fact, calcite and dolomite act as melting agents, but they do not favour vitrification at high firing temperatures. 1100 °C must be reached for a smooth glassy surface. In contrast, the non-calcareous clays show coalescence of glassy areas at 1000 °C, with an increase in these areas concomitant with rising temperature. The pores become spherical (cellular structure)

due to the partial or total fusion of the clay particles in the matrix and to the escape of gases trapped in the samples.

Ultrasound has been used to study the evolution of the elastic and mechanical characteristics of the bricks over time. Although the non-carbonated bricks show no changes, the Viznar bricks clearly show a drop in velocity (VP) over time. After 6 months, these values stabilize, indicating that all the calcium oxide has by then been transformed into portlandite (which, in turn, may have become carbonated and evolved into calcite). The only samples that did not show any shifts in VP over time were those fired at 700 and 1100 °C, for the reasons mentioned above. It has also been found that the structural anisotropy values, calculated based on the ultrasound velocity in three directions perpendicular to each other, decrease as the firing temperature increases. This circumstance seems logical if we assume that, at high temperatures, the phyllosilicates are transformed into other mineral phases (mullite plus non crystalline phases) that are not sheetlike.

The different degree of vitrification attained by the two groups of samples is clearly reflected by the uniaxial compression resistance test (Rc). Initially, for firing temperatures of up to 900 °C, the Viznar bricks have higher Rc values, but when 1000 °C is reached, the abrupt development of glass in the Guadix samples results in higher absolute resistance values for this group.

Accelerated aging tests demonstrate that bricks fired at higher temperatures last longer and that the weakest are those fired at 700 °C. The presence of carbonates produces significant changes in brick durability in the face of salts. In fact, the Viznar bricks fired at 800 to 1000 °C underwent considerable damage compared to the corresponding Guadix bricks due to salt crystallisation in the fissures generated by the transformation of the calcium phases mentioned above.

Spectrophotometry has been used to classify the degree of deterioration of the bricks subjected to weathering tests. Schematically, the following sequence has been deduced, from lesser to greater degree of weathering:

in the Guadix bricks:  $1100\text{ °C} < 900\text{ °C} \leq 1000\text{ °C} \leq 800\text{ °C} < 700\text{ °C}$ ,

and in the Viznar bricks:  $1100\text{ °C} \ll 700\text{ °C} \ll 900\text{ °C} \approx 1000\text{ °C} \approx 800\text{ °C}$ .

Generally speaking, the Guadix bricks fired at temperatures of 1000 °C or over gave the best results in the parameters used to determine quality. These bricks therefore show better durability than those fired at lower temperatures. Experimentally, it has been seen that the presence of calcite grains of around 1 mm in the clay negatively affect the quality of the bricks, even producing lime-blowing at times. However, the presence of

carbonates does favour the onset of vitrification at lower temperatures. A simple solution to this apparent dilemma may be the addition of carbonates with a particle size much smaller than 1 mm or the immersion of the bricks in water after firing, as both precautions reduce the possibility of fissuring and thus improve brick quality.

With regard to the bricks in which an additive was used, colorimetry revealed that a maximum of 5% fly ash could be added without affecting the colour. Either fly ash or calcite, dolomite and sodium chloride were employed in the manufacture of new bricks to evaluate possible changes in quality. The method of manufacture was always the same and the firing temperatures were restricted to 800, 900 and 1000 °C. In general, the presence of additives did not noticeably affect brick colour.

The use of carbonate additives favoured the persistence of calcite at 800 and even 900 °C in the Viznar bricks. It also caused a lag in the appearance of silicates and calcium aluminosilicates. Salt aids in the development of amorphous phases, whereas fly ash causes no mineralogical changes. Spheres of fly ash are easily recognisable under the optical microscope; they continue to be round and do not amalgamate with the glassy mass of the bricks, regardless of the firing temperature. This result has been confirmed by SEM observations. The texture of the bricks fired at 800 °C is very similar to that of the bricks with no additives, as there are no signs of glassiness. As the temperature rises, the surfaces become smoother and the pores rounder, although they do not reach the same level of vitrification as the samples without additives for the same firing temperatures.

The hydric parameters reveal opposed results in the bricks with additives: the samples fired at higher temperatures absorb less water in the case of the Guadix bricks and regardless of the additive used, but the results are the opposite in the case of the Viznar bricks. The degree of connectivity between the pores is higher in the Viznar bricks than in the Guadix ones. In both groups, water circulates less freely if the bricks are fired at or over 1000 °C and it is further inhibited if salt is used as the additive.

MIP analysis indicates a shift of the pores towards larger sizes as the temperature increases, although the 1 µm pore radius size is always dominant. Pore enlargement is also favoured when salt or fly ash are used as additives.

The bricks with salt are more stable, as revealed by the ultrasound test. The differences between the two groups become more notable over time, as the Guadix bricks undergo no changes in ultrasound velocity during the 6-month control period, whereas the Viznar bricks show substantial changes, always towards a lower ultrasound velocity regardless of the substance added. Only when salt has been added to these bricks show an improvement and more stability in their ultrasound performance. NaCl prevents (or slows)

lime-blowing and, therefore, the results with this additive are better than corresponding samples with no additives.

Mechanically, almost all of the Viznar bricks with additives are more resistant to uniaxial compression than the Guadix bricks.

The Guadix bricks underwent more significant changes in the accelerated aging tests, although the samples show better durability when the firing temperature is increased. Bricks with salt or dolomite gave the best results.

Finally, the petrophysical and durability changes produced by the application of consolidating and/or water-repellent products to the bricks with additives have also been studied. Four products were used, two consolidants, Rurewall Coat 20 (organic silicate) and Paraloid B72 (acrylic resin), a consolidant and water repellent, Estel 1100 (organic silicate with polysiloxanes) and a water repellent, Tegosivin HL 100 (silicon resin). The application of these products causes no changes in the colour or shine of the bricks.

Tegosivin, the water-repellent, prevents, or at least sharply reduces, water absorption. The other products, including Estel, in part a water repellent, performed poorly in reducing water absorption. The low amount of interconnectivity between the pores of the bricks treated with Tegosivin stands out. The Paraloid-treated bricks showed the highest absorption of water, as the product could not penetrate the bricks and thus modify their texture and porosity. In fact, the bricks treated with this product gave the worst results in the salt crystallisation test. The Tegosivin-treated bricks had the lowest loss of weight.

Ultrasound analysis allowed the determination of the degree of deterioration of the treated bricks in the accelerated-aging tests. It could be seen that, around the third cycle of the salt-crystallisation test, there was an increase in the ultrasound velocity, which could be accounted for by the persistence of salts inside the samples. The velocity subsequently dropped, as the salts, crystallising in confined spaces, caused fissuring and thus increased porosity. Overall, the results of the different techniques and assays indicate that Tegosivin HL 100 treatment is the most effective.

In conclusion, a detailed study of all the variable involved in the process of making solid bricks provides objective data that help in improving the technical quality of these types of clay products.

The mineralogical composition of the raw material has shown itself to be decisive, particularly the proportion of phyllosilicates and their crystal size, as well as the presence of carbonates and their grain size.

The reaction paths for the formation of high-temperature phases from the original, unfired clay minerals are not well known, as can be seen from the scarcity of articles in the bibliography. This thesis supplies interesting data on the dynamics of the formation of mullite from muscovite.

The choice of a correct firing temperature, which cannot be standardized, as it depends on the type of raw material, is a fundamental parameter affecting brick quality. This quality concept has been established with a wide range of petro-physical tests, both destructive (mechanical tests, weathering tests, etc.) and non-destructive (colorimetry, ultrasound).

Finally, variations in brick performance have been studied by incorporating certain additives to the raw material. Thus, several consolidation and/or protective treatments have been evaluated, resulting in a clear conclusion as to the treatment that offers the best results.

All these results comprise a notable contribution for future works on the conservation of the numerous historical buildings constructed with bricks, both as regards the choice of the best type of bricks for replacement and the use of conservation treatments.

**Studio mineralogico-petrografico e fisico-meccanico di mattoni pieni per  
il loro uso in interventi sul Patrimonio Storico**

**Riassunto**

La caratterizzazione dei materiali da costruzione negli edifici storici e lo studio del loro stato di conservazione è, in molti casi, la chiave per riuscire a intervenire correttamente durante un restauro. Nel caso della pietra naturale è relativamente facile risalire alla cava originale e, pertanto, disporre di materiale non alterato. Invece, il caso della ceramica è diverso: con frequenza durante la sua produzione si utilizzano combinazioni di argille e/o additivi per vari scopi, ma è soprattutto il processo di cottura che determina le qualità specifiche del materiale ceramico.

Gli obiettivi della presente Tesi di Dottorato sono stati la preparazione e lo studio di mattoni pieni (norma NBE-FL-90) da utilizzare nel Patrimonio Architettonico durante gli interventi di restauro, così come lo studio completo e dettagliato delle loro caratteristiche mineralogiche, petrografiche, fisiche e meccaniche ed il loro rapporto con la capacità di durata nel tempo e la qualità tecnica.

Per raggiungere i predetti obiettivi, la ricerca iniziale è stata indirizzata alla individuazione dei mattoni che presentano il migliore comportamento fisico-meccanico, in base al tipo d'argilla ed alla temperatura di cottura. Partendo dai dati così acquisiti, sono stati preparati altri laterizi con diversi additivi in basse concentrazioni, col fine di cercare di riprodurre le condizioni tecnologiche dei mattoni antichi.

Le materie prime per l'elaborazione dei mattoni sono state fornite dalla fabbrica "Cerámicas San Francisco" (Viznar). Si tratta di due tipi di materiali argillosi: uno contiene, quarzo, fillosilicati e considerevoli quantità di carbonati in granuli, aventi tessitura micritica e sparitica ed un diametro sempre inferiore a 1 mm (Viznar); l'altro materiale è prevalentemente quarzoso, senza carbonati e presenta una maggiore concentrazione di fillosilicati in cristalli di piccole dimensioni (Guadix). A livello granulometrico sono simili e si classificano entrambi come sabbie limose. Il materiale di partenza, già selezionato e preparato dalla fabbrica, è stato mescolato manualmente con acqua in laboratorio, fino a raggiungere uno stato plastico. Successivamente, con quest'impasto si è riempito uno stampo di legno che misurava 24,5×11,5×4 cm e lo si è lasciato essiccare all'aria per eliminare l'eccesso d'acqua. Quando la massa argillosa ha raggiunto un'adeguata consistenza, è stata cotta, in atmosfera ossidante, alle seguenti temperature: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C, usando un forno elettrico. La temperatura è stata mantenuta costante un'ora a 100 °C e tre ore al raggiungimento della massima temperatura. Il riscaldamento del forno è avvenuto con una progressione di 3 °C al minuto.

Si è osservato che i mattoni presentano un'espansione lineare quando le temperature di cottura sono comprese tra 700 e 900 °C ed una contrazione a 1000 e 1100 °C. Le modificazioni più ampie si verificano nei campioni senza carbonati (Guadix).

Le analisi mineralogiche, tessiturali e chimiche dei mattoni mettono in evidenza come le iniziali differenze mineralogiche influiscano sull'evoluzione del materiale ceramico quando viene cotto a temperature diverse. I cambiamenti mineralogici e tessiturali vengono interpretati in base ai marcati disequilibri di un sistema che assomiglia, in piccolo, ai processi metamorfici d'alta temperatura (per esempio le aureole di contatto nel metamorfismo). In queste condizioni, un rapido riscaldamento determina un'anticipazione della reazione minerale che impedisce la formazione delle fasi stabili e favorisce la comparsa delle meno stabili.

Le trasformazioni d'alta temperatura nei mattoni senza carbonati includono il collasso della struttura del feldspato potassico di bassa temperatura e/o la parziale trasformazione in sanidino e la formazione della mullite più sanidino, a scapito della muscovite e/o illite a temperature  $\geq 800$  °C. La mullite si forma in seguito alla sostituzione epitattica della muscovite, seguendo l'orientazione dei cristalli di mica. Questa reazione è favorita dalla minore quantità d'energia libera necessaria durante la transizione di fase. Nel caso dei mattoni con carbonati si produce una fusione parziale seguita dallo sviluppo di una struttura "digitata" nell'interfase della reazione carbonati-silicati, che favorisce la formazione di silicati di Ca (e Mg) d'alta temperatura. Gehlenite, wollastonite, diopside ed anortite si formano in questa interfase in seguito alla combinazione del trasporto di massa (flusso viscoso) e dei processi di reazione-diffusione.

Analizzando la mineralogia generata, si può stabilire qual'è stata la temperatura di cottura di un materiale ceramico, che abbia una composizione mineralogica simile a quella di questi mattoni. Si può così affermare che:

1. La presenza dei fillosilicati indica una temperatura di cottura compresa tra 700 e 900 °C, quando scompare la fase disidratata dell'illite (o muscovite).
2. La dolomite scompare a temperature  $\geq 700$  °C, mentre la calcite si trasforma tra 700 e 900 °C.
3. La gehlenite compare, solo nei mattoni con carbonati, a 800 °C, diminuendo fortemente in quantità a circa 1000 °C.
4. Il diopside e la wollastonite compaiono nei campioni con carbonati a 800 °C (in concentrazioni molto basse, ed individuati solo mediante SEM-EDX), come bordi di reazione fra carbonati e silicati. Aumentano in concentrazione all'aumentare della temperatura di cottura, sviluppando strutture "digitate".
5. La mullite compare a temperature superiori agli 800 °C. Alle stesse temperature compare l'ortoclasio (o microclino), che si trasforma in sanidino quando si superano i 1000 °C.

6. L'anortite si forma a temperature superiori a 1000 °C solo nei campioni ricchi in carbonati.

Il colore dei mattoni dipende dalla composizione mineralogica del materiale argilloso e dalla temperatura di cottura che si raggiunge. Dato che il contenuto in ossido di Fe delle due materie prime è molto simile, il colore più chiaro dei provini di Viznar rispetto a quelli di Guadix si deve alla presenza dei carbonati, che facilitano la formazione di silicati di calcio come la gehlenite. Infatti, il Fe presente rimane "imbrigliato" nella struttura di questi minerali, rendendo così difficile la formazione di ematite, che è la responsabile del colore rosso dei laterizi.

La porosità è collegata direttamente alla composizione chimica e mineralogica del materiale di partenza. Infatti, la presenza dei granuli di calcite, con dimensioni intorno a 1 mm, danneggia considerevolmente la stabilità dei mattoni giacché, a temperature superiori a 700 °C, si trasformano in ossido di calcio che, in presenza d'acqua (inclusa l'umidità ambientale), evolve a portlandite. Quest'ultima fase ha bisogno di maggiore spazio per cristallizzare e tale fenomeno può accentuarsi con la ricarbonatazione e formazione di calcite. Tutto ciò causa la fessurazione dei manufatti ceramici fino al loro totale "disgregamento".

La capacità d'assorbimento dell'acqua da parte dei mattoni privi di carbonati (Guadix) diminuisce con l'aumentare della temperatura di cottura. Il comportamento dei mattoni con carbonati (Viznar) è invece differente, dato che i valori più alti si osservano in corrispondenza delle temperature comprese tra 800 e 1000 °C a causa dello sviluppo di fessure e di pori aventi dimensioni inferiori a 1 µm nei campioni. Il fatto che a 700 e a 1100 °C questi mattoni presentino i valori più bassi si deve all'assenza di fessure: a 700 °C non è stata ancora raggiunta la temperatura di trasformazione della calcite a ossido di calcio e a 1100 °C l'elevato grado di sinterizzazione si contrappone alla forza d'espansione esercitata dalla portlandite. È evidente, inoltre, uno scarso collegamento tra i pori quando i mattoni vengono cotti a 1100 °C, a causa della formazione di un'elevata quantità di vetro.

La porosimetria a mercurio (PIM) mette in evidenza uno spostamento delle dimensioni dei pori verso valori più grandi, man mano che si incrementa la temperatura di cottura. In entrambi i tipi di laterizio predominano, tra i 700 ed i 900 °C, pori con raggio di 1 µm. Però, mentre in Guadix si osserva una progressiva scomparsa dei pori più piccoli con l'aumentare della temperatura, in Viznar essi sono ancora presenti a 1000 °C. Questi risultati indicano inoltre che le fessure, che si sono sviluppate in Viznar, a causa della cristallizzazione della portlandite, si trovano all'interno di questo intervallo di dimensioni ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  µm). A 1100 °C, i pori di Viznar maggiori di 1 µm rappresentano

approssimativamente il 55% del totale dei pori, mentre in Guadix questo stesso gruppo sfiora l'80%.

Mediante la microscopia elettronica a scansione (SEM) si è visto che a 700, 800 e 900 °C non ci sono grandi differenze nella tessitura dei mattoni di Viznar e Guadix: la forma dei pori è spigolosa e la superficie dei provini è rugosa. A 1000 °C i campioni senza carbonati presentano pori più arrotondati ed un maggior grado di sinterizzazione della matrice, confrontandoli con quelli di Viznar. Questo fatto si spiega con l'elevato contenuto d'acqua di disidratazione che viene emessa dalle argille nel caso di Guadix e che può facilitare la fusione. La presenza di carbonati, invece, abbassa la temperatura di inizio della vetrificazione delle argille e la tessitura che si sviluppa è stabile durante un ampio intervallo di temperatura. Infatti, calcite e dolomite favoriscono la fusione, ma presentano difficoltà ad accentuare la sinterizzazione alle alte temperature di cottura. È, pertanto, necessario raggiungere i 1100 °C per ottenere una superficie vetrificata continua. Al contrario, le argille non calcaree sviluppano la coalescenza di aree sinterizzate già ai 1000 °C con un aumento del vetro al crescere della temperatura di cottura. I pori assumono forme sferiche ("struttura cellulare") in seguito alla fusione parziale o totale delle particelle argillose nella massa ed alla fuga di gas intrappolati nei campioni.

Gli ultrasuoni hanno permesso di studiare l'evoluzione delle caratteristiche elastiche e meccaniche dei mattoni col passare del tempo. Mentre i mattoni senza carbonati non mostrano variazioni, in quelli con carbonati si individua chiaramente una riduzione dei valori di velocità ( $V_p$ ) al trascorrere del tempo. Passati 6 mesi, le misure si stabilizzano, indicando che tutto l'ossido di calcio si è trasformato in portlandite (che a sua volta può essere evoluta a calcite). Gli unici campioni che non soffrono variazioni di  $V_p$  col tempo sono quelli cotti a 700 e 1100 °C per i motivi precedentemente spiegati. Si è dimostrato, inoltre, che i valori di anisotropia strutturale, calcolati in base alla velocità degli ultrasuoni secondo tre direzioni tra loro perpendicolari, si riducono con l'aumentare della temperatura di cottura; tale fatto sembra logico se si assume che, ad elevate temperature, i fillosilicati si sono trasformati in altre fasi minerali (mullite + fasi non cristalline) che non presentano habitus laminare.

Il diverso grado di vetrificazione raggiunto dai due gruppi di campioni viene messo chiaramente in evidenza eseguendo la prova di resistenza a compressione uniassiale ( $R_c$ ). Inizialmente, i mattoni di Viznar sono quelli che presentano valori di  $R_c$  più alti ma, quando si raggiungono i 1000 °C, l'elevata quantità di vetro sviluppatasi nei provini di Guadix fa sì che questo gruppo raggiunga le resistenze assolute più elevate.

Le prove di invecchiamento accelerato mostrano che i mattoni cotti a temperature elevate durano di più, mentre i meno resistenti risultano essere quelli cotti a 700 °C. La

presenza di carbonati induce cambi significativi nella capacità di durata dei mattoni rispetto all'azione dei sali. Infatti, i campioni di Viznar cotti tra 800 e 1000 °C subiscono importanti danni rispetto a quelli di Guadix cotti alle stesse temperature, a causa della cristallizzazione dei sali nelle fessure che si sono formate durante la trasformazione delle fasi di calcio precedentemente commentate.

Mediante spettrofotometria si è potuto classificare il livello di degrado raggiunto dai laterizi sottomessi a prove di alterazione in funzione della temperatura di cottura. Schematicamente, dal minore al maggiore grado d'alterazione, si è dedotta la seguente sequenza:

nei mattoni di Guadix:  $1100\text{ °C} < 900\text{ °C} \leq 1000\text{ °C} \leq 800\text{ °C} < 700\text{ °C}$ ;

nei mattoni di Viznar:  $1100\text{ °C} \ll 700\text{ °C} \ll 900\text{ °C} \approx 1000\text{ °C} \approx 800\text{ °C}$ .

In linee generali, i mattoni di Guadix, cotti a temperature uguali o superiori a 1000 °C, mostrano i migliori parametri utilizzati come indicatori di qualità. Si è dimostrato che questi mattoni hanno una capacità di durata superiore rispetto a quelli cotti a temperature più basse. Sperimentalmente, si è visto che la presenza nel materiale argilloso di granuli di calcite con dimensioni intorno a 1 mm, incide negativamente sulla qualità del mattone, includendo la possibilità di arrivare al “disfacimento” dei laterizi. Tuttavia, la presenza dei carbonati facilita l'inizio della sinterizzazione del materiale ceramico a temperature più basse. Una soluzione semplice al problema della fessurazione può essere l'aggiunta di carbonati con particelle di dimensioni molto inferiori a 1 mm o l'immersione dei campioni in acqua subito dopo la cottura, giacché entrambi gli accorgimenti riducono la possibilità che si formino fessure e, di conseguenza, migliorano la qualità dei mattoni.

Per quanto riguarda i mattoni che sono stati preparati con additivi, bisogna segnalare che la colorimetria ha permesso di stabilire la quantità massima di ceneri volanti (5%) che si poteva aggiungere ai provini senza modificarne il colore. Questo additivo, assieme a calcite, dolomite e cloruro di sodio, è stato utilizzato per la produzione di nuovi mattoni e si sono stimate le possibili modificazioni nella qualità. La tecnica di fabbricazione è stata la stessa e le temperature di cottura sono state limitate a 800, 900 e 1000 °C. In generale, la presenza di additivi non ha alterato in modo sostanziale la colorazione dei mattoni.

L'uso dei carbonati come additivi favorisce la persistenza della calcite a 900 °C nel materiale argilloso di Viznar. Questo fatto causa un ritardo nell'apparizione dei silicati ed alluminosilicati di calcio. Il sale aiuta a sviluppare fasi non cristalline, mentre le ceneri volanti non causano nessuna variazione a livello mineralogico. Le sfere delle ceneri volanti sono perfettamente riconoscibili al microscopio ottico: continuano ad avere forma arrotondata e non si amalgamano con la matrice sinterizzata dei mattoni, indipendentemente dalla temperatura di cottura del laterizio. Questo risultato si conferma

con le osservazioni al SEM. La tessitura dei mattoni cotti a 800 °C è molto simile a quella dei mattoni senza additivi, dato che non si vedono indizi di sinterizzazione. Con l'aumentare della temperatura, le superfici diventano più lisce e i pori assumono geometrie arrotondate, anche se non si raggiungono i livelli di sinterizzazione riscontrati nei campioni senza additivi.

Per ciò che riguarda i parametri idrici, si osservano due comportamenti opposti: i campioni aventi temperature di cottura più alte sono quelli che assorbono meno acqua se il materiale argilloso usato è di Guadix, qualunque sia il tipo di additivo utilizzato, mentre il comportamento è esattamente il contrario nel caso di Viznar. Il grado d'interconnessione dei pori è più alto in Viznar che in Guadix. In entrambi i gruppi l'acqua incontra maggiori difficoltà di circolazione a 1000 °C e, ancor di più, qualora l'additivo utilizzato sia il sale.

Mediante PIM si osserva uno spostamento dei pori verso dimensioni maggiori man mano che si incrementa la temperatura, anche se la dimensione più frequente rimane quella di 1 µm. La modificazione dei pori è più evidente se gli additivi utilizzati sono sale o ceneri volanti.

I mattoni con sale sono caratterizzati da una maggiore stabilità come si è osservato mediante la prova degli ultrasuoni. Le differenze fra i due gruppi si vanno accentuando col passare del tempo in quanto, contrariamente a ciò che si verifica in Viznar, Guadix non subisce modificazioni nella velocità degli ultrasuoni durante 6 mesi di controllo. In Viznar si verificano sostanziali modificazioni, sempre verso una riduzione della velocità degli ultrasuoni, indipendentemente dalla sostanza aggiunta. Solamente nei casi in cui si è aggiunto il sale si riesce a migliorare e a mantenere, durante un periodo di tempo più lungo, la qualità dei mattoni. Si deduce che l'NaCl riesce a prevenire (o ritardare) il "disfacimento" dei laterizi. In effetti, i risultati sono migliori dei corrispettivi campioni senza additivi.

Da un punto di vista meccanico, quasi tutti i mattoni di Viznar con additivi sono più resistenti alla compressione uniassiale di quelli di Guadix.

I mattoni di Guadix subiscono un'alterazione più accentuata quando sono sottoposti alle prove di invecchiamento accelerato, anche se si apprezza un miglioramento della resistenza dei campioni con l'aumentare della temperatura di cottura. I provini con sale o dolomite mostrano i risultati più soddisfacenti.

Infine, si sono studiate le modificazioni petrofisiche e di capacità di durata dei laterizi con additivi sottoposti all'applicazione di prodotti consolidanti e protettivi. Concretamente sono stati scelti quattro prodotti. Due di loro, il Rurewall Coat 20 (silicato

organico) e il Paraloid B72 (resina acrilica), sono consolidanti; gli altri due sono il Tegosivin HL 100 (resina siliconica), che è un protettivo, e l'Estel 1100 (silicato organico con polisilossani) che funge sia da consolidante che da protettivo.

Bisogna sottolineare che l'applicazione di uno qualunque di questi prodotti non causa variazioni sostanziali nel colore o nella luminosità dei mattoni.

Il Tegosivin, che è protettivo, impedisce, o quanto meno riduce drasticamente l'assorbimento dell'acqua, mentre gli altri prodotti, incluso l'Estel, che in parte è protettivo, forniscono peggiori risultati. Risalta il basso grado d'interconnessione dei pori nei mattoni trattati con Tegosivin. I valori d'assorbimento d'acqua più alti appartengono ai campioni trattati con Paraloid dato che il prodotto non riesce a penetrare all'interno dei provini e modificare, pertanto, la loro tessitura e porosità, rispetto a quella dei mattoni non trattati. Di fatto, i mattoni trattati con questo prodotto forniscono i peggiori risultati quando sono sottoposti alla prova di cristallizzazione di sali, mentre quelli che sono stati trattati con Tegosivin sono soggetti alle più basse perdite di materiale.

Con gli ultrasuoni si è misurato il livello di degrado raggiunto dai mattoni trattati, quando sono stati sottoposti a prove d'invecchiamento accelerato. Si è osservato che al terzo ciclo della prova di cristallizzazione di sali si verifica un aumento della velocità degli ultrasuoni che si può spiegare con la presenza dei sali all'interno dei campioni. Successivamente, la velocità si riduce perché i sali, cristallizzando in spazi confinati, determinano la fessurazione dei campioni e favoriscono un aumento della porosità. A partire dai risultati delle differenti tecniche e prove si può asserire che il trattamento con Tegosivin HL100 è il più efficace.

In conclusione, si è visto che lo studio dettagliato delle variabili implicate nel processo di produzione dei mattoni pieni artigianali permette l'acquisizione di dati oggettivi che aiutano a migliorare la qualità tecnica di questo tipo di ceramica.

La composizione mineralogica della materia prima si è dimostrata parametro decisivo, specialmente per la presenza dei fillosilicati e dei carbonati e per la dimensione dei loro cristalli.

Non tutte le reazioni che riguardano la formazione delle fasi d'alta temperatura per cottura di una massa argillosa sono completamente note, così come è evidenziato dalla modesta quantità di lavori presenti nella bibliografia. In questa Memoria si apportano dati interessanti sulla dinamica di formazione della mullite, partendo dalla muscovite.

La scelta della corretta temperatura di cottura, che varia in funzione del tipo di materia prima, è anch'essa un parametro fondamentale nella qualità dei mattoni. Il concetto di qualità è stato determinato grazie ad un ampio insieme di analisi petrofisiche, sia distruttive (prove meccaniche, d'alterazione, etc.) che non distruttive (colorimetria, ultrasuoni).

Si sono anche studiate le variazioni nel comportamento dei laterizi in seguito all'aggiunta di determinati additivi alla materia prima. Allo stesso modo, sono stati studiati diversi prodotti di consolidazione e/o protezione, arrivando ad individuare correttamente quello che presenta obiettivamente il miglior comportamento.

Tutto ciò apporta un notevole contributo a futuri lavori di conservazione dei numerosi edifici storici costruiti in mattone, tanto nella scelta dei laterizi più adeguati, quanto nell'uso dei trattamenti di conservazione.

# *Capítulo 1*

## Introducción y objetivos



## **1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Estado actual del problema**

Todos los materiales cerámicos tradicionales presentan como denominador común que están fabricados a partir de una materia prima rica en arcilla y que han sido sometidos a un proceso de cocción. Los ladrillos son los más comunes de los productos cerámicos y tienen una gran importancia en las fábricas de edificios históricos. Están caracterizados por costes bastante bajos, resisten a la humedad y al calor y pueden ser en algunos casos más duraderos que la piedra. El adobe constituyó el principal material en la construcción de las antiguas Mesopotamia y Palestina, civilizaciones donde apenas se disponía de madera y piedra.

El estudio del estado de conservación y la caracterización de los materiales de construcción en los edificios históricos es, en numerosas ocasiones, la clave para el éxito de una intervención de restauración. En el caso de la piedra natural es relativamente fácil encontrar la cantera original y, por tanto, el material en estado no alterado. Sin embargo, el caso de la cerámica es distinto: con frecuencia en la fabricación de productos de arcilla cocida se utilizan mezclas de arcilla y se emplean adiciones con diversos fines y, sobre todo, el proceso de cocción determina las propiedades finales del material.

En la caracterización de los ladrillos es importante estudiar las propiedades que pueden influir en su deterioro. Las variables que entran en juego son muchas: en función de la composición química, de la mineralogía, de la intensidad de la cochura y de las condiciones atmosféricas del horno, cambia la porosidad y, por tanto, la capacidad de retener agua, la capacidad de resistir mecánicamente a los esfuerzos y, también, el color.

Los ladrillos se caracterizan por ser cuerpos de elevada porosidad (15 – 40%). Los valores más altos (30 – 40%) corresponden a los ladrillos utilizados en los edificios históricos (Pavía Santamaría, 1994), debido principalmente a los procesos de fabricación. Por el contrario, los productos de gres, presentan valores de porosidad próximos a cero, debido a la selección de las materias primas y a la temperatura de cocción (Warren, 1999). Si se considera esto último, generalmente los productos cocidos a elevada temperatura son los más vitrificados, sufren las mayores variaciones de tamaño y las más fuertes modificaciones del sistema poroso (Delbrouck et al., 1993).

Al igual que para los materiales pétreos, se cumple que cuanto menor es el tamaño de grano del material cerámico, mayor es su resistencia mecánica y, por el contrario, esta disminuye con el aumento de la porosidad y contenido en agua de la masa sin cocer. La

resistencia a la compresión depende directamente de las propiedades físicas de las arcillas, de los métodos de fabricación y del grado de cocción (Dondi et al., 1999).

Los colores de los ladrillos oscilan desde el blanco pajizo al negro violáceo, según la naturaleza de las arcillas, de la cantidad de impurezas presentes y del contenido en hierro y de la temperatura de cocción (Veniale, 1991). Además, atmósferas del horno oxidantes proporcionan colores claros, mientras atmósferas reductoras, originan colores oscuros (Fabbri et al., 1997).

Las causas de degradación de los ladrillos se deben tanto a factores externos como a propiedades inherentes a la materia prima y al proceso de fabricación. De este modo pueden producirse defectos durante la preparación y moldeo, como la presencia de deformaciones en la extrusión o laminaciones cuando se usan arcillas demasiado plásticas. Otros defectos pueden originarse durante el proceso de secado ya que, cuando este último se efectúa con demasiada rapidez, causa la formación de grietas. Por último, durante la cocción puede producirse una disminución de la resistencia mecánica al no estar correctamente cocido el material (Fraser, 1986), o puede producirse el fenómeno de rotura por “caliche” si están presentes granos de carbonatos.

Las causas externas más comunes de deterioro se deben al agua y a las sales que puede transportar en solución pero también a la contaminación atmosférica. Por ejemplo, un efecto nocivo sobre los materiales se debe a la expansión del agua al congelarse en el interior del sistema poroso (Maurenbrecher y Suter, 1993). Otro efecto nocivo es el fenómeno de ascensión por capilaridad porque suele ir acompañado de la migración de sales a la superficie del muro por encima de la zona de humedad capilar (fig. 1.1),



**Figura 1.1.** Ejemplo de deterioro de ladrillos por cristalización de sales (Rauda Real de la Alambra, Granada).

favoreciendo la capacidad de mantener el agua retenida (Amberg y Washburn, 1946; Rincón y Romero, 2000). Además, la cristalización de sales solubles causa la desintegración de los materiales cerámicos, especialmente al cristalizar como subeflorescencias, por la presión que ejercen en los poros. Debido a la contaminación atmosférica se produce, en primer lugar, un depósito y acumulación de partículas contaminantes sobre la superficie de los materiales, lo que se ve favorecido por la textura rugosa de los ladrillos. Luego puede

producirse la alteración del material cerámico debida al ataque por parte de los óxidos contaminantes (de la Torre y Sebastián, 1996).

Hoy en día la producción de ladrillos se ha transformado de arte en ciencia, y, por lo tanto, se debería garantizar una producción más homogénea y calificada. Sin embargo, no es difícil encontrar ladrillos de muchos siglos de edad que siguen manteniéndose en perfecto estado, mientras que otros actuales se deterioran en pocos años. Por otro lado, la sustitución parcial de ladrillos antiguos con otros modernos podría ser inoportuna, dado que se introducen elementos con características físico-químicas diferentes, sobre todo en lo que se refiere a la porosidad.

La bibliografía que recoge los estudios llevados a cabo sobre productos cerámicos es extensa y variada, y se centra fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- 1) composición química y mineralógica de sedimentos arcillosos y sus propiedades cerámicas (Bimson, 1969; Fabbri y Fiori, 1985; García et al, 1986; Mandour et al., 1989; de Andrés et al., 1990a; de Andrés et al., 1990b; Chávez y Johns, 1995; Millán et al., 1996; Parras et al., 1996; Strazzera et al. 1997; Dondi et al., 1998; Fabbri, 1998; González et al., 1998; Sánchez y Parras, 1998; Simeón et al., 1998; Dondi, 1999);
- 2) evolución mineralógica y textural debida a la cocción (Tite y Maniatis, 1975; Peters e Iberg, 1978; Maniatis et al., 1983; Espinosa et al, 1986; González et al., 1990; Maggetti, 1991; Burst, 1991; Núñez et al., 1992; Orts et al., 1993; Lapuente et al., 1994, 1995 y 1998; Duminuco et al., 1996a,b; Cairo et al., 1997; Jordan et al., 1998 y 1999; Riccardi et al. 1999);
- 3) estudio de la porosidad y de las formas y mecanismos de deterioro (Fiori, 1975; Lewin y Charola, 1979; Binda y Baronio, 1984; Amadori et al., 1989; Franke y Schoppe, 1989; Delbrouck, 1993; Charola y Lazzarini, 1986; Collepardi, 1990; Van Balen, 1996; Van Balen et al., 1996; Benjouali, 1998);
- 4) variación del color en función de la composición (Klaarenbeek, 1961; Kreimeyer, 1987; Bearat et al., 1989; Stepkowska y Jefferis, 1991; Molera et al., 1998).

Sin embargo, la bibliografía proporciona escasa información sobre la dinámica de reacciones entre las fases minerales de los ladrillos, cuando se someten a diferentes temperaturas. Asimismo, muy pocos trabajos recogen sus características físico-mecánicas y menos aún en relación a parámetros obtenidos mediante técnicas no destructivas.

## 1.2. Objetivos

Estos aspectos han conducido a abordar un proyecto de investigación basado en el estudio de ladrillos macizos (norma NBE-FL-90) para su utilización en intervenciones de restauración del Patrimonio Arquitectónico y para obtener una información completa sobre las características tanto mineralógicas y petrográficas como físicas y mecánicas de los ladrillos y su correlación con el grado de durabilidad y calidad técnica.

Para alcanzar este conocimiento se ha procedido a establecer, en función del tipo de arcilla y de las temperaturas de cocción, que ladrillos son los que presentan el mejor comportamiento físico-mecánico; a partir de ellos se han preparado otros con distintos aditivos en baja proporción, con el fin de reproducir las características tecnológicas de ladrillos antiguos.

Un segundo objetivo ha consistido en evaluar el grado de deterioro alcanzado por los ladrillos cuando están sometidos a diversos factores que aceleran fuertemente su alteración. Esta metodología ha servido para reproducir, en un intervalo de tiempo sensiblemente más corto, las mismas formas y procesos de deterioro presentes en condiciones habituales en los edificios históricos.

Como tercer objetivo se han propuesto, ensayado y aplicado diferentes productos de conservación que, actuando directamente sobre los parámetros físicos de las muestras, fundamentalmente la porosidad, modifican la circulación de los fluidos por el interior de los ladrillos, mejorando su calidad, sin que ello afecte a sus características estéticas como pueden ser el brillo y el color.

Para alcanzar los objetivos mencionados, este proyecto de Investigación se ha organizado en las siguientes fases de investigación (fig. 1.2):

FASE A. En esta primera etapa se han estudiado la granulometría, la composición mineralógica y los valores de plasticidad de dos materiales arcillosos procedentes de áreas cercanas a la ciudad de Granada (Víznar y Guadix). Utilizando estas arcillas se han fabricado ladrillos cocidos a partir de 700 °C, y con aumentos sucesivos de 100 °C, hasta llegar al valor máximo de temperatura a la que puedan alcanzar las piezas sin fundir. La técnica de fabricación de las piezas fue de tipo artesanal, es decir moldeando y amasando a mano las arcillas y dándoles forma presionándolas en cajones de madera. Sin embargo, la cocción se ha efectuado en horno eléctrico para proporcionar calor constante y uniformemente distribuido en todos los ladrillos.

Las probetas se han analizado tanto mineralógica (microscopía óptica, difracción de rayos X), como petrográfica (microscopía electrónica de barrido, microsonda

electrónica) y químicamente (fluorescencia de rayos X), y se han determinado las modificaciones que se producen con las diferentes temperaturas. Paralelamente, se han estudiado los parámetros físico-mecánicos a través de ensayos hídricos, ultrasonidos, porosimetría de inyección de mercurio y compresión uniaxial. De esta manera se han conocido los valores de porometría y resistencia de los ladrillos. Por último, se ha estudiado el grado y morfología de deterioro de las probetas, sometiéndolas a ensayos de envejecimiento acelerado (ciclos de cristalización de sales, ciclos de humedad-sequedad, ciclos de hielo-deshielo).

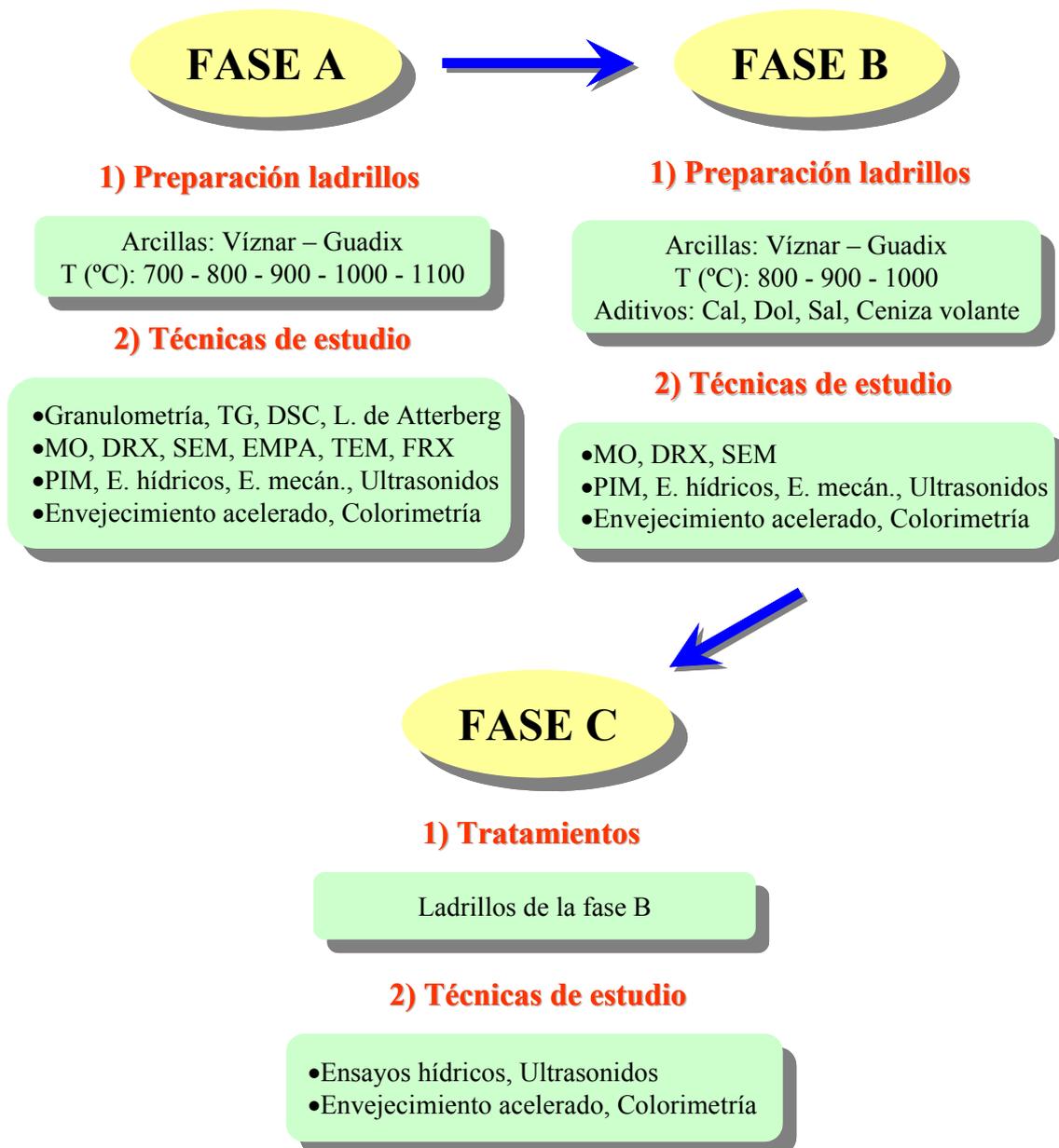


Figura 1.2. Esquema representativo del plan de trabajo.

FASE B. Todos los datos y conocimientos obtenidos en la primera etapa de este proyecto, han sentado las bases para conocer las temperaturas claves a las que ocurren las modificaciones mineralógicas y texturales, y de esta manera, preparar nuevos ladrillos, sumándoles, en bajas proporciones, los siguientes aditivos para mejorar su calidad: calcita, dolomita, sal y ceniza volante. Esta última ha sido elegida en cuanto que es un material de desecho de los altos hornos y podría ser útil su uso en el campo de la industria ladrillera. Hoy en día se está intentando reutilizar diferentes productos de residuo para fabricar ladrillos de buena calidad (Domínguez y Ullmann, 1996; Wiebusch et al., 1997a, 1997b, 1998). La elección de la cantidad de ceniza volante que se adicionó a la arcilla se determinó por colorimetría, mientras que en el caso de las cantidades de calcita, dolomita y sal se consideraron datos previos de la bibliografía (Butterwort, 1956; Laird & Worchester, 1956; Rye 1976; Maggetti, 1982). Calcita y dolomita se han usado en polvo.

Se han efectuado los análisis mineralógicos, petrográficos, químicos, hídricos, ultrasónicos, mecánicos, porosimétricos y de envejecimiento acelerado sobre estas muestras. Además se ha medido la variación del color en función del tipo de aditivo.

FASE C. Una vez conocidos los parámetros y factores que caracterizan los ladrillos, se han aplicado productos consolidantes e hidrofugantes sobre las muestras con aditivos y se han medido las modificaciones que introducen en las propiedades físicas y mecánicas (reducción de la porosidad y mejora de la resistencia mecánica), el nivel de penetración alcanzado por los diversos productos, su distribución sobre la superficie de las muestras y las variaciones en el color. Finalmente, se sometieron las probetas a ensayos de envejecimiento acelerado y se evaluó su calidad tecnológica.

## *Capítulo 2*

### Historia del ladrillo



## 2. HISTORIA DEL LADRILLO

El uso del ladrillo para las construcciones de albañilería es muy antiguo y, especialmente en la remota antigüedad, era característico de las regiones llanas así como la piedra lo era de las regiones montañosas. La primera civilización que desarrolló la industria cerámica fue la mesopotámica, que surgió en terrenos aluviales entre el Tigris y el Eufrates, donde la materia prima estaba constituida por arcilla y arena. De hecho, en Caldea al primer mes del verano se le solía llamar “mes del ladrillo”. Sus primitivas construcciones estaban hechas de adobe (arcilla cruda y secada al sol) a la que se acostumbraba a añadir junquillo, paja y un elevado contenido de arena para evitar retracciones y agrietamientos durante el secado.

Sólo más tarde se empezó a utilizar el verdadero ladrillo, y como era más difícil y más caro de obtener, se reservaba para los revestimientos exteriores y para las construcciones de lujo. Así estuvo construida la torre de Babel (“... vamos, hagamos ladrillo y cozámoslo con fuego. Y les sirvió el ladrillo en lugar de piedra ...”, Génesis, XI, 3) y las murallas de Babilonia, según descripciones de la Biblia. Para cubrir grandes luces, al carecer de la madera, recurrieron al ladrillo para construir bóvedas. Entre las realizaciones más antiguas y famosas destaca el Zigurat “Etemenanki”, edificio religioso, construido por Nabucodonosor II alrededor del 600 a.C. Sus superficies exteriores estaban revestidas con ladrillos esmaltados de colores.



**Figura 2.1.** Ladrillo con decoración fantástica de época maya.

En Asiria, aunque había buenas canteras de piedra, se empleó mucho el ladrillo por la facilidad de ejecución y por la influencia de la vecina Caldea. Los grandes palacios de Sargon en Khorsabad y de Assur-nazir-pal, en Nimrud, muestran el uso del adobe, algunas veces revestido de piedra. En cuanto a la técnica de construcción, los adobes se colocaban en obra todavía húmedos, y por presiones se unían de tal modo que hoy aparecen como masas homogéneas, más que como construcciones aparejadas.

En Persia, la construcción con adobe quedó relegada a la arquitectura popular: casas pequeñas y con gruesos muros abovedados, para defenderse contra el calor. No obstante, los ladrillos con esmalte constituyeron la gran decoración de los

palacios, de los que se conservan ejemplos espléndidos en los frisos de los leones y de los arqueros, procedentes de Susa, hoy en el museo del Louvre.

Paralelamente a la invención y al desarrollo de la fábrica de ladrillo en el “viejo mundo”, otras civilizaciones lejanas aprendían, por su cuenta, a manejar la arcilla, darle forma y utilizarla a nivel constructivo y decorativo. En América central, en el centro ceremonial de La Venta (Tabasco), se encuentra el primer ejemplo de utilización de ladrillos, junto con tierra y adobe, en la construcción de uno de los primeros centros de la cultura olmeca (del año 1500 a.C. al 200 d.C.). Las investigaciones demostraron que los ladrillos fueron utilizados de manera esporádica, predominando la arquitectura de tierra y adobe. Sucesivamente, aunque relegado a un segundo plano con respecto a la piedra y adobe, el ladrillo tuvo función constructiva tanto en algunos muros, como para edificar pisos (Cholula, desde el 200 al 700 d.C.). Lugares como Tecuaque, Ocotelulco y Tlaxcala destacan en la utilización del ladrillo como elemento de construcción. La expresión más sobresaliente de la arquitectura monumental, que incorpora el ladrillo como elemento de construcción mayoritario, es Comalcalco perteneciente a la civilización maya (fig. 2.1). Se recurrió al ladrillo, moldeado en amplia variedad de formas, para la construcción de muros, pilastras y bóvedas de templos y palacios.

En el “viejo mundo”, la técnica de construcción en ladrillos continuó en las civilizaciones de Egipto, Grecia y Roma. Algunos autores (Jaeschke, 1955) citan a Egipto como origen del ladrillo cocido, aunque la abundancia de piedras, lo relegó a construcciones de segunda categoría. Sin embargo se utilizó el ladrillo en obras de ingeniería como bóvedas de canales. El limo negro del Nilo proporcionaba la materia prima para el ladrillo. El libro del Éxodo (I, 14), dice que las murallas de Pithom, levantadas en tiempo de Ramsés II, eran de ladrillos hechos por los hebreos (“... y amargaron su vida con dura servidumbre, en hacer barro y ladrillo ...”). Los encontrados modernamente llevan, en efecto, el sello de este rey. De igual material fueron también las murallas de El-Kab, pertenecientes al antiguo imperio y el núcleo de algunas pirámides.

Los primeros ladrillos cocidos datados con seguridad se encuentran en el Museo Británico de Londres. Están hechos con limo del Nilo y llevan marcados los nombres de los reyes de la decimoctava dinastía Thumosis I, Thumosis III y Amenhotap III (1539-1514 a.C.).

Se dispone de escasa información sobre el uso del ladrillo en la civilización griega, aunque es lógico pensar que la arquitectura popular se realizase en barro, por el reducido costo y su rapidez de ejecución. Así que no puede decirse que los griegos llegasen a formar una arquitectura propia con el ladrillo. Hay sólo algunas excepciones como el templo de Apolo en Megara o el pórtico de Kotros en Epidauro.

El hábito de construir muros con ladrillo empezó en la civilización romana durante la edad de Augusto y se empleó sin interrupción hasta el final del imperio (fig. 2.2). En el segundo de sus diez libros sobre la arquitectura, Vitruvio (traducción de Ortiz y Sanz, 1992) trata largamente de ese material, tanto adobe como cocido. Explica de que tierra se deben fabricar (*“Haranse, pues, de tierra blanquecina gredosa, o de almagre, o bien de arena-macho: porque estas masas por su morbidez gozan tenacidad, no son pesadas en fábrica, y más fácilmente se colocan en ella”*) y las dimensiones que se suelen utilizar (*“Háchense ladrillos de tres especies: al primero llaman los Griegos dídon, del cual usan los nuestros, a saber, un pie de largo, y medio de ancho. De las otras dos especies usan solamente los Griegos, y son el que llaman pentádon, y el tetrádon ... Para con estos ladrillos se hacen otros llamados medios-ladrillos, los cuales se sientan en la fabrica alternativamente, esto es, una fila de enteros y otra de medios”*). La diferencia fundamental entre la arquitectura de la Antigua Grecia y la de Roma era el extenso uso del mortero de cal como ligante entre las piezas de ladrillo. Dicho material era mucho más fuerte que el barro y más duradero que el yeso.



**Figura 2.2.** El Coliseo (o Anfiteatro Flavio) es probablemente el monumento en ladrillos más conocido en el mundo.

Los muros de todo el mundo en que ellos dominaron estaban hechos con ladrillos romanos y frecuentemente en ellos aparece el sello de la ciudad.

Es curioso como, mientras ya era conocido el arte de cocer la arcilla en hornos para fabricar vasijas, sólo muchos siglos después se llegó a usar esta materia, dura y resistente, también para la estructura exterior de los muros, en lugar de la piedra. Algún esporádico ejemplo se encuentra ya antes de la época de Augusto, durante la República, pero se trata de casos puntuales.

Las paredes no se construían enteramente con ladrillos, sólo el paramento se hacía con ladrillos, mientras que el núcleo era una mezcla de piedras y mortero, el hormigón (*“opus caementitium”*); para que la unión de los componentes fuera mejor, los ladrillos se serraban a triángulo, o con más frecuencia, se rompían, de manera que la parte lisa se quedaba hacia afuera y el vértice en el interior del muro, encajado en la masa cementosa. En forma de teja sirvió habitualmente para cubiertas; esta novedad representó una transformación muy notable, especialmente en viviendas, hasta el punto de que la adopción de las tejas en las casas, urbanas o rurales, se considera indicio seguro de la

romanización en las zonas incorporadas por conquista a la civilización romana. En algunos casos se utilizó un tipo especial de ladrillo hueco para construir cúpulas como la gigantesca del Panteón en Roma.

Frecuentemente, las obras realizadas con ladrillo tuvieron valor decorativo cuando constituyen paramentos aparentes de albañilería y se embellecen de elementos cortados y coloreados diversamente. Un elegante ejemplo de este tipo de decoración se halla en las termas de Villa Adriana en Roma.

El periodo prebizantino y bizantino acentúa esta tendencia arquitectónica como se puede observar en las iglesias de Salónica, Ravena y Constantinopla, introduciendo también decoraciones geométricas en diente de sierra o en formas especiales. Los ladrillos que usaron eran del tipo romano, y, como estos, sellados con signos que permiten conocer sus datos de fabricación. Las construcciones de ladrillo bizantino, unidos por excelentes morteros, las bóvedas especialmente, fueron las más importantes hechas por el hombre, por la ingeniosidad de aparejos, facilidad de ejecución, solidez constructiva y, a la par, ligereza y esbeltez.

Los musulmanes, que heredaron por razones geográficas las artes de Asiria, de Caldea y de Persia, fueron los propagadores de las arquitecturas de ladrillo por todos los países que conquistaron y supieron dar valor de arte a las obras de ladrillo, con la creación de geometrías como la de espina de pez o las ménsulas escalonadas. Los monumentos abundan en las cinco regiones en la que puede dividirse el desarrollo de la arquitectura musulmana: la sirio-egipcia, la persa, la otomana, la india y la magrebí. El sepulcro de Jusuf Kutajir en Nachtschevan (Mongolia) y la mezquita de Mosal (Persia) son magnos ejemplares de la arquitectura de ladrillo mahometana.

También la cultura cristiana desarrolló especialmente en Europa grandes obras hechas en ladrillos. En todo el continente, es típico de los primeros siglos de la Edad Media (IV y V) la reutilización de ladrillos procedentes de edificios en ruina o almacenados, de modo que los materiales no resultaban homogéneos ni en color ni en tamaño, por lo que el aparejo del muro presentaba espesores irregulares de mortero. Además los ladrillos que se fabricaban eran de mala calidad. Durante el siglo XI, volvió el interés hacia los trabajos de construcción, con lo que la calidad de los materiales fue mejorando hasta el final de la Edad Media.

En Italia, el arte del ladrillo parece heredado de las épocas romana y bizantina. Se desarrolló principalmente en el norte, desde el siglo XI, reproduciendo con el ladrillo lo que se hacía en piedra con el arte Románico. Así se ve en San Vicente en Prato, con ábsides de ese estilo, San Donato en Murano, con galerías de fachada similares a las de monumentos pétreos de la época, y muchos más ejemplos en Milán, Bolonia y Pavía.

Durante el período lombardo y gótico, la construcción en ladrillos se hacía, a veces, más variada por el uso de una estratificación alternada con hiladas de piedra o dibujos más complejos (S. Ambrogio en Milán y la iglesia de Frari de Venecia), hasta que en los siglos XIV y XV llega a ser normal el uso de terracotas ornamentales, de dibujos de arcos, con tablero, con volutas, en las cornisas y en las bóvedas como en la Certosa de Pavía. En pleno Renacimiento el ladrillo perdió la función de ornamento sutil para dar lugar a una conformación orgánica y sencilla de las fachadas de edificios y iglesias (Palazzo Farnese en Roma y las cúpulas y torres del Borromini), en pleno acuerdo con el movimiento cultural de la época que propugnaba la vuelta a los modelos clásicos.

En Francia, donde la piedra era abundante, la arquitectura del ladrillo se desarrolló menos; tan solo en una parte del Langüedoc, donde la piedra faltaba, tuvo importancia desde el siglo XII. Iglesias como San Saturnino (siglo XII) y la de los Jacobinos de Tolouse son de ladrillo. Las formas son, como en Italia, las de la piedra: románicas o góticas. En el Renacimiento el ladrillo se combinó con la piedra porque no era un material apto para la filigranas escultóricas de ese estilo.

Los mejores ejemplares de obra de ladrillo en Alemania son del siglo XV y XVI, y abundan principalmente en el norte. Con habilidad extraordinaria, imitaron las formas ojivales de piedra, llegando a elevar obras como Santa Catalina, la Casa del Ayuntamiento de Brandeburgo y muchas casas e iglesias de Rostock, Munich y otras ciudades. No faltan las edificaciones de ladrillo en el Renacimiento, relegado sin embargo a material de segundo orden.

De Inglaterra se conocen edificaciones de ladrillo en estilo románico del siglo XIII, como la abadía de San Albano. En el siglo XV se hicieron muchas y muy hermosas: las partes más antiguas del palacio de Saint James y de Hampton Court son de ladrillo.

En los Países Bajos la arquitectura de ladrillo tuvo un gran desarrollo. Los más importantes edificios de este material son de estilo gótico, en sus distintas formas, desde el siglo XIII (catedral del Salvador en Brujas) hasta el XV (San Jacobo en Brujas y San Lorenzo en Rotterdam).

En Portugal, el ladrillo tuvo alguna importancia probablemente por la tradición morisca. De los siglos XIV y XV hay edificios de cierto valor artístico en Sintra, Coimbra y Oporto.

En España, los musulmanes durante el Califato de Córdoba y sus sucesores fueron grandes constructores en ladrillo. La Mezquita de Córdoba (siglos VIII - X) tiene muchas partes de ladrillo, ya sea constructivas, como los muros y los arcos (alternado con piedras en estos últimos), ya sea decorativas, como los mosaicos de la fachada del Oeste. En esta

estética destaca el gusto por la bicromía blanco-rojo en el interior de los edificios, como la tendencia a revestir el ladrillo con una fina capa de mortero, sobre el que se pintaba, a su vez, un fingido ladrillo. En Granada, ya desde las más antiguas partes de la Alcazaba de la Alhambra, el ladrillo juega un papel constructivo; así son notables las bóvedas de la puerta de las Armas. El aspecto decorativo ya no es tan importante en la parte más fastuosa del palacio, porque, aunque hay ejemplares notables de ladrillo cortado, son las yeserías y las cerámicas esmaltadas los elementos que destacan. De este arte nace el mudéjar español. Esa arquitectura tuvo predilección por el ladrillo en el siglo XIII y más en los XIV y XV dejando obras preciosas en Toledo (Santiago del Arrabal y Puerta del Sol) y en Aragón (las Torres de Teruel, fig. 2.3, y San Pedro de Calatayud).



**Figura 2.3.** Torre mudéjar del Salvador en Teruel (España).

Durante el siglo XVIII, en Europa la complejidad y habilidad en la arquitectura y las mejoras técnicas, introdujeron una considerable precisión en la manufactura y uso de ladrillos. Esta mutación se reflejó en la producción de material de elevada calidad, de color uniforme, de perfil cuidado, más consistente, mejor cocido y mejor acabado. Inevitablemente los mismos efectos se observan en los morteros.

Al principio del siglo XX se difundió en toda Europa el Modernismo cuyas formas se alejaban del ángulo recto para utilizar líneas sinuosas, ondulantes y asimétricas, y, por influencia de los estilos orientales, se adoptó profusamente el uso de la cerámica como elemento decorativo en la construcción. Con ella se recubrieron muros, columnas y cubiertas (Casa Batló, Parque Güell en Barcelona). Con este estilo los azulejos volvieron a recobrar su vieja categoría de elementos ornamentales de primer orden.

En tiempos más recientes, las aplicaciones arquitectónicas del ladrillo reflejan geometrías sencillas y ausencia de adornos.

## *Capítulo 3*

Aspectos tecnológicos



### 3. ASPECTOS TECNOLÓGICOS

#### 3.1. Clasificaciones de tipos de ladrillos

Los materiales cerámicos presentan tal variedad que es difícil realizar una clasificación, ya que, como es lógico, se pueden adoptar distintos criterios que conducen a distintas clasificaciones. Fabbri (1988), sintetizando las ideas de otros autores, reúne los productos cerámicos en tres categorías en función de la composición química y mineralógica:

- 1) materiales cerámicos silicatados, fabricados a partir de arcillas u otros silicatos;
- 2) materiales cerámicos con óxidos de tipo simple y complejo;
- 3) materiales cerámicos con elementos y compuestos sin oxígeno.

Los tres grupos se pueden dividir ulteriormente en base a la granulometría de los componentes. Se puede ofrecer, también, un criterio alternativo de clasificación, considerando las propiedades y sus aplicaciones:

- a) productos cerámicos tradicionales (con funciones estéticas, estructurales, ornamentales y domésticas);
- b) productos cerámicos especiales (con funciones mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, químicas, biológicas y nucleares).

En la tabla 3.1 se recoge la clasificación de la cerámica tradicional propuesta por Fabbri (1998).

**Tabla 3.1.** Tipos de arcillas utilizadas para diferentes materiales cerámicos (Fabbri, 1998).

Cerámica de mesa	Porcelana	Caolín y arcillas caoliníticas
	Lozas	
	Azulejos	Arcillas íltico-cloríticas
	Cerámica de cocina	
Cerámica sanitaria	Cerámica sanitaria	Caolín y arcillas caoliníticas
Revestimientos	De pasta blanca	Caolín y arcillas caoliníticas
	De pasta roja	Arcillas íltico-cloríticas
	Cocidos una vez	
	Cocidos dos veces	
Ladrillos	Terracota	Arcillas íltico-cloríticas

En el diccionario de la lengua española (1984), el ladrillo (del latín later = ladrillo) se define como una pieza en forma de paralelepípedo rectangular, utilizada principalmente en la construcción de muros y cuyas dimensiones están condicionadas a ser manejados con una sola mano.

Las caras de los ladrillos reciben los siguientes nombres:

*tabla*, la cara mayor, *canto*, la cara intermedia y *testa*, la cara menor.

Las aristas se suelen designar con los siguientes nombres:

*soga*, la arista mayor, *tizón*, la arista intermedia y *grueso*, la arista menor.

Según el Pliego RL-88 (1988), se establecen tres tipos de ladrillos: *macizo* (desde totalmente macizo hasta un volumen de taladros en tabla no superior al 10%), *perforado* (con un volumen de taladros en tabla superior al 10%) y *hueco* (con taladros en canto o en testa).

En función de sus características y usos, los ladrillos se pueden dividir en: comunes, de fachada, técnicos (o azules), o bien en huecos, perforados, y vidriados. Los ladrillos comunes son fabricados en gran escala, en los cuales no se toma cuidado especial alguno en la fabricación a fin de evitar manchas superficiales. Se usan en el campo de la construcción y para la preparación se usan arcillas locales junto a arena, chamota, cenizas, etc. Los ladrillos de fachada se destinan al campo de la construcción y se tiene en cuenta el aspecto final del producto. Se usan arcillas locales junto a arena y chamota. Los ladrillos técnicos son más duros y densos, de color gris azulado; se usan en el campo de la Ingeniería Civil por ejemplo, para la construcción de puentes. Se usan arcillas ricas en hierro, y exentas de cal y óxido de magnesio. Los ladrillos huecos se usan para la construcción de paredes, especialmente cuando se requieren ligereza de peso y/o buen aislamiento térmico. Los ladrillos vidriados son blanquecinos y reciben un engobe y vidriado blanco opaco por una cara. Se usan en los casos en que las exigencias de luz o la necesidad de lavar las paredes hacen preciso el empleo de una superficie vidriada. La materia prima es una arcilla refractaria con chamota o arena.

Los constituyentes de cualquier material cerámico son: *matriz* (es el material plástico), *desgrasantes* (o inclusiones, disminuyen la plasticidad del material cerámico, evitan retracciones y reducen el tiempo de secado, aumentando la resistencia mecánica del producto final), *fundentes* (rebajan el punto de fusión), *colorantes* y *cubiertas* o superficies de acabado (barnices, esmaltes, engobes). En la matriz, las fracciones más finas están constituidas por minerales de sílice, silicatos y aluminosilicatos: ilita, clorita, caolinita, micas y cuarzo. En la fracción más gruesa se encuentran proporciones variables de cuarzo, mica, calcita, dolomita, feldespatos y yeso como minerales mayoritarios, y también pirita, siderita, hematites, magnetita en cantidades más pequeñas. Es posible encontrar cantidades generalmente reducidas de materia orgánica y de sales solubles. Los materiales desgrasantes más empleados son la sílice, generalmente en forma de cuarzo, feldespatos, chamota, y en algunos casos, calcita. Los materiales fundentes típicos son los carbonatos, sulfatos y boratos sódicos, feldespatos potásicos y sódicos.

### 3.2. Fabricación de ladrillos

La fabricación de los ladrillos sigue reuniendo, en esencia, los mismos mecanismos básicos utilizados hace ya miles de años: la combinación de tierra, agua y fuego. Las etapas que tienen lugar durante el proceso de fabricación de las piezas son: extracción, selección, preparación de las arcillas, moldeo de la pasta, secado del material crudo, y, por último, cocción de las piezas. Cada una de estas etapas determina la calidad final del producto, atribuyéndose muchos de los defectos que aparecen en obra a algún fallo en uno o varios de los procesos.

El término arcilla se refiere a un material natural que muestra propiedades plásticas en húmedo, compuesto esencialmente por partículas de tamaño muy fino ( $< 2 \mu\text{m}$ ), constituidas fundamentalmente por silicatos hidratados de alúmina y ocasionalmente por silicatos hidratados de magnesia (Dictionary of Geological Terms, 1962). Un elevado porcentaje de la superficie terrestre está constituido por “tierras”, que están compuestas fundamentalmente por arcillas, lo que hace casi nulo el coste de este material. Para la fabricación de materiales cerámicos de construcción, más que la cantidad absoluta de arcilla, lo que es decisivo es la proporción relativa de las tres fracciones granulométricas: arena, limo y arcilla. Las arcillas “ideales” deben ser plásticas y fáciles de modelar, que tengan un amplio margen de cocción y que no tengan compuestos de hierro o de azufre ni grandes inclusiones de caliza.

Una vez extraída la arcilla, se somete a una serie de procesos que tienden a disminuir el tamaño de grano. El moldeo de las arcillas para fabricar ladrillos se consigue de tres maneras: con el método manual, la arcilla, húmeda, se amasa con las manos para eliminar el exceso de aire y se coloca en moldes de madera; con el método de prensado, la arcilla con bajo contenido en agua se pone en moldes y se prensa. Cuanto más bajo es el contenido en agua tanto más fuerte es el prensado; con el método de extrusión, la arcilla se pasa a un mezclador que realiza tanto la mezcla como el transporte de la misma a través de la boquilla de la galletera por medio de un pistón. A la arcilla se le debe añadir la suficiente cantidad de agua para permitir un flujo laminar a través de la máquina de extrusión. En función de los procesos de fabricación los ladrillos pueden clasificarse como: *tosco* o *de tejar* y de mesa cuando son fabricados a mano, *galletero* o *mecánico* y *prensado* cuando son fabricados a través de máquinas.

Cuando el proceso de moldeo se ha llevado a cabo, hay que eliminar el agua añadida para hacer plástica la arcilla, con objeto de que las piezas se vuelvan rígidas, puedan manejarse y colocarse en el horno para su cocción. Esto se consigue poniendo los ladrillos al aire en zonas soleadas (pero evitando insolaciones demasiado intensas) o bien disponiéndolos en secaderos provistos de ventilación forzada.

La cocción del ladrillo es el proceso clave para el desarrollo de las propiedades características del ladrillo. La más importante es la reacción irreversible de endurecimiento que tiene lugar cuando se calientan fuertemente. Las temperaturas de cocción oscilan entre los 800 y 1200 °C. Entre 50 y 120 °C la arcilla pierde el agua de humedad. En un calentamiento progresivo de una arcilla seca se desprende agua estructural en el intervalo de 450-550 °C y poco a poco se forma una pieza dura aunque porosa. Un calentamiento prolongado a cualquiera de las temperaturas inferiores no es capaz de expulsar el agua. Junto a la evaporación del agua, se produce también la eliminación de eventuales compuestos orgánicos como el dióxido de carbono. El campo de estabilidad de la arcilla es 120-600 °C. Entre 600 y 900 °C es estable la fase anhidra de las arcillas. Por encima de esta temperatura (> 900 °C) se produce la recristalización y la vitrificación que conduce a una pieza muy densa, fenómeno que eventualmente va seguido por reblandecimiento y fusión. El desprendimiento de gases puede dar lugar también a una apariencia esponjosa, conocida como “hinchamiento”. Durante estas reacciones puede producirse una cierta expansión, pero casi siempre se registra una contracción global.

En la fabricación de ladrillos es importante que la temperatura se mantenga al nivel de semifusión durante un periodo de algunas horas, dependiendo de sus composiciones y que el enfriamiento sea lento para que las fases amorfas (no cristalinas) vitrificadas puedan acomodar deformaciones internas, fenómeno típico en todos los vidrios.

Durante la cocción, la cantidad de aire que circula en el horno hace que el atmósfera sea oxidante o reductora: en el primer caso se obtienen ladrillos de color rojo y en el segundo los tonos son grisáceos (Fabbri et al., 1997).

En función de la cocción los ladrillos pueden clasificarse según la terminología tradicional como: *santos*, cuando han sufrido una gran vitrificación y son de color azulado-negrusco; *escarfilados*, si han sufrido un principio de vitrificación; *recochos* son los que han recibido una cocción correcta, presentando coloración uniforme; *pintones* son aquellos que no han tenido una cocción uniforme y presentan manchas pardas (zonas mal cocidas) y manchas más o menos rojizas (zonas bien cocidas); *pardos*, si han sufrido sólo un principio de cocción; *porteros* son los que, encontrándose en las partes más exteriores del horno, no se han cocido.

Finalmente, hay que mencionar también otros tipos de ladrillos, con materias primas y técnicas de fabricación muy distintas, que tienen aplicaciones en sectores específicos: *refractarios*, fabricados con arcillas refractarias y destinados a constituir el revestimiento de hornos, crisoles y chimeneas; *aligerados*, preparados con polvo de

corcho, que desaparece tras la cocción y da lugar a ladrillos porosos; *flotantes*, de menor densidad que el agua, obtenidos al añadirle tobas silíceas o grava de pómez; *conglomerados*, obtenidos a partir de morteros o pastas de cualquiera de los aglomerantes, yeso, cal o cemento; *silico-calcáreos*, fabricados con arena silícea y 7% de cal apagada que se moldea en maquinas apropiadas y se endurece con vapor de agua a presión; *de escoria*, se obtienen mezclando cal con escorias de alto hornos y se prensa posteriormente en moldes de hierro; *hidráulicos*, para resistir a la humedad, se moldean con una mezcla de cal y arena cuarzosa y se endurecen en presencia de vapor de agua; *coloreados*, se obtienen mezclando colorantes a las arcillas blancas (caolines); *decorativos*, los que han sido tratados en una o varias de sus caras para decoraciones en fachadas.

La aparición de nuevos materiales en la construcción, especialmente los derivados del cemento (hormigón armado, fibrocemento, etc.) han constituido una amenaza para el ladrillo y prácticamente lo han desplazado en las estructuras portantes al menos en las grandes edificaciones; pero la utilización creciente de las piezas cerámicas en tabiques y suelos compensan con creces esta competencia.

### 3.3. Tipos de hornos y combustibles

Muy poco se conoce sobre las primitivas técnicas de moldeo y cocción de los ladrillos. Los primeros hornos aparecen en Mesopotamia alrededor del 4500 a.C. Se sabe, también, que los egipcios construían hornos desde la antigüedad. Un horno de alfarero está dibujado en una tumba de la quinta dinastía en Saqqara. La antigua técnica de fabricación del ladrillo por medio de moldes de madera se ha conservado en sus aspectos esenciales hasta nuestros días, pero el desarrollo de nuevos diseños de piezas se ha conocido en tiempos recientes. La fabricación del ladrillo hueco y de otras piezas estructurales de gran formato ha sido posible gracias a los adelantos tecnológicos del último siglo cuando se inventaron máquinas capaces de producir estos tipos de productos. De este modo, inicialmente, el ladrillo que se producía era sólo de tipo macizo, luego la búsqueda de elementos estructurales ligeros llevó, en edad griega y romana, a la fabricación de piezas huecas. Los romanos empezaron a utilizar una especie de ladrillo hueco y en algunas obras tuvo papel primordial. En el 574 d.C., durante el reino de Teodorico, la cúpula de la iglesia de San Vitale en Ravena fue construida con estos tipos de ladrillos, de dos tamaños, conectados formando una espiral.

Con la evolución tecnológica se modificó también el tipo de horno para la cocción de los ladrillos. Los hornos primitivos típicos consistían en un muro circular bajo con un suelo de ladrillo cocido, con aberturas para los fuegos. La parte alta, que se reconstruía para cada cocción, era una capa de arcilla y paja empastadas sobre los materiales cerámicos crudos, dejando aberturas para el tiro. Los romanos utilizaron una variante de este horno, y consistía en poner en el nivel inferior la cámara de combustible, sobre la que se apoyaba una cámara hecha de ladrillo cocido. Aquí se disponían los ladrillos crudos y se cocían a temperaturas cercanas a 1000 °C. Los ladrillos obtenidos no conseguían una cocción uniforme, ya que los situados en los extremos de la cámara estaban poco cocidos, mientras que los del interior podían agrietarse por el excesivo calor. Este método, a pesar de ser antiguo, se emplea todavía en ocasiones para la fabricación de ladrillos hechos a mano.

El paso siguiente fue el horno periódico o intermitente que posee un revestimiento interior de un refractario adecuado y otro exterior de ladrillo. Se colocan las piezas en el horno, y a continuación se calienta este gradualmente, se mantiene a la temperatura máxima durante un cierto período y se deja enfriar. El principal problema de los hornos periódicos es la pérdida de calor durante el enfriamiento y la gran cantidad de combustible necesario para calentar la estructura con cada carga de material. Los hornos modernos evitan este problema.

Los hornos continuos como los de Hoffmann aprovechan el calor residual desprendido durante el enfriamiento. Consisten en esencia en una serie de hornos

intermitentes conectados en circuito. Se regula la circulación de aire de forma que pase primero a través de las piezas que ya se han cocido y se están enfriando y, a continuación, una vez caliente pasa al horno que se encuentra en fase de cocción. Los gases residuales calientes pasan sobre las piezas que se encuentran próximas a la cocción, precalentándolos, de forma que éstas precisan una menor cantidad de combustible en la cocción. El principio fundamental es que la fuente de calor se mueve y los ladrillos permanecen estáticos. En los hornos de túnel ocurre el proceso inverso. Una estructura en túnel mantiene distintas zonas a temperaturas constantes y diferentes, que se corresponden con el programa de cocción. Las piezas avanzan a su través sobre vagones. Las dimensiones de este tipo de horno, a igual capacidad, son menores que las del horno tipo Hoffmann, porque la combustión puede llevarse a cabo más rápidamente, consiguiendo así un ahorro en combustible. Los hornos de tipo Hoffmann fueron una invención del siglo XIX que proporcionaron la técnica de fabricación más sofisticada conocida en aquel tiempo. Gracias a ello, la forma de los ladrillos fue estandarizada y la capacidad de producción se incrementó notablemente.

Con el paso del tiempo ha variado también el tipo de combustible. Antiguamente, cuando el ladrillo estaba hecho a mano, la cocción se llevaba a cabo mediante el uso de pilas de leña seca. Térmicamente la madera es ineficiente por su moderado poder calorífero con respecto a su elevado volumen. La madera y el carbón vegetal se utilizan todavía ampliamente en aquellos países en que la madera es más abundante que el carbón. La madera posee un contenido en materiales volátiles elevado pero no contiene en absoluto compuestos de azufre. Cuando comenzaron a aplicarse métodos más modernos de cochura, surgió el problema del azufre. El cambio desde el empleo de madera al de turba, lignito y hulla que contienen azufre (0,5 - 3%) dio lugar a ladrillos de menor resistencia a los agentes atmosféricos además de variar la coloración de las piezas por combinación de los carbonatos con el azufre. Dicho elemento aparece generalmente como piritas, en forma de sulfato de calcio o en forma de diversos compuestos orgánicos.

Hoy en día la hulla ha reemplazado a la madera como principal combustible. El factor fundamental que determina el tipo de hulla es la naturaleza de los restos vegetales acumulados, teniendo en cuenta si predominan los hidratos de carbono, o si existe un enriquecimiento anormal en hidrocarburos. Los carbones de grado más elevado derivados de la turba son las antracitas que contienen hasta un 95% de carbono y sólo 5% de volátiles.

El empleo de combustibles gaseosos presenta grandes ventajas sobre el de combustibles sólidos porque puede ser controlada la combustión con mayor facilidad. La llegada de combustible al quemador es continua en lugar de verificarse por alimentación intermitente y se controla automáticamente. Además, la limpieza es mucho mayor tanto

en el interior como en el exterior del horno. El gas natural, que usualmente está asociado con depósitos de petróleo, tiene con frecuencia una proporción muy baja de SO<sub>2</sub> con respecto a otros tipos de gases. La aplicación de la alimentación por gas es limitada debido a su precio. Tienen buenas características también el butano y el propano que pueden transportarse fácilmente en estado líquido, en condiciones convenientes de temperatura y presión. Estos combustibles combinan las ventajas del fácil transporte y la fácil combustión de los gases sin problemas de contaminación por azufre. Los hornos industriales pueden alimentarse económicamente con “fuel-oil” pesados. Son aceites que, junto con el asfalto, constituyen el residuo que queda después que el petróleo crudo se ha destilado. Prácticamente todos los fuel-oils contienen azufre, que puede llegar hasta un 3%.

La electricidad constituye la fuente de calor más limpia y más fácilmente controlable. La eficiencia térmica de un horno calentado eléctricamente es aproximadamente doble que la de cualquier otro tipo, pero este único hecho no compensa su elevado coste por unidad. El calentamiento difiere fundamentalmente de las otras fuentes de calor. Mientras que los combustibles dependen de la energía química generada por combustión, el calentamiento eléctrico se debe a las propiedades físicas de la resistencia. La temperatura que pueden alcanzar los diferentes resistores depende de su composición. El resistor más sencillo es el metálico: el nicrom llega hasta unos 1050 °C y el kental a 1300 °C. Pero un electrodo de estaño fundido puede acercarse a 2300 °C.

### 3.4. Problemas de contaminación asociados a las industrias ladrilleras

Si la existencia de la industria cerámica es, por un lado, imprescindible en la sociedad moderna, visto el volumen de productos que se obtienen diariamente, por el otro lado presenta el problema de que crea un cierto impacto ambiental.

En el caso específico de la producción ladrillera, se verifican fenómenos de contaminación atmosférica debidos a la liberación de partículas sólidas y, sobre todo, gaseosas.

Durante las fases de extracción de la materia prima de las canteras y su molienda, la contaminación ambiental se debe a la suspensión en el aire de polvo, cuya cantidad se puede evaluar en cifras del orden de 1 g por 1 kg de arcilla trabajada (Fabbri, 1990).

El proceso de cocción de materias primas cerámicas lleva implícito la destrucción de un gran número de fases minerales y la formación de nuevos compuestos. Es en esta fase cuando se produce la liberación y emisión a la atmósfera de contaminantes como flúor, azufre y cloro (Fabbri et al., 1998).

El flúor es el gas más abundante. Se ha estimado que por cada kilogramo de material arcilloso se produce la emisión de 0,12 g de flúor a la atmósfera (Fabbri, 1990). Está presente en la materia prima como fluoruro de calcio o en sustitución parcial de los hidroxilos (OH<sup>-</sup>) en la capa octaédrica de los minerales arcillosos. Entre estos, la ilita es el mineral potencialmente más contaminante en cuanto que es el que mayores porcentajes de flúor alcanza. La emisión del flúor comienza alrededor de 800 °C; a 900 °C casi la mitad se ha escapado. En el atmósfera reacciona con el hidrógeno dando lugar al ácido fluorhídrico (HF).

El azufre se encuentra en las materia primas en baja proporción, generalmente unos centenares de ppm, como componente de sulfuros (pirita y marcasita) y sulfatos (yeso), aunque no hay que descartar que, a veces, el azufre no procede del material arcilloso sino del combustible utilizado para la cocción de los ladrillos. El azufre reacciona con el oxígeno y, en presencia de humedad, da lugar al ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que es un componente esencial de las “lluvias ácidas”.

Los cloruros aparecen en arcillas marinas, costeras o asociadas a evaporitas. Los minerales más frecuentes son halita (NaCl) y silvina (KCl). Alrededor de los 700 °C el cloro se libera como gas y puede reaccionar con el hidrógeno (HCl).

Aparte de la contaminación de la atmósfera, flúor, azufre y cloro pueden también ejercer una acción corrosiva sobre las mismas instalaciones industriales. Las intervenciones que se sugieren para solucionar el problema de las emisiones gaseosas podrían ser (Galán et al., 1998): cocción de los ladrillos a temperaturas inferiores a las del escape de los gases, utilización de aditivos como  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{BaCO}_3$ , que reducen o evitan las emisiones de flúor y azufre respectivamente, o bien, la instalación de chimeneas con filtros que controlen la salida de los gases.

## *Capítulo 4*

Geología del área fuente  
de las materias primas



#### 4. GEOLOGÍA DEL ÁREA FUENTE DE LAS MATERIAS PRIMAS

Los materiales elegidos para la fabricación de las muestras cerámicas proceden de los términos municipales de Víznar y Guadix (fig. 4.1). Estos materiales se encuentran en dos cuencas de la Cordillera Bética, una de las cadenas alpinas que se elevó a lo largo del margen occidental del Mediterráneo como consecuencia de la colisión entre el margen sudoriental Ibérico, compuesto por sedimentos mesozoicos y del terciario inferior (área denominada como Zonas Externas), y el Dominio Cortical de Alborán (área denominada como Zonas Internas).

Las depresiones de Guadix y Granada son cuencas intramontañosas que se formaron durante y después del Mioceno Superior. La presencia de restos de sedimentos marinos del Mioceno Inferior y Medio sobre el basamento, sugiere que estas y otras cuencas emergidas se superponen parcialmente al área de sedimentación de cuencas más antiguas.

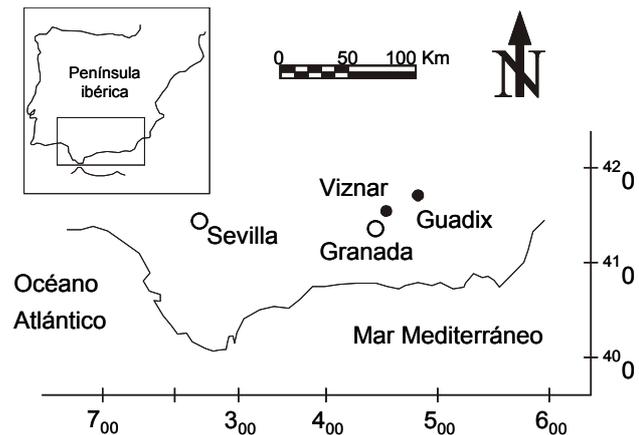


Figura 4.1. Posición geográfica de las localidades de Víznar y Guadix.

Las cuencas están situadas en el sector central de la Cordillera Bética, cubriendo parcialmente el contacto entre el paleomargen ibérico meridional y el dominio de Alborán. Así que la parte noroccidental de su basamento consiste en materiales del Mesozoico y Terciario de las Zonas Externas, y la parte sudoriental de materiales del Paleozoico y Triásico de los complejos metamórficos de las Zonas Internas.

Los materiales más antiguos de las dos cuencas son infra Tortonienses y los más recientes se han datado como Pleistoceno Medio en la cuenca de Granada (Ruiz Bustos et al., 1990) y Pleistoceno Medio-Superior en la de Guadix (Martín Penela, 1987). Durante el Holoceno y probablemente durante parte del Pleistoceno Superior, los procesos de erosión y sedimentación estaban conectados con el sistema fluvial actual (Fernández et al., 1996a,b).

Desde un punto de vista estratigráfico se pueden distinguir seis secuencias deposicionales. Las dos secuencias más antiguas (Tortoniense) corresponden a una transgresión durante la fase de sedimentación marina, la tercera (Tortoniense Superior)

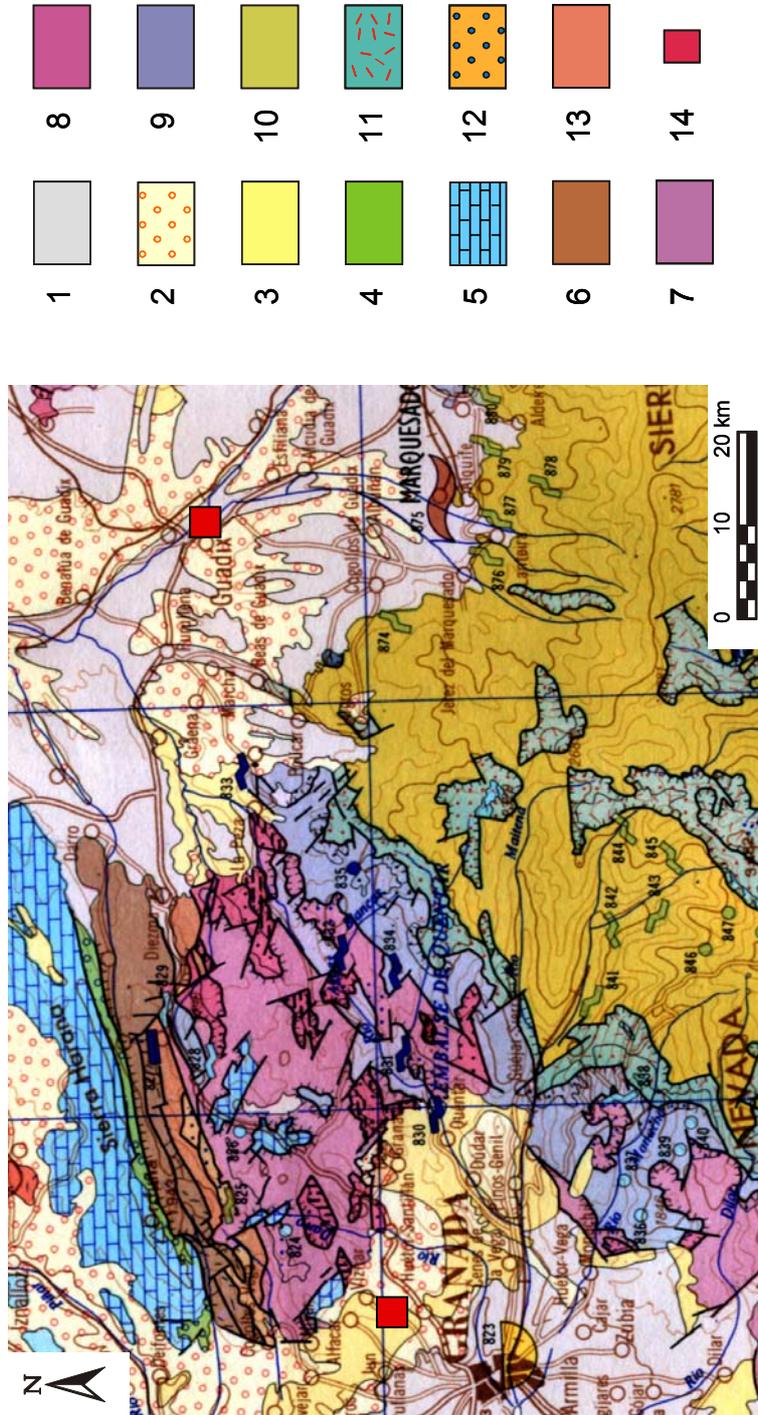
corresponde a la transición marino-continental, y las restantes (post Tortoniense) corresponden exclusivamente a una regresión marina.

Durante la transgresión marina (Tortoniense Inferior), la secuencia deposicional está representada por una paleogeografía muy irregular existente en las primeras fases de creación del relieve. Se aprecian fuertes variaciones en los espesores, con geometrías de tipo onlap en los bordes de las cuencas. El ambiente sedimentario más característico son rampas carbonáticas con calcarenitas bioclásticas en las áreas poco profundas y margas con foraminíferos en los depocentros. Durante el Tortoniense Superior la secuencia deposicional comprende todavía margas en el centro de las cuencas, que pasan a sedimentos deltaicos en los márgenes meridionales, procedentes de Sierra Nevada (Vera y Rodríguez Fernández, 1988). Hacia arriba, la comunicación con el mar abierto se hace progresivamente más restringida.

El límite Tortoniense-Mesiniense está caracterizado por una caída del nivel eustático que causa la definitiva separación del mar de la mayoría de las cuencas béticas intramontañosas, y también, la del Mediterráneo respecto al Atlántico (Transición marino-continental). Como consecuencia la paleogeografía se caracteriza por la emersión de áreas marginales y cuencas marinas poco profundas en las áreas centrales. La secuencia estratigráfica está compuesta por materiales de diferente litología que se depositaron en distintos ambientes según la profundidad del mar. En la cuenca de Granada se reconocen (Dabrio et al., 1982): sedimentos aluviales (conglomerados y arenas) procedentes de Sierra Nevada y Sierra Arana, lutitas con estromatolitos, y finalmente yeso y halita en el centro de la cuenca. En la cuenca de Guadix se encuentran sedimentos aluviales, sedimentos deltaicos y pequeñas plataformas calcareníticas.

La continentalización de estas cuencas (regresión marina) se verifica al final del Tortoniense en un contexto definido por la depresión eustática y los movimientos tectónicos que causan la migración de los depocentros. Estas estructuras están asociadas con la actividad de sistemas de fallas implicadas en el levantamiento de Sierra Nevada (Fernández et al., 1991). Durante la regresión marina las cuencas son fuertemente asimétricas y los depocentros emigran progresivamente hacia el norte. Estas cuencas están caracterizadas por variaciones del espesor y la sedimentación fluvio-lacustre está controlada por la tectónica y las fluctuaciones del nivel de los lagos (Arribas et al., 1988).

Las arcillas de Víznar afloran en la Depresión de Granada. Por el contrario las arcillas de Guadix afloran en la cuenca homónima (fig. 4.2).



**Figura 4.2.** Mapa geológico de las áreas de Viznar y Guadix (tomado del Mapa Geológico-Minero de Andalucía, 1985) y situación de las zonas de explotación de los materiales arcillosos utilizados para la fabricación de los ladrillos. Leyenda: 1) conglomerados, arenas y arcillas del Cuaternario; 2) conglomerados, arenas y lutitas lacustres del Plioceno; 3) calcarenitas y margas del Mioceno superior; 4) calizas y margas del Cretácico; 5) calizas con sílex y margas radiolaríticas del Jurásico; 6) calizas y margas del Jurásico; 7) rocas carbonatadas del Triásico; 8) mármoles del Triásico; 9) calizas y dolomías del Triásico; 10) micaesquistos albiticos del Paleozoico; 11) micaesquistos con granate del Paleozoico; 12) arenas, limos y conglomerados del paleozoico; 13) esquistos del Paleozoico; 14) situación de las canteras.

#### 4.1. Depresión de Granada

La Depresión de Granada es una cuenca intramontañosa situada entre las Zonas Internas y Externas de las Cordilleras Béticas y rellena por materiales neógenos y cuaternarios. El relleno comenzó en el Serravalliense-Tortonense y, a partir de entonces, los depocentros se han ido desplazando progresivamente hacia el norte, de manera tal que a partir del Turoliense Superior la sedimentación ocurre sobre todo en la mitad norte de la depresión (Fernández y Soria, 1987). El área está constituida por sedimentos lacustres pliocenos y en particular conglomerados y arenas de origen continental que se disponen en discordancia sobre los términos miocenos, y por limos, arenas y gravas de color grisáceo claro que se localizan encima y en concordancia con el tramo anterior.

Se pueden distinguir las siguientes formaciones (Fernández et al, 1996a):

-Formación Quentar: en discordancia sobre el Complejo Alpujarride, está constituida por calcarenitas bioclásticas del Tortonense inferior depositadas en las áreas menos profundas de la cuenca y por margas con foraminíferos en el interior de la misma. El depósito se ha conservado sólo localmente y prevalecen sedimentos de estuario y arenas de playa ricas en fragmentos de esquistos y micaesquistos.

-Formación Dúdar: la secuencia empieza por conglomerados que pasan a limos. Sobre este nivel se sitúan biohermos de corales en margas blancas. La proporción de las margas es sensiblemente mayor hacia la base, donde los fragmentos coralinos, en ocasiones muy redondeados, oscilan entre 2 y 10 cm de diámetro. En algunos casos se pueden observar niveles arrecifales, con organismos aparentemente en posición de vida. La edad es Tortonense superior.

-Formación Pinos Genil: se trata de afloramientos conglomeráticos de cantos metamórficos y carbonatados de origen continental del Turoliense superior que se disponen en discordancia sobre los términos miocenos. La matriz es areno-limosa muy rica en micas. Entre estos sedimentos se intercalan frecuentes niveles lenticulares de arena con estratificaciones cruzadas. En las inmediaciones de Víznar se localiza un afloramiento de cantos heterométricos de naturaleza caliza intercalado entre los conglomerados de esta formación, por lo que se ha interpretado como un episodio fluvial de área fuente distinta a la normal de este conjunto.

-Yesos con lutitas, limos, arenas y carbonatos: se localizan a techo del tramo anterior y están constituidos por yeso masivo con gasterópodos, alternancia rítmica de yeso con lutitas y ocasionalmente carbonatos, turbiditas y limos micáceos, coronados por calizas micríticas blancas con abundantes huecos fenestrales y gasterópodos, depositadas en un lago somero muy extenso.

-Formación Alhambra: en discordancia angular con las formaciones infrayacentes, es una facies propia de depósitos de debris-flow. Está compuesta por conglomerados desorganizados y arenas de facies fluviales del Plioceno-Pleistoceno Inferior. En las áreas más alejadas de los relieves, las secuencias presentan un predominio de facies canalizadas con una generalizada tendencia granodecreciente a techo. Los abanicos aluviales que originarían estas secuencias deposicionales estarían alimentados tanto por los relieves de Sierra Nevada como por otros relieves carbonatados.

El intervalo Pleistoceno-Holoceno está caracterizado por arcillas rojas típicamente residuales, resultado de una meteorización intensa, costras calcáreas y sedimentos aluviales (arcillas, gravas y arenas) con gran desarrollo de la llanura de inundación.

La materia prima para fabricar las piezas cerámicas procede de los niveles limosos del Plioceno aflorante en los límites de la ciudad de Granada, a unos tres kilómetros de la población de Víznar.

## 4.2. Depresión de Guadix

El área de la Depresión de Guadix, como en el caso anterior, ocupa una parte del sector central de las Cordilleras Béticas sobre el contacto de las Zonas Internas y Externas de la cadena. Está formada por materiales depositados desde el Mioceno (Aquitaniense) hasta el Cuaternario (post Villafranquiense). El Mioceno aflora únicamente en pequeños sectores localizados en los bordes de la depresión Guadix-Baza; consta de niveles margosos y limosos, además de areniscas y conglomerados cementados con carbonatos. En discordancia con el Mioceno, los aportes del Plioceno ocupan la mayor parte de la depresión y están constituidos por materiales detríticos que presentan diferencias texturales según la posición respecto al borde de la cuenca (Sebastián Pardo et al., 1980).

Se han definido (Soria et al, 1998) desde el Mioceno hasta el Cuaternario, en base a características litológicas y sedimentarias diferentes, las siguientes formaciones:

- Formación Coto Cerrín: en contacto discordante con el basamento Subbético, está caracterizada por dos miembros. En el inferior afloran calcarenitas bioclásticas masivas del Tortoniense inferior y corresponden a la parte más interna de una plataforma marina poco profunda rica en algas rojas, bivalvos, briozoos, equinodermos y foraminíferos bentónicos. El superior reemplaza gradualmente el miembro anterior y está representado por una espesa sucesión turbidítica, organizada según la secuencia de Bouma. El material interturbidítico es margoso y la evolución vertical de las facies refleja un ascenso del nivel del mar con predominancia de los foraminíferos planctónicos sobre los bentónicos (aproximadamente 10:1). La edad es Tortoniense inferior-medio.

- Formaciones Dehesas y Negratín: se trata de dos formaciones coetáneas (Tortoniense superior) que se encuentran en relación de cambio lateral de facies. La Formación Dehesas consiste de margas azul-grisáceas en las que se puede observar una gradación vertical de las litofacies y biofacies. En la parte inferior, las margas están contaminadas por aportes terrígenos, y presentan abundantes hialosponges y predominio de los foraminíferos planctónicos sobre los bentónicos. En la parte superior aumenta la fracción arena y la sedimentación está distorsionada por slumps. Los foraminíferos bentónicos aumentan sensiblemente con respecto a los planctónicos. La Formación Negratín está constituida por calcarenitas bioclásticas con bivalvos, briozoos, algas rojas y foraminíferos bentónicos, biofacies típicas de una plataforma marina interna.

- Formación Río Gor: esta formación, del Tortoniense superior, está caracterizada por la superposición de cuerpos sedimentarios lenticulares formados por debris flow y mud flow y que alcanzan unos 15 m de espesor total. La base de esta formación forma una discordancia angular erosiva con las tres formaciones anteriores y con el basamento

metamórfico. Se reconocen también conglomerados con braquiópodos y bivalvos, calcarenitas y calcirruditas bioclásticas con abundantes fragmentos de algas rojas y verdes, briozoos, equinodermos, bivalvos y foraminíferos bentónicos. Un biohermo coralino está asociado a estas facies y presenta una típica forma de cúpula. Estas secuencias se depositaron en mares muy poco profundos.

- Formación Tamojares: se desarrolla del Turoliense superior al Ventiense y está representada por conglomerados que pasan lateralmente, cerca del centro de la cuenca, a sedimentos lutíticos con intercalaciones de paleosuelos y niveles de carbonatos intensamente bioturbados y ricos en gasterópodos. Desde un punto de vista paleoambiental, esta formación ha sido interpretada como un sistema aluvial deltaico.

- Formación Guadix: está constituida por materiales detríticos Plio-Pleistocenos. En los márgenes de la cuenca predominan los conglomerados, mientras que en el interior son las arenas y las arcillas las fases más abundantes. Esta formación tiene origen fluvial. Los conglomerados de color rojo parduzco, tienen generalmente cemento detrítico y los cantos corresponden a micaesquistos, mármoles, calizas y dolomías. A veces, se observan sedimentaciones gradadas y estratificaciones cruzadas. Las arenas y lutitas, de color gris o pardo, pueden englobar nódulos de carbonatos.

Durante el Holoceno dominan los materiales depositados después de la individuación de la red fluvial. La sedimentación sólo se produce de modo discontinuo y los depósitos correspondientes son rocas detríticas variadas, desde conglomerados y gravas hasta arcillas.

La materia prima utilizada para la fabricación de los ladrillos procede de los sedimentos arcillosos de la Formación Guadix.



## *Capítulo 5*

Técnicas de laboratorio

## 5. TÉCNICAS DE LABORATORIO

Se han utilizado múltiples técnicas para la caracterización de los ladrillos y de las materias primas usadas en su fabricación. En general, se fundamentan sobre métodos físicos o químicos. Seguidamente se enumeran y se describen las técnicas empleadas.

### 5.1. Granulometría

Se ha analizado la granulometría de la materia prima arcillosa utilizando un sistema informatizado de análisis de tamaño de partícula mediante láser Galai CIS-1 disponible en el Centro de Instrumentación Científica (C.I.C.) de la Universidad de Granada. Para la preparación del material, la muestra debe, antes que nada, ser representativa y debe ser ejecutada una correcta dilución dado que las partículas pueden presentarse en agregados. La dispersión se hace química y/o mecánicamente. En el primer caso un líquido obra como dispersante, pero hay que estar seguros que las partículas no sean solubles o reaccionen con él. En el segundo caso la muestra en suspensión se somete a ultrasonidos, en general no más de 30 s para no modificar la dimensión original. Se ha determinado la fracción granulométrica comprendida entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ .

Para fracciones de tamaño de partícula superior se ha efectuado la determinación de la granulometría por tamizado, utilizando tamices con diámetro de 50  $\mu\text{m}$  a 1 mm de luz, y por diferencias de velocidades de sedimentación en líquidos, según el tamaño de partícula, de acuerdo con la ley de Stokes. Se separaron las siguientes fracciones:  $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ ; 2  $\mu\text{m} < \varnothing < 20 \mu\text{m}$ ; 20  $\mu\text{m} < \varnothing < 50 \mu\text{m}$ ; 50  $\mu\text{m} < \varnothing < 150 \mu\text{m}$ ; 150  $\mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$ ; 200  $\mu\text{m} < \varnothing < 400 \mu\text{m}$ ; 400  $\mu\text{m} < \varnothing < 1 \text{mm}$ ;  $\varnothing > 1 \text{mm}$ .

#### 5.1.1. Límites de Atterberg

La determinación de estos límites es de importancia fundamental en la caracterización de la materia prima ya que permite establecer, en función de la cantidad de agua, los límites líquido, plástico y de retracción y el índice de plasticidad de los materiales arcillosos.

Para la determinación del límite líquido se ha seguido la norma NLT-105/72. Este límite se define como la humedad con la que un surco que separa dos mitades de una pasta de suelo, se cierra a lo largo de su fondo en una distancia de unos 13 mm, cuando se deja caer la cuchara de Casagrande 25 veces desde una altura de 1 cm.

De cada tierra se separaron unos 100 g que se pasaron por el tamiz n. 40 de la A.S.T.M. y se amasaron con la cantidad de agua destilada necesaria para acercarse lo más

posible al límite líquido. Se puso la masa en una cuchara mediante espátula de modo que ocupara sólo la parte inferior de ella y con el acanalador de Casagrande se abrió un surco. A razón de dos veces por segundo se contaron los golpes necesarios para que las paredes del surco se unieran.

Se hicieron tres medidas para cada uno de los materiales y se calculó el límite líquido ( $L_L$ ) a partir de la siguiente relación:

$$L_L = \frac{\sum_{x=1}^X L_{Lx}}{X} \quad \text{donde:}$$

$X$  = numero de golpes;

$$L_{Lx} = h_x \left( \frac{N_x}{25} \right)^{0,121};$$

$h_x$  = humedad de la muestra  $x$ ;

$N_x$  = número de golpes en el ensayo  $x$ .

Se define como límite plástico ( $L_P$ ) el contenido en agua más bajo con el que pueden formarse cilindros de suelo de 3 mm de diámetro, sin que dichos cilindros se desmoronen. Para su determinación se ha seguido la norma NLT-106/72 y se ha utilizado la misma muestra preparada para el límite líquido.

El índice de plasticidad ( $I_P$ ) es la diferencia entre el límite líquido y el límite plástico, y representa la magnitud del intervalo de humedad en el que el suelo tiene una consistencia plástica. Este índice da idea del grado de cohesión del suelo; además cuanto mayor es éste, menor es la permeabilidad del suelo. A las arenas limpias se le atribuye un índice de plasticidad nulo.

Por último, el límite de retracción ( $L_R$ ) representa la cantidad de agua que contiene el material al alcanzar el estado en que cesa la disminución de volumen que acompaña a la desecación. Este límite se calcula empíricamente a partir de los otros dos límites:

$$L_R = \frac{2,5L_L + 45L_P}{L_L - L_P + 45}$$

## 5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) ha permitido conocer la composición mineralógica de los distintos materiales y productos utilizados en esta memoria; para ello

se ha utilizado un difractómetro Philips PW 1710 equipado con rendija automática del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Las condiciones de trabajo han sido: radiación de emisión  $\text{CuK}\alpha$ , voltaje de 40 kV, intensidad de 40 mA, zona explorada de  $3^\circ$  a  $60^\circ 2\theta$  para la muestra total y  $3^\circ$  a  $30^\circ 2\theta$  para la fracción arcilla y velocidad de goniómetro de  $0,1 2\theta/\text{s}$ .

La interpretación de los datos se ha llevado a cabo manualmente y mediante programas informáticos (Martín Ramos, 1990).

### *5.2.1. Muestra total*

La mineralogía de la muestra total se ha determinado mediante el método del polvo cristalino desorientado; se han analizado tanto las arcillas y los aditivos como los ladrillos cocidos a las diferentes temperaturas. Todas las muestras fueron previamente molidas en mortero de ágata hasta un tamaño inferior a  $0,053 \text{ mm}$  (tamiz 140 ASTM). El polvo obtenido se dispuso sobre portamuestras de aluminio sin ejercer presión que pudiera orientar algunos minerales.

### *5.2.2. Fracción arcilla*

Para obtener la composición mineralógica de la fracción menor de  $2 \mu\text{m}$  fue necesaria una separación por suspensión en agua destilada, de acuerdo con la Ley de Stokes (las partículas mayores de  $2 \mu\text{m}$  tardan más de 8 horas en descender 10 cm en la columna de agua en la que se encuentran en suspensión). Las arcillas ricas en carbonatos (Víznar) fueron previamente tratadas con ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en concentraciones no superiores a 1 N, para eliminar estos minerales y, una vez que hubo finalizado el proceso (cesa la efervescencia del agua con ácido en exceso), se procedió al lavado de las muestras mediante sucesivas decantaciones con agua destilada. Las muestras se trataron en algunas ocasiones con agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), al 20% en volumen, si estaba presente materia orgánica y con hexametáfosfato sódico (5 g/l) para desagregar los gránulos entre sí. Posteriormente se concentraron las muestras, eliminando el agua sobrante por centrifugación.

En el estudio de la fracción arcilla se utilizó el método del agregado orientado (AO) que consiste en la sedimentación de una suspensión de la muestra en un portamuestras de vidrio. Se realizaron los siguientes tipos de diagramas:

- AO: agregado orientado sin tratamiento;
- AO + EG: agregado orientado solvatado con etilenglicol en estufa a  $60^\circ \text{C}$  durante 48 horas (Bruton, 1955) con el fin de identificar minerales hinchables como esmectitas y clorita;

- AO + DMSO: agregado orientado solvatado con dimetilsulfóxido a 80 °C y durante 72 horas (González García y Sánchez Camazano, 1968) para confirmar la presencia de caolinita;
- AO + 550 °C: agregado orientado sometido a calentamiento térmico de 550 °C durante 90 minutos para destruir la caolinita y comprobar, por tanto, la presencia de clorita (Moore y Reynolds, 1989).

### 5.2.3. Fracción limo

Una vez que se extrajo toda la fracción arcilla, en las mismas muestras se separó la fracción comprendida entre 2 y 20  $\mu\text{m}$  por decantación, aplicando la ley de Stokes (10 cm cada 4,45 minutos).

### 5.2.4. Análisis semicuantitativo

El análisis mineralógico semicuantitativo de los diagramas obtenidos se realizó aplicando el método de los poderes reflectantes. Los picos diagnósticos y poderes reflectantes que se utilizaron se recogen en la tabla 5.2.1.

**Tabla 5.2.1. Poderes reflectantes de distintos minerales.**

Mineral	Poder reflectante	d (Å)	
Cuarzo	1,38	3,33	en polvo
Calcita	1,00	3,03	
Dolomita	1,03	2,88	
Feldespato	0,98	3,20	
Filosilicatos	0,11	4,46	
Dióxido	1,00	2,99	
Wollastonita	1,00	2,98	
Gehlenita	1,00	2,85	
Mullita	1,00	5,39	
Hematites	1,00	2,69	
Esmectitas	2,60	14,00	en A. O.
Ilita	1,00	10,00	
Caolinita / Clorita	2,75	7,10	
Paragonita	1,00	3,20	

Este tipo de análisis presenta una serie de condicionantes importantes que comportan un margen de error de  $\pm 5\%$  (Klug y Alexander, 1967). Dentro de las múltiples variables que influyen hay que tener en cuenta la interferencia de reflexiones correspondientes a varios minerales, el enmascaramiento producido por sustancias amorfas, las condiciones instrumentales y el tamaño de grano.

Para el cálculo semicuantitativo de los minerales en las distintas muestras se han medido las áreas de las reflexiones más significativas y los valores obtenidos se corrigen dividiéndolos por los poderes reflectantes de la tabla 5.2.1. Finalmente, considerando constante el contenido de cuarzo presente en los materiales arcillosos (Huertas et al.,

1991), se han cuantificado las fases amorfas o vítreas que se desarrollaron en los ladrillos en función de la temperatura alcanzada.

### **5.3. Termogravimetría (TG)**

Para la determinación de la cantidad de agua de hidratación y estructural que contiene el material arcilloso, se ha utilizado un analizador termogravimétrico Shimadzu mod. TGA-50H del C.I.C. de la Universidad de Granada y se ha estudiado la descomposición térmica de los materiales arcillosos de Víznar y Guadix. El método se basa en la medida continua del peso de las muestras y se han obtenido las curvas termogravimétricas derivadas (DTG). Las condiciones experimentales han sido: cantidad de muestra 45 mg; material inerte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; intervalo de temperatura: 25 – 950 °C; velocidad de calentamiento: 5 °C/60s; atmósfera: aire.

### **5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Para la determinación de este parámetro de los materiales arcillosos de Víznar y Guadix se ha utilizado un calorímetro Shimadzu mod. DSC-50Q del C.I.C. de la Universidad de Granada. Se ha estudiado la transferencia energética de las muestras hasta los 450 °C y se han obtenido las curvas de calorimetría diferencial de barrido y determinado el calor específico.

### **5.5. Espectrometría de infrarrojos (IRFT)**

Se ha utilizado un espectrómetro de infrarrojos por transformadas de Fourier Nicolet mod. 550 del C.I.C. de la Universidad de Granada, para la determinación de los espectros de los gases producidos en la descomposición de las muestras estudiadas.

### **5.6. Microscopía óptica de polarización (MOP)**

El reconocimiento microscópico de los minerales y de la textura de los ladrillos se realizó mediante el estudio de láminas delgadas de todos los ladrillos. Se utilizó un microscopio óptico de polarización marca Zeiss y las determinaciones se hicieron con luz transmitida y nicoles cruzados o paralelos. En algunos casos se prepararon láminas delgado-pulidas para estudiar las mismas mediante microsonda electrónica.

### **5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se utilizó esta técnica para la caracterización microestructural de las muestras cerámicas y controlar los cambios morfológicos, la modificación de los poros y el

desarrollo de la fase vítrea. Los análisis se efectuaron mediante un equipo Zeiss DMS 950 con Microanálisis Link QX 2000 del C.I.C. de la Universidad de Granada, dotado de tensión de aceleración de 20 kV y resolución de 5 nm. Las muestras se metalizaron con carbono (evaporador de carbono Hitachi) u oro (metalizador de oro por el método “ion sputtering” Polaron E5000) para los análisis cualitativos de los elementos y el estudio de la textura, respectivamente.

### **5.8. Microsonda electrónica (EMPA)**

Mediante microsonda electrónica se analizaron las fases minerales que iban modificándose con la temperatura y se realizaron microfotografías, utilizando un instrumento Cameca Camebax SX-50 del C.I.C de la Universidad de Granada, equipado con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda de rayos X. Las condiciones de trabajo fueron: voltaje de aceleración de 20 kV, corriente de sonda de 0,7 mA y diámetro del haz de electrones de 2  $\mu\text{m}$ . Albita, ortoclasa, periclasa, wollastonita y óxidos sintéticos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnTiO}_3$ ) fueron utilizados como patrones. Las láminas delgado-pulidas se metalizaron con carbono.

### **5.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión analítica (TEM - AEM) para el estudio de las transformaciones sufridas por los cristales de moscovita durante la cocción de los ladrillos y la determinación de las fases neoformadas. Las muestras seleccionadas para este estudio por TEM han sido las moscovitas de fragmentos de esquistos que han sido sometidas a temperaturas de 1000 °C. Estas se seleccionaron sobre láminas delgadas del material cerámico, preparadas con bálsamo de Canadá; para lo cual se emplearon aros de cobre que se adhirieron con un pegamento de ultravacío sobre las zonas de interés. Posteriormente se llevó a cabo el proceso de adelgazamiento de las muestras con un adelgazador iónico modelo Gatan Dual Ion Mill del C.I.C. de la Universidad de Granada, y el metalizado con carbono.

Las imágenes reticulares, los análisis cualitativos en modo nanoprobe (19 nm de diámetro de sonda) y los análisis químicos cuantitativos en modo STEM se obtuvieron con un microscopio Philips CM20 del C.I.C. de la Universidad de Granada, empleando un voltaje de aceleración de 200 kV. La apertura de objetivo usada es de 40  $\mu\text{m}$  de diámetro, lo que supone un compromiso entre las imágenes de contraste de fase y las de amplitud. De este modo, se emplearon aquellas reflexiones con valores  $d > 0,4$  nm en la obtención de las imágenes reticulares. Los microanálisis cuantitativos se hicieron con una sonda de 5 nm de diámetro, barriendo un área de  $100 \times 20$  nm. Los factores K que permiten conseguir los datos de las intensidades de rayos X detectados mediante el sistema de dispersión de energía se calcularon usando patrones de moscovita, albita, biotita,

espesartina, olivino y titanita. Para ello se empleó el método de la partícula delgada de Lorimer y Cliff (1976). Los errores, expresados como porcentaje de las proporciones atómicas de los elementos analizados, fueron 6 (Na), 3 (Mg), 2 (Al), 4 (K), 4 (Ca), 5 (Ti), 3 (Mn) y 3 (Fe).

## 5.10. Análisis químico

### 5.10.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Mediante esta técnica se midieron los elementos mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) de las materias primas arcillosas y de los ladrillos, mediante un espectrómetro Philips PW 1404 del C.I.C. de la Universidad de Granada. La pérdida de peso por calcinación (P.C.) se determinó tras someter las muestras a 1000 °C durante una hora. El límite de detección es de 0,01%.

### 5.10.2. Espectrometría de plasma-masas (ICP-MS)

Se ha utilizado un equipo Perkin-Elmer Sciex, modelo Elan 5000 del C.I.C. de la Universidad de Granada, para medir los elementos en traza (Mn, Be, Ba, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, As, Se, Cd, In, Sb, Au, Sn, Bi, Tl, Pb, U, Th, Hg) presentes en la ceniza volante que se usó como aditivo en la preparación de los ladrillos, usando como patrones internos Rh y Re. El error relativo del aparato es  $\pm 2\%$  y  $\pm 5\%$  en relación a una concentración del elemento de 50 ppm y 5 ppm, respectivamente.

## 5.11. Porosimetría de inyección de mercurio (PIM)

Para las determinaciones se usó un equipo Micromeritics AutoPore III modelo 9410 del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada que mide poros con diámetros de 0,003 hasta 360  $\mu\text{m}$ . Está compuesto por dos puertos de baja presión y uno de alta en los que se introducen los penetrómetros con las muestras. El aparato puede ejercer una presión máxima de 60000 psia (414 MPa). La salida de los datos está conectada a un ordenador que los registra y los presenta en forma de gráfico.

## 5.12. Ensayos hídricos

Para la valoración del comportamiento hídrico del material en examen se han realizado ensayos de absorción libre (NORMAL 7/81), desorción (NORMAL 29/88) y capilaridad (NORMAL 11/85). En cada ensayo se controla la variación del contenido en agua de las probetas con respecto al tiempo. Este control se lleva a cabo mediante pesadas sucesivas a intervalos determinados (más frecuentes en las primeras horas y diarias a partir del segundo día). A partir de estas medidas se calculan: el contenido de humedad

natural, el coeficiente de saturación, la densidad aparente, la densidad real, la porosidad abierta, la porosidad total y el índice de porosidad.

Las probetas que se utilizaron para estos ensayos eran de forma cúbica de 3 cm de arista, mientras que las de succión por capilaridad tenían forma paralelepípeda ( $7 \times 3,5 \times 2$  cm).

#### 5.12.1. Humedad natural

Por humedad natural se entiende la cantidad de agua en estado libre contenida en una material y que se evapora a una temperatura dada. Se puede definir como el peso (en g) del agua que tiene una muestra en condiciones naturales  $M_w$ , captando la humedad del entorno en el que se encuentra, con respecto a su peso seco  $M_0$  (Ordaz et al., 1984) y es igual a:  $H = \frac{M_w - M_0}{M_0} \times 100$ . El peso seco  $M_0$  se determina poniendo las muestras en

estufa a la temperatura de 100 °C desecándolas hasta peso constante. Este parámetro depende de las características de la muestra y de las condiciones ambientales.

#### 5.12.2. Absorción libre de agua

Este ensayo permite cuantificar la capacidad de absorción de un material pétreo en función de las características de su sistema poroso, es decir su porosidad abierta y el grado de conexión entre los poros. Es un término general en el que se suele incluir la adsorción, que se refiere a la adhesión de moléculas de agua y/o de gas a la roca.

Para determinar la absorción de agua es necesario desecar previamente las muestras en estufa a  $\pm 100$  °C hasta peso constante ( $M_0$ ) y posteriormente enfriarlas en desecador para llevarlas a temperatura ambiente (20 °C). Luego son sumergidas en agua destilada y pesadas a intervalos de tiempo ( $M_x$ ) que a lo largo del ensayo son cada vez más distanciados entre sí, hasta que dos pesadas sucesivas no difieran en más de 0,1% (Normal 7/81). Las probetas sumergidas se colocan sobre una rejilla de plástico con el fin de permitir una correcta absorción de agua por todas las caras y, en el momento de la pesada, se sacan las probetas del agua y se secan ligeramente sus caras con un paño húmedo. El contenido de agua de una muestra, en el instante de tiempo  $x$ , se expresa en porcentaje como:  $Al_{(x)} = \frac{M_x - M_0}{M_0} \times 100$ , mientras que el contenido final de agua sería:

$Al = \frac{M_L - M_0}{M_0} \times 100$ , donde  $M_L$  es el peso de la muestra cuando alcanza el valor máximo de absorción de agua (en g).

Se ha determinado también la absorción forzada ( $A_f$ ), saturando las probetas al vacío ( $M_S$ ), y el coeficiente de absorción ( $C_a$ ) por pesada de la probeta después de cuatro

minutos de inmersión en agua de las muestras ( $M_4$ ). La primera es igual a  $Af = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100$  y la segunda a  $Ca = \frac{M_4 - M_0}{M_0}$ .

En los primeros minutos de ensayo la absorción tiene un comportamiento lineal respecto a la raíz cuadrada del tiempo y el coeficiente de absorción (Ca) corresponde a la pendiente de esa recta. Este tipo de medida está relacionado con el fenómeno de la capilaridad dado que un tamaño mayor de los poros favorece una más rápida absorción y representa la capacidad de succión de un material. Un valor alto de Ca significa que el agua se absorbe rápidamente, un valor bajo indica el contrario.

### 5.12.3. Coeficiente de saturación

Para determinar el coeficiente de saturación (S) se ha calculado la cantidad de agua absorbida a las 48 horas de inmersión ( $M_{48h}$ ) con respecto al contenido máximo de agua por saturación, según la fórmula:  $S = \frac{M_{48h} - M_0}{M_s - M_0} \times 100$ , donde ( $M_s$ ) es la masa en g saturada al vacío (RILEM, 1980). El valor que se obtiene corresponde al contenido máximo de agua y se alcanzaría si todos los poros son accesibles y no se consideran aquellos poros tan pequeños que las moléculas de agua no pueden penetrar. Cuanto más alto es el coeficiente de saturación, más elevadas son las probabilidades de alteración de los materiales, a igualdad de otros factores.

### 5.12.4. Desorción de agua

Una vez completada la absorción de las muestras con la saturación, se mide, a intervalos de tiempo regulares (siguiendo una progresión logarítmica), la velocidad de evaporación del agua (Normal 29/88). Las probetas se disponen sobre una rejilla y se dejan secar en laboratorio a temperatura y presión ambientales, hasta alcanzar el equilibrio en las pesadas. Para el cálculo de la desorción D se utiliza una fórmula parecida a la de absorción, sustituyendo el valor máximo de absorción  $M_L$  con el de desorción  $M_D$ :

$D = \frac{M_D - M_0}{M_0} \times 100$ . Se ha calculado, también, el índice de desorción (Cd) como la razón

entre la integral de la curva y el producto del contenido inicial de la probeta ( $M_D$ ) y el

tiempo final (en horas) de la prueba ( $t_f$ ):  $Cd = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(M_x) dt}{M_D \times t_f}$ .

### 5.12.5. Succión por capilaridad

La prueba se suele llevar a cabo, según la recomendación Normal 11/85 y la UNE 67-031-85, sobre probetas de forma paralelepípedica. Las muestras, después de haber sido

secadas en estufa a la temperatura de  $\pm 100$  °C hasta peso constante se colocan sobre una batea perforada cubierta con un papel secante humedecido, el cual está en contacto con un depósito de agua, de manera tal que la ascensión del agua pueda proceder sólo de la base de las muestras. La succión por capilaridad puede ser definida como la cantidad de agua absorbida por la base de una probeta de un material inicialmente seco en contacto con una superficie de agua libre:  $C = \frac{M_C - M_0}{A} \times 100$ , siendo  $M_C$  la masa en g de agua absorbida

por capilaridad y  $A$  el área en  $\text{cm}^2$  de la base. El coeficiente de capilaridad ( $C_c$ ) es la pendiente de la curva de succión en los primeros minutos, cuando el comportamiento es lineal respecto a la raíz cuadrada del tiempo. Durante el mismo ensayo se puede determinar también la penetración capilar ( $A$ ) que cuantifica la altura alcanzada  $H$  en cm por el agua succionada durante el tiempo  $t$ , según la relación:  $A = \frac{H}{\sqrt{t}}$  (RILEM, 1980).

Este valor está influenciado por el tamaño de los capilares que condiciona la velocidad y altura que alcanza el agua; así cuanto más finos son, mayor es la presión capilar, menor es el peso del agua que va subiendo y mayor la altura alcanzada.

#### 5.12.6. Otros parámetros

El test de las propiedades hídricas permite obtener otros parámetros en función de los resultados del ensayo de absorción libre. En un material poroso se pueden distinguir esencialmente tres partes: el material mismo, es decir la porción sólida del volumen, los “poros abiertos” que son los accesibles al agua y los “poros cerrados”, donde el agua no puede penetrar. Se pueden determinar la densidad aparente  $D_A = \frac{M_0}{M_S - M_H}$  (cociente

entre la masa seca y el volumen aparente) y la densidad real  $D_R = \frac{M_0}{M_0 - M_H}$  (cociente

entre la masa seca y el volumen impermeable).  $M_H$  es el peso hidrostático en g de la muestra saturada. En función del tipo de poros, se obtiene la porosidad abierta

$P_A = \frac{M_S - M_0}{M_S - M_H} \times 100$  (cociente del volumen de poros accesible al agua dividido por el

volumen aparente). Por último se puede determinar también un índice de porosidad que es

igual a  $I_p = \frac{P_T}{100 - P_T}$ .

### 5.13. Ensayos mecánicos

Para el ensayo de compresión uniaxial se utilizó una prensa Metro Com MI 30 de la Escuela de Arquitectura Técnica de la Universidad de Granada, con una capacidad de carga de  $3 \times 10^5$  kg. El ensayo se realizó en seco sobre probetas cúbicas de 3 cm de arista.

### 5.14. Ultrasonidos

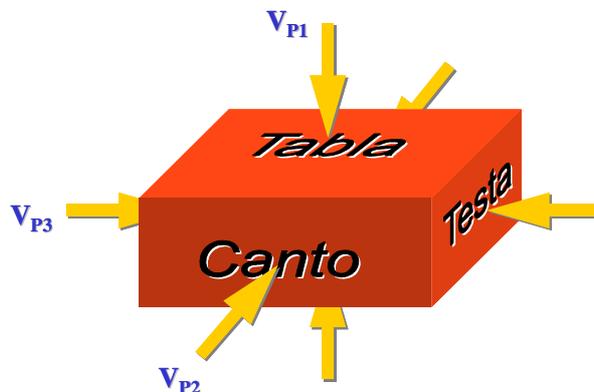
Se ha utilizado un generador de pulsos ultrasónicos marca Steinkamp, modelo BP-5 con transductores de 100 kHz del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Las medidas se han hecho sobre probetas paralelepípedicas cuyas medidas son  $10 \times 7 \times 3,5$  cm. Se calibra el aparato con una pieza patrón de PVC duro donde el tiempo de recorrido del sonido (a temperatura ambiente) es exactamente de 10  $\mu$ sec y para las medidas se disponen los transductores opuestamente sobre superficies plano-paralelas del material (transmisión directa) de modo que la energía ultrasónica sea máxima. No se ejerce ninguna presión sobre las probetas. Para asegurar un buen acoplamiento entre los transductores y las caras de las probetas se utilizó una grasa de silicona que garantizaba la reproducibilidad de las medidas. Se han hecho 15 medidas por cada cara del ladrillo antes de calcular el valor medio de la velocidad y de las anisotropías.

Se han calculado los índices de anisotropía total ( $\Delta M$ ) y anisotropía relativa ( $\Delta m$ ) de la “tabla” de los ladrillos mediante las siguientes expresiones (Guydader y Denis, 1986):

$$1) \Delta M = \left( 1 - \frac{2V_{P1}}{V_{P2} + V_{P3}} \right) \times 100;$$

$$2) \Delta m = \frac{2(V_{P2} - V_{P3})}{V_{P2} + V_{P3}} \times 100.$$

$V_{P1}$ ,  $V_{P2}$  y  $V_{P3}$  son las velocidades medidas en tres direcciones mutuamente perpendiculares (fig. 5.16.1).



**Figura 5.16.1.** Representación esquemática de la medición de las velocidades de ultrasonidos según las caras del ladrillo.

### 5.15. Ensayos de envejecimiento acelerado

Los ensayos de alterabilidad efectuados con probetas cúbicas de 3 cm de arista, fueron los siguientes: ciclos de humedad-sequedad, ciclos de hielo-deshielo, ciclos de cristalización de sales y simulación de alteración en atmósferas contaminadas. Durante los ensayos, los daños de los mismos sobre los ladrillos fueron evaluados mediante: inspección visual, registro fotográfico, pérdida/ganancia de peso.

#### 5.15.1. Ciclos de humedad-sequedad

Se estudian los efectos del agua sobre los ladrillos, simulando la alternancia de días secos y húmedos y las diferencias de temperatura y humedad relativa entre el día y la noche. Los daños se atribuyen fundamentalmente a la acción disgregadora y disolvente del agua. Cada ciclo (24 horas) consta de tres fases: inmersión en agua durante 16 horas a temperatura ambiente (20 °C); desecación forzada en estufa a 100 °C durante 6 horas; enfriamiento a temperatura ambiente (20 °C) durante 2 horas. En total se hicieron treinta ciclos de humedad-sequedad.

#### 5.15.2. Ciclos de hielo-deshielo

Con la alternancia de hielo y deshielo se estudian los efectos del hielo sobre los materiales en el interior del sistema poroso, que se producen por el cambio del estado líquido a sólido del agua con el consiguiente incremento de su volumen (norma UNE 67-028-84). Los ciclos (treinta en total) son de 24 horas y se dividen en dos etapas: congelación a -15 °C durante 8 horas y descongelación a 10 °C durante 16 horas. Previamente a los ciclos, las probetas se saturan en agua por inmersión total durante dos días.

#### 5.15.3. Ciclos de cristalización de sales

El ensayo de cristalización de sales informa sobre los efectos nocivos de las sales solubles que pueden cristalizar en los poros y fisuras del ladrillo (norma UNE 7-136-58). Los ciclos (diez en total), de 24 horas, se componen de tres etapas: inmersión en solución de  $\text{NaSO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$  al 14% a 20 °C durante 4 horas; secado en estufa a 100 °C durante 16 horas; enfriamiento a temperatura ambiente (20 °C) durante 4 horas. Se utiliza el sulfato sódico decahidratado por su elevada capacidad de aumentar su volumen. En efecto, el paso de la fase anhidra a la hidratada causa un incremento del volumen de hasta 240 veces (La Iglesia et al., 1997).

### 5.16. Colorimetría

El color es un término general que se refiere a la composición de la longitud de onda de la luz, y especialmente a su aspecto visible. Se describe a la luz como formada por un determinado color cuando prevalece la energía de una o más regiones dentro de la gama de longitudes de onda que van desde 380 a 720 nm (espectro visible). La

predominancia de una región u otra en la composición espectral, suele manifestarse ante el observador como diferencias de tonalidad o saturación. Por lo general, el color se presenta al individuo mediante la reflexión en las superficies de objetos sobre los cuales incide la luz que puede considerarse blanca. Así, una superficie roja es aquella que absorbe la mayor parte de la luz de onda corta y refleja la luz de longitud de onda larga hacia el ojo. En función de su longitud de onda se va a estimular de forma diferente la retina humana y establecer el espectro de color, disponiéndose en orden el rojo, naranja, amarillo, verde, azul y violeta. De estos colores el rojo, el verde y el azul son considerados como colores primarios. A partir de la mezcla de ellos se obtienen todos los demás.

Para definir el color hay que tener en cuenta los siguientes parámetros:

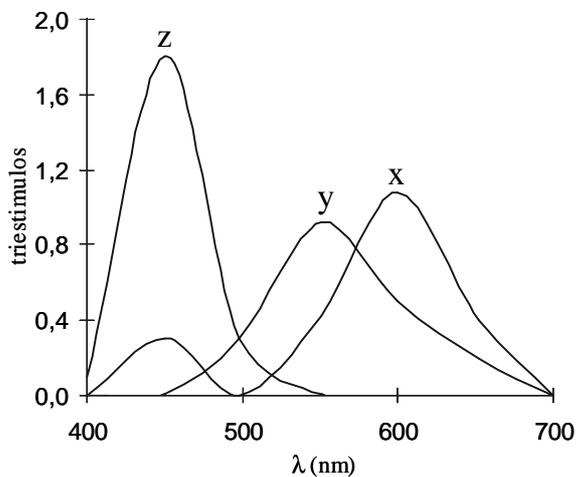
- el tono o matiz (*hue*) corresponde a la tonalidad del color (rojo, azul, verde, etc.), y está relacionado con la longitud de onda de la luz;
- la claridad o luminosidad (*value*) corresponde a la claridad del color y está relacionada con la intensidad luminosa y la reflectancia de la luz. A la reflectancia mínima se le llama negra y a la máxima, blanca;
- el croma, pureza o saturación (*chroma*) corresponde al grado de viveza o intensidad del color (variando desde colores vivos a colores apagados, hasta grises acromáticos).

Hay diferentes modelos para la representación de los colores. El sistema de colores más utilizado es el Munsell (1977). Tono, claridad y croma pueden ser representados sobre un sólido cromático, donde el eje central define la claridad u oscuridad de la superficie. La circunferencia denota la tonalidad, relacionada principalmente con la reflectancia selectiva de la superficie para determinadas longitudes de onda de la luz. El sólido de colores termina en punta en la parte superior e inferior para indicar el hecho de que los colores se vuelven más claros o más oscuros conforme pierden tonalidad. La distancia entre el eje central y la periferia indica saturación, característica que se debe principalmente a la estrechez, o pureza, de la banda de longitudes de onda reflejadas por la superficie. En el centro de la figura se encuentra una superficie de color gris medio, la cual muestra un grado moderado de reflectancia para todas las longitudes de onda de luz. Los colores opuestos entre sí se llaman complementarios.

Este método de cuantificar el color es sencillo pero está lejos de ser exacto ya que no evita el problema de defectos de visión del observador, no tiene presente muchas veces el tipo de iluminante y produce terminologías confusas. El problema fundamental es cómo clasificar los distintos colores: pueden especificarse con nombres, pero sin tener una base científica porque distintas personas aplican diferentes nombres a los colores. Por ese motivo se ha desarrollado y perfeccionado una ciencia sobre la identificación y la especificación de los colores: la colorimetría.

La colorimetría se ocupa de los métodos empleados para medir y expresar cuantitativamente el color en base a la cantidad de la luz reflejada por una superficie analizada. La colorimetría surge con la teoría tricromática de la visión de los colores, la cual establece que pueden elegirse tres colores primarios X, Y, Z de forma tal que, combinados en diversas proporciones, puedan igualar a cualquier color desconocido. Por lo tanto, la colorimetría consiste en la designación de los tres primarios y en la determinación de la cantidad de cada uno de ellos que debe emplearse para reproducir el color requerido. Mezclas por igual de los tres colores básicos reproducen el blanco.

El sistema de colorimetría más utilizado es de la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE). Los colores primarios, en este sistema, no se manejan como colores



**Figura 5.16.2.** Curvas representativas de los colores primarios usados en colorimetría. Estas curvas constituyen la cantidad relativa de cada primario que se necesita para igualar cualquier parte del espectro visible.

reales, son simplemente tres funciones de longitud de onda que poseen ciertas características convenientes para la designación del color y que corresponden a las radiaciones monocromáticas de longitud de onda de 700,0 nm (rojo), 546,1 nm (verde) y 435,8 nm (azul). Por lo tanto, son una abstracción matemática, definidos en términos de curvas en un sistema cartesiano que pone en abscisas las longitudes de onda de la luz en la región del visible del espectro y en ordenadas los colores primarios (valores triestímulos) en términos de la cantidad relativa que de cada uno

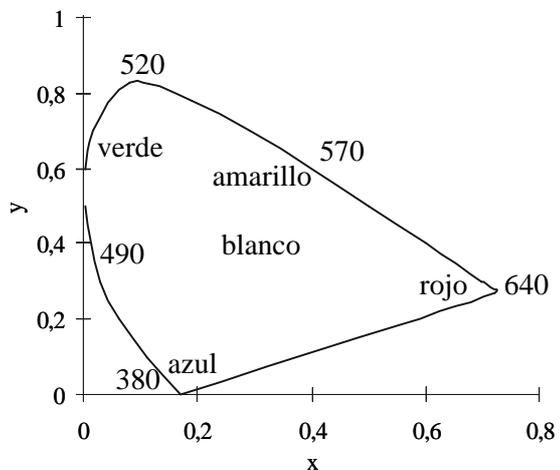
se requiere para obtener una longitud de onda dada de luz (fig. 5.16.2). Las coordenadas cromáticas están determinadas por las expresiones:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}; \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}.$$

donde  $x + y + z = 1$ . En este sistema, llamado XYZ, sólo uno de los colores primarios (Y) lleva todas la informaciones concernientes a la luminosidad mientras que x e y son las coordenadas del color.

Los colores se especifican a menudo en un diagrama bidimensional, llamado diagrama de cromaticidad CIE (o Maxwell, fig. 5.16.3), el cual muestra las relaciones entre los valores triestimulares independientemente de la luminosidad (Y). Los colores del espectro están indicados a lo largo de la curva, cuyos extremos se unen por una línea recta que representa los púrpuras. El centro de gravedad de esta área representa la cromaticidad del blanco. Los ejes de este diagrama son x e y. Debe subrayarse que las mezclas de color tratadas por el diagrama de cromaticidad son mezclas de luz y no de pinturas o pigmentos. Cada pintura absorbe luz de forma selectiva de ciertas regiones del espectro y la mezcla de dos pinturas determina una mayor absorción de luz.

Partiendo de una serie de colores primarios, cualquier otro color se produce por mezclas aditivas de estos primarios en las proporciones adecuadas. La impresión en tres colores, la fotografía en color y la televisión en color son ejemplos del uso de los colores primarios en las proporciones adecuadas. El defecto de este sistema se presenta en una falta de uniformidad en la visión, en cuanto distancias iguales en el diagrama “xy” no representan diferencias iguales de color.



**Figura 5.16.3.** Diagrama de cromaticidad de la Comisión Internationale de l’Eclairage. Los colores del espectro se representan a lo largo de la curva. En el centro está el blanco compuesto por cantidades iguales de los tres primarios.

Por eso, en el 1976, el CIE, en el intento de unificar el cálculo de las distinciones de colores, recomendó el sistema CIELab. En ese sistema, distancias iguales son aproximadamente diferencias iguales en la percepción del color. Los valores  $L^*a^*b^*$  se definen a partir de los valores triestímulo X, Y, Z de un objeto, según las ecuaciones (Wyszecki y Stiles, 1982):

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

El sistema está basado en la teoría de colores opuestos: un color no puede ser al mismo tiempo amarillo y azul o rojo y verde. Por esta razón estos colores se sitúan en los extremos del diagrama de medidas del color.

$L^*$  es la variable luminosidad con valores comprendidos entre -100 (negro) y +100 (blanco),  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas de cromaticidad, variando  $a^*$  de -60 (verde) a +60 (rojo) y  $b^*$  de -60 (azul) a +60 (amarillo).

Por medio de las coordenadas cromáticas se puede comparar el color de dos objetos y de una forma sencilla cuantificar sus diferencias, cosa que es difícil de establecer con el ojo humano y sobre todo para objetos de tonos similares. La diferencia cromática total  $\Delta E^*$  es la resultante de las coordenadas cromáticas y de la luminosidad:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

El sistema CIELCH utiliza el mismo diagrama que el anterior, pero trabaja con coordenadas cilíndricas en vez de cartesianas.  $L^*$  es la variable luminosidad,  $C^*$  es el color y  $H^\circ$  es el ángulo del matiz. Sus ecuaciones son:

$$L^* = L^*$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

$$H^\circ = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \text{ cuando } a^* > 0 \text{ y } b^* \geq 0$$

$$H^\circ = 180^\circ + \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \text{ cuando } a^* < 0$$

$$H^\circ = 360^\circ + \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \text{ cuando } a^* > 0 \text{ y } b^* < 0$$

Los valores pueden ser representados en el diagrama  $L^*a^*b^*$ , donde es uniforme el cromatismo.

Los instrumentos que se utilizan para medir el color de un objeto son espectrofotómetros y colorímetros. Los primeros miden la luz reflejada por el objeto en el campo de las radiaciones visibles y la representación del color es la curva obtenida uniendo los valores medidos para cada longitud de onda. Los colorímetros miden la

emisión de luz, usando receptores tricromáticos (rojo, amarillo y verde), y los resultados son una serie de números que corresponden a la luminosidad y a la cromaticidad de los sistemas CIELab o CIELCH.

En nuestro caso, los análisis del color se efectuaron mediante dos técnicas: colorimetría y espectrofotometría.

En el primer caso se ha usado un colorímetro CR-210 portátil, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, cuyo sistema óptico usa una gran área de iluminación. El ángulo de visión es de 0° para obtener lecturas que estén en correlación directa con el color tal como es visto bajo condiciones típicas de iluminación. Una lámpara de arco de xenón dentro de un compartimiento mezclador proporciona difusión incluso alumbrando sobre un área de 50 mm de diámetro. Sólo la luz reflejada perpendicularmente a la superficie es recogida por el cable de fibra óptica para realizar los análisis. El sistema utilizado por la iluminación difusa y la gran área de medida dan como resultado una lectura que está influenciada por la suma de la reflexión especular presente. Seis fotocélulas de silicio de alta sensibilidad miden luz incidente y luz reflejada. En concreto tres de las fotocélulas controlan la salida de luz de la lámpara de arco de xenón; las otras tres fotocélulas miden la luz reflejada desde la superficie de la muestra. Cada fotocélula tiene un filtro de manera que su respuesta espectral coincida con cada una de las curvas colorimétricas estándar CIE. Las fotocélulas convierten la luz recibida por ellas en corriente cuya fuerza es proporcional a la luminosidad de la luz. Un microcomputador interno transforma esta señal en valores triestímulo de la superficie y realiza los cálculos necesarios para determinar los otros parámetros.

El espectrofotómetro utilizado es un Hunterlab Ultrascan del Departamento de Óptica de la Universidad de Granada. El instrumento mide la intensidad de la luz comparando el flujo de la radiación que se mide con el flujo patrón (de referencia) para una serie continua o discreta de longitudes de ondas de emisión. El espectrofotómetro asegura la lectura de los resultados de la comparación en escala bidimensional: en el eje de abscisas se traza la longitud de onda, en el de ordenadas el resultado de la medida fotométrica en esta longitud de onda. Consta de una lámpara de tungsteno como fuente de luz, de un monocromador, que contiene un prisma de vidrio para dispersar la luz, de forma que sólo un intervalo limitado de longitudes de onda pueda irradiar la muestra y, finalmente, una célula fotomultiplicadora actúa como detector.



## *Capítulo 6*

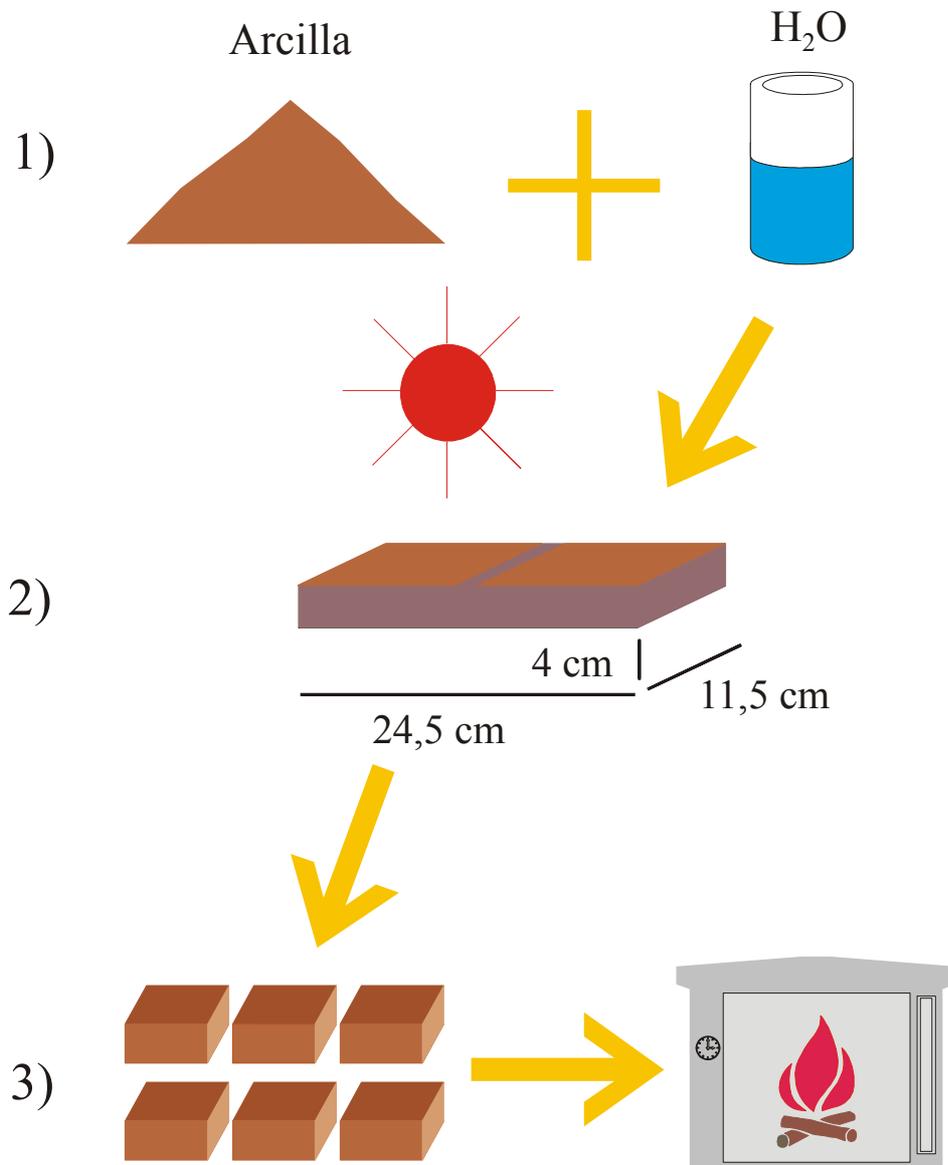
### Preparación de los ladrillos



## 6. PREPARACIÓN DE LOS LADRILLOS

### 6.1. Metodología

En la fig. 6.1 están representadas esquemáticamente las etapas de fabricación de las piezas. Una vez extraída, la materia prima arcillosa fue molida y tamizada en la fábrica (Cerámicas San Francisco, Granada), desechando la fracción superior a 1,5 mm. En la misma fábrica se añadió, exclusivamente al material cerámico de Víznar, chamota procedente de la cocción de la misma materia prima.



**Figura 6.1.** Esquema de preparación de las muestras. 1) el material arcilloso se amasa con agua; 2) la masa obtenida se pone en un cajón de madera y se deja secar al aire; 3) se cortan las piezas secas y se disponen en un horno eléctrico.

Las muestras fueron preparadas manualmente, siguiendo el método artesanal y añadiendo a la arcilla la cantidad de agua necesaria para hacer plástica la masa y eliminar el exceso de aire presente. En nuestro caso se han usado 800 ml de agua por 2 kg de arcilla (punto 1). La masa fue puesta, posteriormente, en un cajón de madera humedecido con el fin de darle la forma a las piezas y revestido de arena para evitar que la pasta se adhiriera al molde. El cajón, en forma de paralelepípedo, mide  $24,5 \times 11,5 \times 4$  cm de altura (punto 2). Las muestras se sacaron del molde y se dejaron secar al aire.

La operación de secado depende de las condiciones de temperatura y humedad presente en el ambiente, y claramente resulta más rápida en verano que en invierno. Con una temperatura media de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del 50%, las piezas tardaban en secarse por completo unos seis días.

Con el secado se produce una reducción del volumen de las piezas del orden del 4%, debido a la eliminación del agua de amasado.

Cada pieza fue cortada en tres partes de iguales dimensiones ( $7,5 \times 10,5 \times 3,5$  cm) y posteriormente cocidas en un horno eléctrico (marca Herotec CR-35) con fuente de calor fija, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada (punto 3). La temperatura se mantuvo constante una hora al alcanzar los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y durante tres horas a la temperatura máxima establecida. En las dos siguientes tablas (tablas 6.1 y 6.2) están representados los tiempos (en minutos) empleados para cocer los ladrillos.

**Tabla 6.1.** Tiempos requeridos (en minutos) para la cocción de los ladrillos de Vznar (V) y de Guadix (G) sin aditivos.

	V7	V8	V9	V10	V11	G7	G8	G9	G10	G11
100	10	15	10	5	5	15	15	15	15	10
± 100	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
200	10	15	15	5	5	15	15	15	15	15
300	15	15	15	10	10	15	20	15	15	15
400	15	30	25	10	10	20	20	15	20	20
500	20	30	20	15	15	20	25	20	15	25
600	20	30	20	15	15	20	25	25	20	25
700	20	20	20	25	25	20	25	25	20	20
± 700	180	-	-	-	-	180	-	-	-	-
800	-	30	35	20	20	-	30	25	30	25
± 800	-	180	-	-	-	-	180	-	-	-
900	-	-	30	20	20	-	-	20	20	20
± 900	-	-	180	-	-	-	-	180	-	-
1000	-	-	-	25	25	-	-	-	30	20
± 1000	-	-	-	180	-	-	-	-	180	-
1100	-	-	-	-	15	-	-	-	-	35
± 1100	-	-	-	-	180	-	-	-	-	180
Tiempo	350	425	430	390	405	365	415	415	440	470

**Tabla 6.2.** Tiempos requeridos (en minutos) para la cocción de los ladrillos de Viznar (V) y Guadix (G) de las arcillas con aditivos. V\* y G\* se refieren tanto a las muestras con calcita, como a las que contienen dolomita, sal y ceniza volante.

	V8*	V9*	V10*	G8*	G9*	G10*
100	10	5	10	5	5	5
± 100	60	60	60	60	60	60
200	10	10	15	10	10	15
300	20	15	15	15	10	15
400	20	15	20	20	20	20
500	25	20	25	20	20	25
600	20	20	30	20	20	25
700	25	20	30	25	20	20
800	30	30	25	35	30	25
± 800	180	-	-	180	-	-
850	-	-	-	-	-	-
± 850	-	-	-	-	-	-
900	-	40	30	-	35	20
± 900	-	180	-	-	180	-
1000	-	-	40	-	-	35
± 1000	-	-	180	-	-	180
Tiempo	400	415	480	390	410	445

Los tiempos de cocción oscilan entre 5h 50min de V7 y 8h 10min de V10\*. Después se apagó el horno y se enfriaron lentamente las piezas dejándolas dentro del mismo durante 24 horas.

En la fig. 6.2 se puede observar el aspecto de los ladrillos de Viznar y de Guadix una vez que fueron cocidos entre 700 y 1100 °C.



**Figura 6.2.** Ladrillos de Viznar (a la izquierda) y e Guadix cocidos entre 700 y 1100 °C.

## 6.2. Temperaturas de cocción y aditivos

Las temperaturas de cocción a las que han sido sometidos los ladrillos fueron las siguientes: 700, 800, 900, 1000 y 1100. Por debajo de 700 °C las piezas cerámicas no consiguen alcanzar un grado de resistencia adecuado y dan la impresión de no estar bien cocidas. A 1200 °C las piezas preparadas con las arcillas de Víznar y Guadix funden.

Las siglas elegidas para clasificar las muestras fueron:

**G** para los ladrillos hechos únicamente con arcilla de Guadix;

**V** para los ladrillos hechos únicamente con arcilla de Víznar;

**C** para la calcita en polvo;

**D** para la dolomita en polvo;

**S** para el cloruro sódico;

**H** para la ceniza volante;

**7** para la temperatura de cocción de 700 °C;

**8** para la temperatura de cocción de 800 °C;

**9** para la temperatura de cocción de 900 °C;

**10** para la temperatura de cocción de 1000 °C;

**11** para la temperatura de cocción de 1100 °C;

En la tabla 6.1.1 queda recogido el esquema de las muestras preparadas.

*Tabla 6.1.1. Esquema de las siglas de las muestras preparadas.*

Arcilla	Aditivo	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
VÍZNAR	Sin aditivo	V7	V8	V9	V10	V11
	Calcita	-	VC8	VC9	VC10	-
	Dolomita	-	VD8	VD9	VD10	-
	Sal	-	VS8	VS9	VS10	-
	Ceniza volante	-	VH8	VH9	VH10	-
GUADIX	Sin aditivo	G7	G8	G9	G10	G11
	Calcita	-	GC8	GC9	GC10	-
	Dolomita	-	GD8	GD9	GD10	-
	Sal	-	GS8	GS9	GS10	-
	Ceniza volante	-	GH8	GH9	GH10	-

El porcentaje en peso de aditivo añadido a la tierra arcillosa ha sido en todos los casos: 10% para la calcita, 10% para la dolomita, 0,5% para el cloruro sódico y 5% para la ceniza volante. Se eligieron estos aditivos para estudiar los cambios mineralógicos y texturales que sufren estos nuevos tipos de ladrillos en contraposición a los obtenidos con las muestras de partida y averiguar si estas transformaciones permiten conseguir piezas cerámicas de mejor calidad. En esta segunda fase se han desechado las temperaturas extremas, dado que, hoy en día, los ladrillos producidos por las industrias cerámicas se suelen preparar entre 800 y 1000 °C.

## *Capítulo 7*

### Resultados y discusión



## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Características de los materiales arcillosos

#### a) Granulometría

Se acepta generalmente que las propiedades cerámicas dependen, aparte de las condiciones de cocción, principalmente de la composición mineralógica y de la granulometría de las arcillas. La representación numérica de estas propiedades, de modo que se demuestre esta estrecha relación, no resulta tan fácil.

En base a este hecho, la granulometría de las muestras Víznar y Guadix se midió tanto con un sistema láser informatizado, como por tamizado y sedimentación.

En el primer caso, el equipo Galai CIS-1 está constituido por dos componentes: un medidor láser de las partículas y un monitor para favorecer una completa información. Los datos obtenidos vienen después proporcionados como una lista numérica y en forma de gráficos. Ese sistema permite tanto la medida de las dimensiones como de la forma de las partículas. La unidad óptica es el corazón del instrumento de medida. Por medio de ella y con el auxilio de una videocámara se puede analizar la muestra introducida.

El análisis de las partículas se basa en la teoría del “tiempo de transición” según la cual un rayo láser enviado a una velocidad constante alcanza la partícula y forma una sombra en el detector, lo que significa que la luz interceptada depende del diámetro de la partícula. Este rápido análisis ofrece datos estadísticos sobre: diámetro, superficie, volumen, longitud, espesor, tipo de partículas y concentración.

En la tabla 7.1.1 están recogidos los valores medidos para las arcillas de Víznar y Guadix.

**Tabla 7.1.1.** Análisis granulométrico (%) de las tierras arcillosas.

Tamaño (µm)	Víznar	Guadix
1,0	29,53	18,75
2,0	21,74	18,95
3,0	11,81	13,91
4,0	15,89	14,01
5,0	6,94	14,07
6,0	6,71	7,84
7,0	2,10	4,58
8,0	2,82	1,84
9,0	1,57	0,55
10,0	0,88	1,23
20,0	0,00	4,26
30,0	0,00	0,00

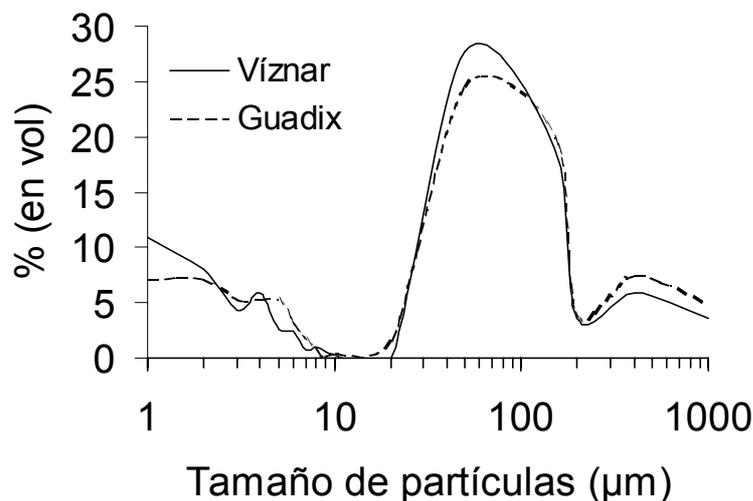
Los resultados indican que la tierra de Víznar es la que contiene la mayor concentración de partículas del tamaño de 1  $\mu\text{m}$ , mientras que Guadix posee la mayor proporción de fracción limosa y, en general, partículas de mayor tamaño.

Por tamizado y sedimentación se han obtenido los siguientes resultados (tabla 7.1.2): los materiales presentan elevados valores en la fracción comprendida entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 7.1.2.** Proporciones de las fracciones arcilla, limo y arena en las materias primas.

Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Víznar	Guadix
$\varnothing < 2$	14	11
$2 < \varnothing < 20$	24	26
$20 < \varnothing < 50$	27	25
$50 < \varnothing < 150$	19	20
$150 < \varnothing < 200$	4	4
$200 < \varnothing < 400$	6	7
$400 < \varnothing < 1000$	4	5
$\varnothing > 1000$	2	2

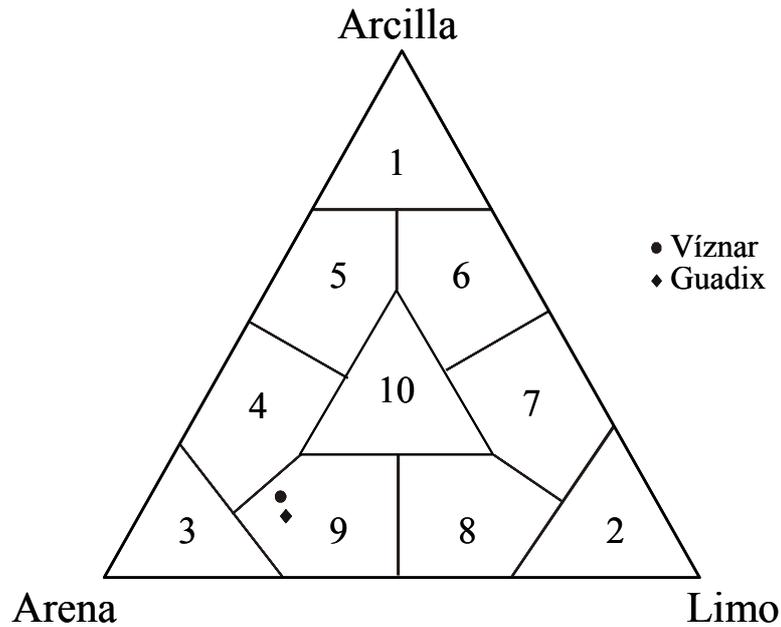
Con los datos de las tablas 7.1.1 y 7.1.2, y teniendo en cuenta que las fracciones arcilla y limo representan el 37% del total en Víznar y el 38% en Guadix, se ha construido el diagrama de la fig. 7.1.1 en el que se puede observar como, efectivamente, ambas muestras son parecidas y están caracterizadas por un elevado contenido en fracción limosa.



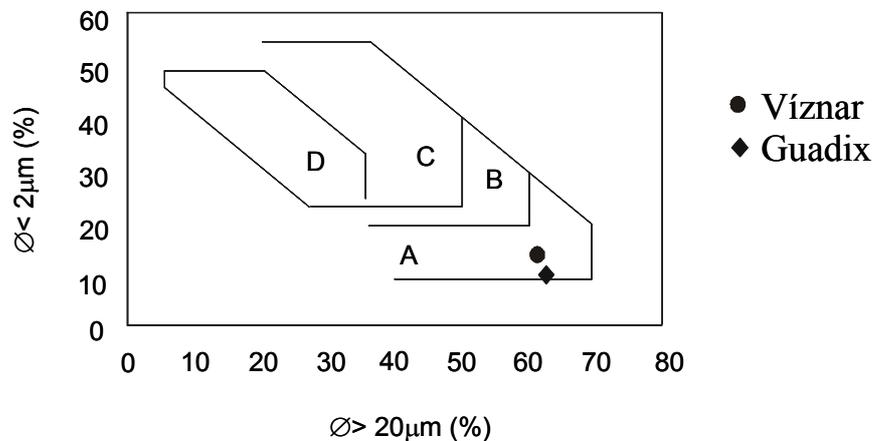
**Figura 7.1.1.** Diagrama de la granulometría de los materiales arcillosos de Guadix y Víznar. Porcentaje (en volumen) versus tamaño de partículas ( $\mu\text{m}$ ).

Los valores se han representado en el diagrama de Shepard (1954) representado en la fig. 7.1.2. En él, las clases texturales se definen por una división geométrica regular

del área del diagrama triangular. Ambas muestras se sitúan en el campo de las arenas limosas. Según Winkler (1954), para la fabricación de productos cerámicos, más que el contenido absoluto de arcilla, es importante la proporción relativa de las tres fracciones granulométricas: arcilla, limo, arena. El autor propuso un diagrama en el que los ladrillos macizos necesitan sólo 10-20% de partículas menores de 2 µm. Trasladando los valores de la tabla 7.1.2 al diagrama de Winkler de fig. 7.1.3, las dos materias primas caen en el campo de los ladrillos macizos, siendo elevada la concentración de partículas gruesas.



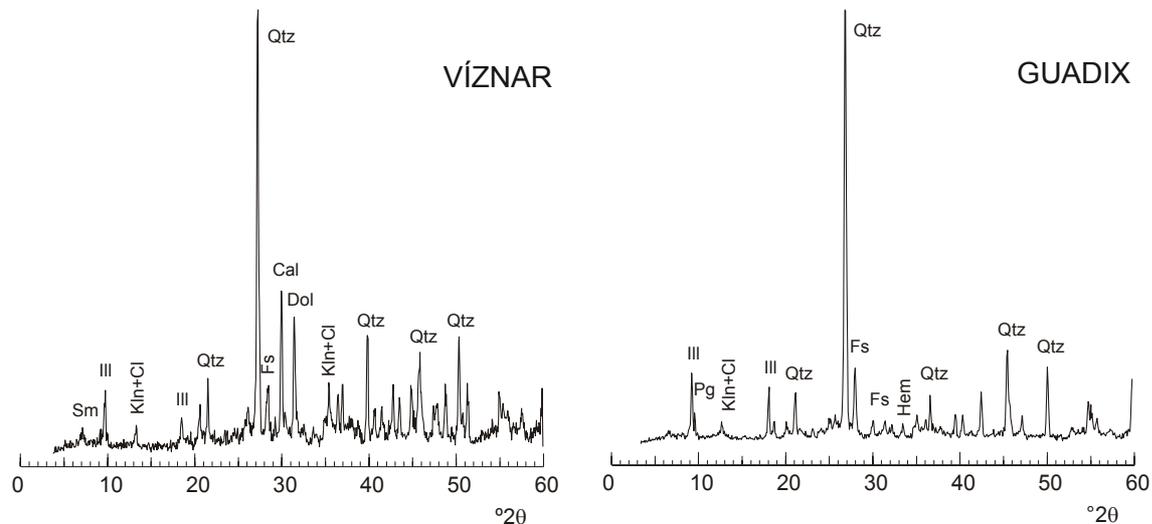
**Figura 7.1.2.** Clasificación de los sedimentos según el diagrama de Shepard. 1 = arcilla; 2 = limo; 3 = arena; 4 = arena arcillosa; 5 = arcilla arenosa; 6 = arcilla limosa; 7 = limo arcilloso; 8 = limo arenoso; 9 = arena limosa; 10 = arcilla areno-limosa.



**Figura 7.1.3.** Diagrama de Winkler para la clasificación de las arcillas cerámicas. Leyenda: A) ladrillo macizo; B) ladrillo hueco; C) tejas y placas; D) piezas de gran formato.

b) Mineralogía

En la fig. 7.1.4 se recoge el diagrama de rayos X de las dos materias primas de Víznar y Guadix y en la tabla 7.1.3 el análisis semicuantitativo de los dos difractogramas. El material de Víznar está compuesto esencialmente por cuarzo y filosilicatos y cantidades menores de calcita, dolomita y feldespatos. En el de Guadix el cuarzo constituye la fase mineral más común; filosilicatos y feldespatos son otros componentes.



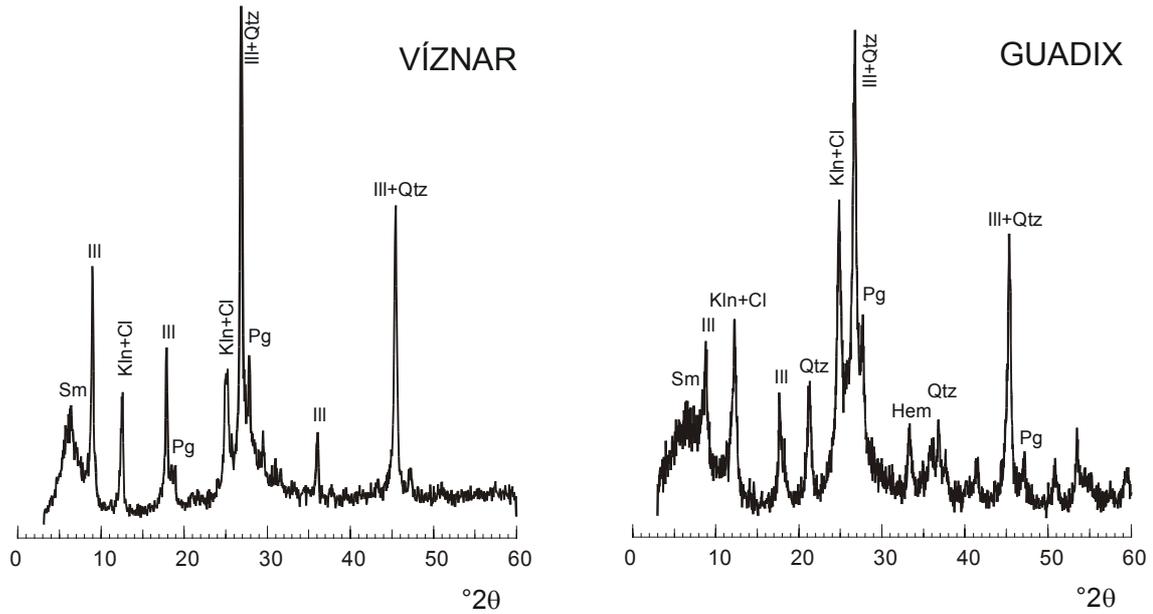
**Figura 7.1.4.** Difractogramas de la muestra total de Víznar y Guadix. Los símbolos de los minerales adoptan la nomenclatura de Kretz (1983): Qtz =cuarzo; Phy = filosilicatos; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Dol = dolomita; Hem = hematites; Sm = esmectita; Ill = illita; Kln = caolinita; Cl = clorita; Pg = paragonita.

**Tabla 7.1.3.** Resultados (en %) del análisis semicuantitativo de DRX de la muestra total de las materias primas de Víznar y Guadix. Leyenda: Qtz =cuarzo; Phy = filosilicatos; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Dol = dolomita.

Muestra total	Qtz	Phy	Fs	Cal	Dol
VÍZNAR	40	30	10	15	5
GUADIX	50	40	10	-	-

En función de la granulometría se ha observado que la mayoría de los carbonatos de Víznar se concentran en la fracción > 1 mm, mientras que los filosilicatos de Guadix son generalmente de menor tamaño respecto a los de Víznar.

La fig. 7.1.5 muestra los difractogramas de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  insoluble en ácido acético, de las muestras de Víznar y Guadix. Nótese como todavía está presente el cuarzo en la fracción arcilla de ambas muestras. En la tabla 7.1.4 se recogen los resultados del análisis semicuantitativo.



**Figura 7.1.5.** Difractogramas de la fracción arcilla de las muestras de Víznar y Guadix. Leyenda (Krez, 1983): Sm = esmectita, Ill = illita; Kln = caolinita; Cl = clorita; Pg = paragonita; Qtz = cuarzo; Hem = hematites.

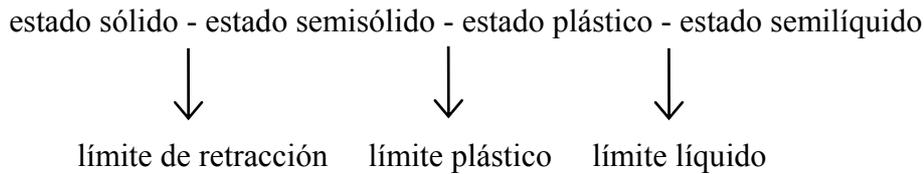
**Tabla 7.1.4.** Resultados (en %) del análisis semicuantitativo de DRX de la fracción arcilla de los dos materiales cerámicos. Leyenda: Sm = esmectita; Ill = illita; Kln = caolinita; Cl = clorita; Pg = paragonita.

<2µm	Sm	Ill	Kln + Cl	Pg
VÍZNAR	15	60	15	10
GUADIX	15	50	20	15

El material de Víznar < 2 µm está compuesto esencialmente por illita y cantidades menores de caolinita, clorita, esmectita y paragonita. En las muestras de Guadix no se observan sustanciales diferencias, sólo una concentración ligeramente más baja en illita y más alta en caolinita y clorita. Se ha comprobado la presencia en ambas muestras de clorita por calentamiento a 550 °C de los agregados orientados durante 90 minutos, dado que, en principio, este mineral podía estar enmascarado por los picos  $d_{(001)}$  de la esmectita (~ 14 Å) y de la caolinita (~ 7 Å).

### c) Límites de Atterberg

Un suelo que posea algo de cohesión, según su naturaleza y la cantidad de agua que tenga, puede presentar propiedades que lo incluyan alternativamente en el estado sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso. Los límites de Atterberg marcan una separación arbitraria, pero suficiente en la práctica, entre estos cuatro estados:



El límite entre los estados sólidos y semisólidos es el límite de retracción; el límite entre los estados semisólido y plástico es el límite plástico y el límite entre los estados plástico y semilíquido es el límite líquido.

Los resultados se representan en la tabla 7.1.5. La tierra de Guadix está caracterizada por valores más altos con respecto a Víznar, lo que denota una mayor plasticidad en el amasado durante la preparación de muestras con este tipo de material arcilloso. La presencia de iones de Ca y Mg (provenientes de los carbonatos) en las muestras de Víznar podría explicar su menor plasticidad, ya que tales iones actúan como coagulantes de las arcillas.

**Tabla 7.1.5.** Límite líquido ( $L_L$ ), límite plástico ( $L_P$ ), límite de retracción ( $L_R$ ) e índice de plasticidad ( $I_P$ ) de las dos “tierras”.

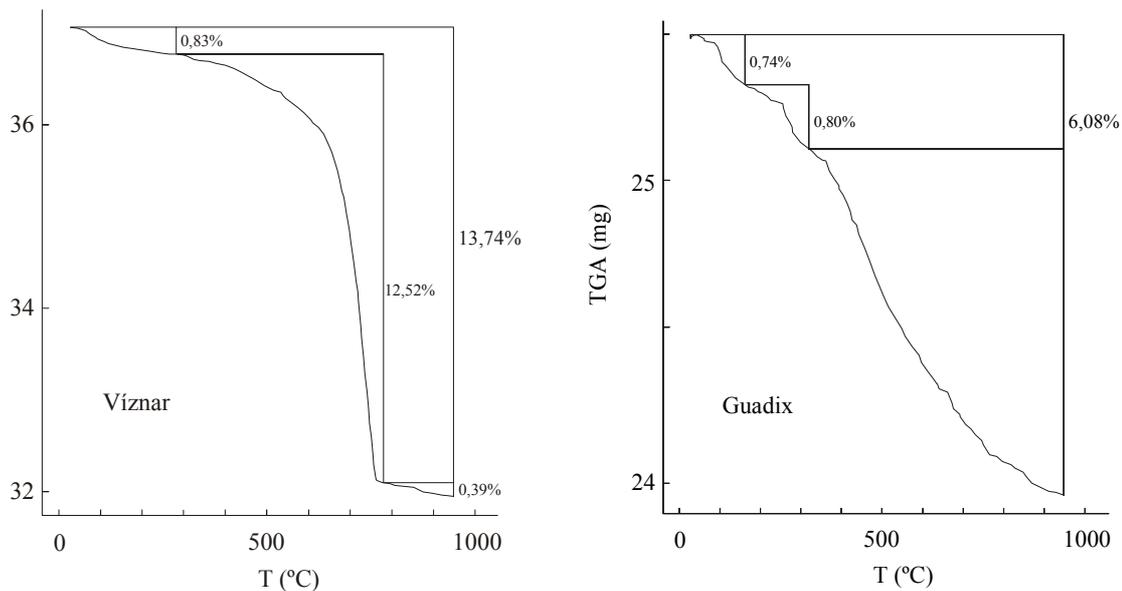
	Víznar	Guadix
$L_L$	30,02	34,24
$L_P$	26,97	31,36
$L_R$	26,82	31,26
$I_P$	3,05	2,88

#### d) Análisis termogravimétrico (TG)

El aumento de la temperatura en un material puede provocar transformaciones físicas y químicas acompañadas por absorción o cesión de energía y en la mayoría de los casos, por una disminución (pérdida de agua de humedad, de agua estructural) o aumento (oxidación) del peso (Rodríguez Gallego, 1996). Un tipo muy común de transformaciones son las reacciones de descomposición de las sustancias orgánicas o la pérdida de anhídrido carbónico por parte de los carbonatos. Otras transformaciones son más bien de tipo físico como el cambio de estado de agregación (fusión) y las modificaciones de las estructuras cristalinas. Las transformaciones se verifican a temperaturas constantes y características para cada sustancia.

Se ha medido la variación (en %) del peso de los materiales arcillosos de Guadix y Víznar después de ser sometidos a calentamiento. Los resultados de termogravimetría (fig. 7.1.6) evidencian una continua pérdida de peso con una ligera variación de la pendiente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 750 °C para las muestras de Guadix y mucho más acentuada, alrededor de los 700 °C, en el caso de Víznar. En ambos casos, esa pérdida de peso se reduce de manera significativa por encima de los 750 °C hasta la temperatura máxima de calentamiento (950 °C).

Más en detalle, a los 100 °C se pierde CO<sub>2</sub> debido a la presencia de materia orgánica, y sólo en Víznar, alrededor de los 700 °C, escapa el CO<sub>2</sub> por la descomposición de los carbonatos (sobretudo de dolomita). Esta pérdida alcanza su ápice a 740 °C, cuando se incorpora la calcita a la descomposición y termina alrededor de los 770 °C. Al finalizar el ensayo, Guadix pierde un 6-7% en peso y se debe casi exclusivamente al H<sub>2</sub>O de los filosilicatos, mientras en Víznar la pérdida es mayor (alrededor del 14%); parte se debe a la pérdida de H<sub>2</sub>O y otra parte al CO<sub>2</sub> de los carbonatos. El porcentaje de carbonatos en la muestra calculado para la materia prima de Víznar mediante esta técnica, resulta ser más bajo de lo obtenido por DRX (tabla 7.1.3).



**Figura 7.1.6.** Análisis termogravimétricos de las muestras de Víznar y de Guadix. En abscisas está representada la temperatura (en °C) y en ordenadas la pérdida de peso (en mg).

En ambas muestras, a la temperatura máxima que alcanza el equipo no se ha producido todavía la total deshidratación de las muestras (las pendientes no llegan a ser asintóticas), lo que quiere decir que quedan aún algunos OH<sup>-</sup> en los filosilicatos. Por lo tanto, estos minerales no se han deshidroxilado totalmente a 950 °C, como ha sido demostrado también por otros autores (Eberhart, 1961; Guggenheim et al., 1987; Barlow y Manning, 1999). Se debe destacar que los filosilicatos presentes en las muestras no están constituidos exclusivamente por moscovita sino también por significativas concentraciones de illita, esmectita, caolinita y clorita que pueden haber dado lugar a un aumento de la pérdida de agua a temperaturas menores de 550 °C como se observa en la fig. 7.1.6.

Se supone que ningún mineral del grupo de las arcillas puede contribuir a la pérdida de peso a temperaturas mayores de 600 °C dado que la deshidroxilación de estos

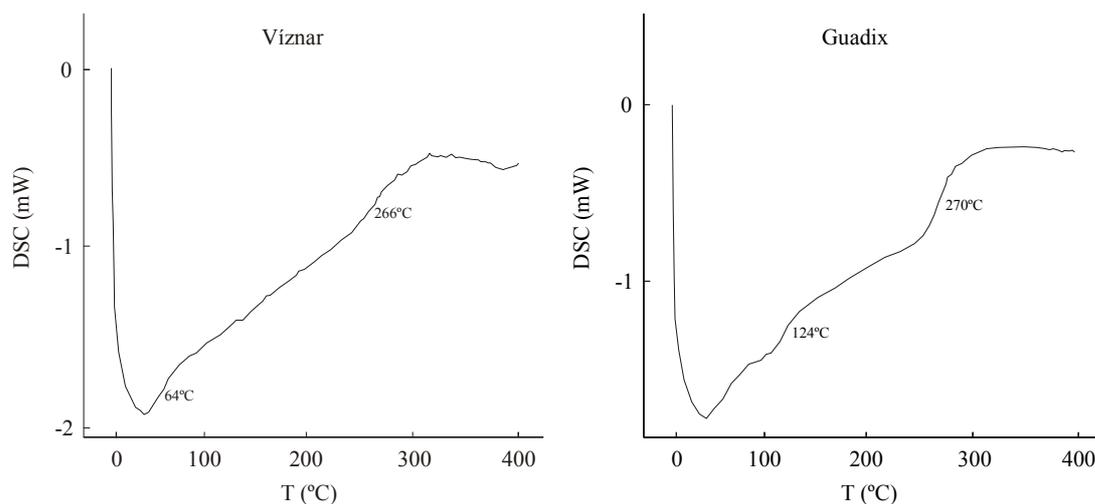
minerales se completa a temperaturas inferiores que la moscovita (en el intervalo 500 – 600 °C, según Brindley y Nakahira, 1959 y Deer et al., 1966).

#### e) Análisis por Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con esta técnica se ha medido la energía necesaria para mantener a cero la diferencia de temperatura entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (material de referencia) y los materiales arcillosos de Guadix y Víznar, sometidos a calentamiento progresivo (5 °C/60 s) hasta los 400 °C.

En los diagramas de la fig. 7.1.7 se representa, en ordenadas, el flujo de calor (en mW) aportado a las muestras y, en abscisas, la temperatura de calentamiento (en °C).

Las dos gráficas son muy similares y, más en Guadix que en Víznar, se aprecian unas ligeras variaciones de la pendiente alrededor de los 120 y 270 °C que corresponden, respectivamente, a la pérdida de agua de hidratación y destrucción de fases hidratadas de hierro en estado amorfo (geles), así como a la combustión de materia orgánica y por lo tanto no reconocibles a través de otras técnicas como la difracción de rayos X.



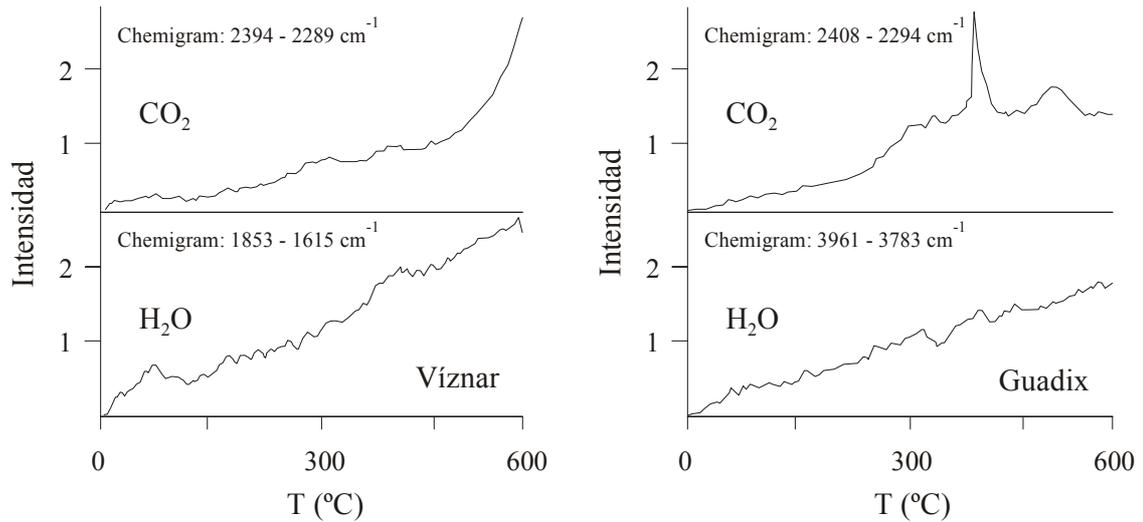
**Figura 7.1.7.** Diagramas de calorimetría diferencial de barrido sobre los materiales arcillosos de Víznar y Guadix. Energía (en mW) versus temperatura (en °C).

#### f) Espectrometría infrarroja (IRFT)

Las radiaciones en el campo del infrarrojo pueden ser absorbidas selectivamente cuando atraviesan una sustancia. Los espectros de absorción son característicos de los movimientos de vibración y de rotación de las moléculas (Matteini y Moles, 1990).

Las medidas de los gases desprendidos (durante el calentamiento) por las dos arcillas de Guadix y Víznar se han hecho en la zona del infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Cada medida (una cada minuto) consta de una media de treinta espectros.

Los únicos gases detectados por esta técnica (fig. 7.1.8) han sido el anhídrido carbónico y el vapor de agua, descartándose por tanto la presencia de sulfatos. Mientras la pérdida de H<sub>2</sub>O es constante para ambas muestras, el CO<sub>2</sub> presenta un pico a 400 °C para el material arcilloso de Guadix y un fuerte incremento a 600 °C para el de Víznar. Esto indica que, en el primer caso el CO<sub>2</sub> proviene exclusivamente de la destrucción de materia orgánica, mientras que en el segundo caso se detecta el comienzo de pérdida de CO<sub>2</sub> por decarbonatación de la dolomita (y calcita a mayor temperatura).



**Figura 7.1.8.** Diagramas de espectrometría infrarroja de la muestras de Víznar y de Guadix. Intensidad versus temperatura (°C).

## 7.2. Pérdida de peso y contracción lineal de los ladrillos

La pérdida de peso de las muestras cerámicas preparadas con los materiales arcillosos de Véznar y de Guadix está expresada en la tabla 7.2.1. En ella se puede apreciar cómo el peso generalmente disminuye al aumentar la temperatura. Por otra parte, destaca claramente el comportamiento distinto entre las dos series de ladrillos; mientras en el caso de Guadix hay oscilaciones muy pequeñas (máximo 1,5% de pérdida de peso entre los datos extremos), no alcanzando el 8% respecto al peso de partida para ninguna temperatura de cocción, la arcilla de Véznar se caracteriza siempre por una elevada pérdida de peso (como mínimo un 9,11%, llegando al 17% en numerosos casos) y por unas diferencias muy acusadas entre distintas temperaturas (pueden llegar casi a doblarse las pérdidas de peso, V3 y V4, entre los valores mínimos y máximos de temperatura).

**Tabla 7.2.1.** Pérdida de peso (en %) por calentamiento a distintas temperaturas de los ladrillos de Véznar (V) y Guadix (G).

Muestra	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
V1	10,85	20,27	16,78	17,30	17,40
V2	10,75	16,67	16,81	17,36	17,40
V3	9,11	11,54	16,73	17,28	17,47
V4	9,46	16,40	17,66	17,60	17,79
V5	15,78	17,75	17,13	17,30	17,68
Valor medio	11,19	16,53	17,02	17,37	17,55
G1	6,48	6,90	7,50	6,91	7,61
G2	6,45	6,90	7,25	6,88	7,98
G3	6,18	6,71	7,04	6,88	7,84
G4	7,17	8,43	7,50	7,60	7,66
Valor medio	6,57	7,24	7,32	7,07	7,77

Sustancialmente, las diferencias en los pesos que manifiestan los dos tipos de ladrillos (que es del orden del 10% entre 900 y 1100 °C) se podrían explicar en función de la diferente mineralogía (tabla 7.1.3). La pérdida de peso en Guadix se debe principalmente a la deshidroxilación de los filosilicatos, mientras en Véznar a este hecho se debe sumar el escape de CO<sub>2</sub> de los carbonatos entre 700 y 800 °C, como ya se ha explicado anteriormente en el apartado 7.1.

Durante la cochura se registran cambios considerables en el volumen de la arcilla. Estos cambios consisten en expansiones o contracciones rápidas e irregulares. En general una pieza de arcilla cocida es más pequeña que una cruda; sin embargo, pueden existir excepciones en los casos en los que se desprenden gases y quedan retenidos en la arcilla. Estos fenómenos es necesario conocerlos porque producen tensiones que pueden llegar a romper los ladrillos.

Kiefer (1956) y Burst (1991) han investigado la aplicación de los minerales arcillosos en la industria cerámica y las propiedades de expansión y contracción de diferentes minerales de arcilla. Junto a estos, se deben considerar también los efectos de la

materia no arcillosa. Por ejemplo, la sílice, que se podría considerar como un desgrasante ideal porque permanece inerte durante la cocción, en realidad a 573 °C sufre una transición de fase acompañada por cambio de volumen. Durante el enfriamiento de las piezas se verifica una reducción sensible de las mismas, tanto mayor cuanto más alto sea el contenido de cuarzo. Un enfriamiento rápido de las piezas ricas en cuarzo produce tensiones internas que generan fisuras que restan resistencia al producto final. Este problema se soluciona proporcionando un enfriamiento lento a las piezas cuando la temperatura está comprendida entre 650 y 500 °C (Facincani, 1993), o bien reduciendo el contenido en sílice en la pasta cerámica (Fernández Abajo, 1999).

Chavez y Johns (1995) concluyen que parte de la contracción se debe a la pérdida de agua en los estadios iniciales de la cocción, pero también a la cristalización de nuevas fases minerales como por ejemplo la mullita. Otras fases como la ilita pueden causar el desarrollo de vidrio y reducir la porosidad de los productos cerámicos.

Fabrizi (1998) determinó que la cantidad de agua y la contracción lineal están conectadas al contenido de minerales arcillosos: cuanto más alto es su contenido, mayor es el volumen de agua y más pronunciada la contracción. Los minerales arcillosos junto a la distribución granulométrica influyen más en la contracción que el contenido en carbonatos de las muestras.

La contracción en la cochura de una arcilla cruda puede reducirse sin cambiar su composición mezclándola con chamota obtenida calcinando la misma arcilla hasta que haya tenido lugar la mayor parte de la contracción. Esta mezcla no se contrae en su segunda cochura.

La contracción puede también aumentarse sin alterar la composición añadiendo a la arcilla cruda un material que se queme completamente, por ejemplo, ciertos polvos de carbón.

La velocidad de variación de volumen de las pastas cerámicas varía con la etapa del proceso de cocción. Al contrario de la contracción de secado, que tiene lugar esencialmente durante las etapas iniciales del proceso de desecación en las que se produce la principal pérdida de peso, la contracción de cocción no transcurre paralelamente a la pérdida de peso y se registra principalmente hacia el final del proceso. Durante la expansión o contracción rápida de las piezas es cuando se producen tensiones que pueden llegar a romperlas.

Para establecer la contracción lineal de las muestras se han utilizado probetas alargadas y de dimensiones uniformes (2 × 1 × 10 cm) con intención de suprimir al

máximo la influencia de la variación del espesor en las medidas. Los valores citados en la tabla 7.2.2 (valores medios de tres probetas) muestran cómo, en ambos casos, se pasa de una dilatación a una contracción, en el intervalo de temperaturas entre 900 y 1000 °C. En relación a este parámetro los valores más extremos se producen en las probetas de Guadix: la dilatación lineal es del 1,17% para la temperatura de 700 °C, mientras que la contracción llega a ser más del 7% a 1100 °C.

**Tabla 7.2.2.** Variación lineal (%) de las muestras a distintas temperaturas de cocción respecto a las dimensiones de la muestra sin cocer (- = expansión; + = contracción).

Muestra	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Víznar	- 0,57	- 0,15	- 0,24	+ 0,05	+ 1,30
Guadix	- 1,17	- 0,83	- 0,15	+ 2,82	+ 7,21

El diferente comportamiento entre los dos tipos de ladrillos se podría explicar en base a la diferente mineralogía en las muestras de partida. La contracción de cochura no transcurre paralelamente a la pérdida de peso y se registra principalmente a elevadas temperaturas. Además, de acuerdo con lo indicado por Singer y Singer (1963), se observa cómo la contracción es más fuerte cuando aumenta la cantidad de filosilicatos. La misma autora ha encontrado en arcillas utilizadas para materiales de construcción una pequeña expansión, debido al escape de gases, aproximadamente hasta los 750 °C, y una contracción rápida, por encima de los 875 °C, en cuanto empieza la vitrificación. De todas maneras, estos valores son muy variables en función de la composición mineralógica del material de partida (Singer y Singer, 1963).

### **7.3. Petrografía de los ladrillos**

La reacción irreversible de endurecimiento que tiene lugar cuando una tierra arcillosa se calienta fuertemente es una de las características fundamentales que han permitido el desarrollo de la industria cerámica desde la antigüedad. Esto ocurre debido a una serie de reacciones que dependen entre otros factores de la composición mineralógica y química de la arcilla.

En trabajos anteriores se han investigado los cambios morfológicos que se desarrollan durante la cocción de productos cerámicos (Tite y Maniatis, 1975a; Freestone y Middleton, 1987), así como los efectos a nivel mineralógico y estructural que produce la presencia de carbonatos como desgrasante (Rye, 1976; Maggetti, 1982; Jornet, 1983; Sánchez et al., 1998). Por lo que concierne a la mineralogía, aunque se han estudiado con diferentes técnicas analíticas las reacciones que se producen durante la cocción (Duminuco et al., 1996b y 1998; Riccardi et al., 1999), todavía no está perfectamente explicado el proceso. Si bien algunas reacciones que dan lugar a determinadas fases minerales aisladas a altas temperaturas ( $T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ya se conocen (Peters e Iberg, 1978), la interacción entre distintas fases que coexisten, desaparecen, o se forman a la vez no están claramente establecidas. En este sentido poco se sabe sobre las transformaciones que ocurren en las superficies de contacto entre silicatos y carbonatos o la desaparición de filosilicatos, así como los mecanismos de transformación de fases minerales o de formación a altas temperaturas. En particular, no está bien comprendido el mecanismo de transporte de los reactivos (difusión o transporte de masa / flujo viscoso) y los procesos interesados en las transformaciones minerales de alta temperatura (reacciones de estado sólido versus cristalización a partir de un fundido). Estas claves son importantes no sólo para tener conocimientos más detallados sobre las cerámicas, sino por la similitud que tienen estos procesos con las reacciones que se verifican durante el metamorfismo de contacto, como en las aureolas de contacto o en los xenolitos, donde el calentamiento es muy rápido (Brearley, 1986; Brearley y Rubie, 1990; Preston et al., 1999).

En este apartado se abordan distintos aspectos de las modificaciones mineralógicas y texturales que se desarrollan en los ladrillos cocidos entre temperaturas de 700 y 1100 °C, evidenciando cómo las diferencias mineralógicas entre los dos tipos de materias primas arcillosas utilizadas, una con carbonatos y la otra sin carbonatos, influyen en la evolución textural y en la formación de una amplia gama de fases mineralógicas, así como en el grado de vitrificación de los ladrillos. Estos procesos se verifican a alta temperatura y baja presión, y están influenciados por la composición mineralógica del material de partida, por la granulometría, por la temperatura de cocción y por las condiciones de la atmósfera del horno (Maggetti, 1982).

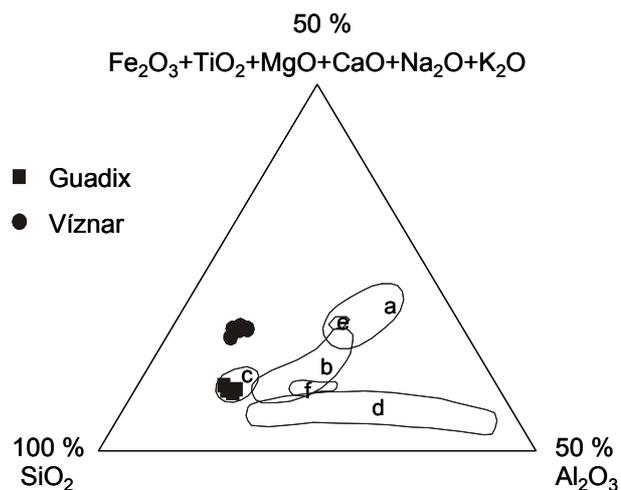
Los cambios que ocurren durante la cocción han sido analizados mediante fluorescencia de rayos X, microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica. Un apartado independiente lo constituye el análisis por microscopía electrónica de transmisión de los cristales de moscovita y su transformación en mullita.

#### a) Análisis mediante FRX

La tabla 7.3.1 muestra los resultados de los análisis de FRX de las muestras crudas y cocidas. Como era de esperar, la cocción no afecta a la concentración de los elementos mayoritarios. El único cambio significativo es la pérdida por calcinación. Se pone de manifiesto que las muestras de Guadix pierden la mayor parte del agua entre 700 y 800 °C, mientras que las muestras de Víznar muestran una pérdida gradual de agua y CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura.

**Tabla 7.3.1.** Análisis químicos (en %) de las muestras de Víznar y Guadix.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.C.
V	48,73	14,90	5,64	0,08	3,30	9,92	0,74	2,63	0,79	0,14	12,99
V7	51,70	15,27	5,82	0,08	3,54	10,69	0,78	2,67	0,77	0,14	8,24
V8	55,05	16,20	6,09	0,09	3,68	11,48	0,68	2,86	0,79	0,15	3,10
V9	55,83	16,20	6,08	0,08	3,69	11,45	0,84	2,86	0,85	0,15	1,18
V10	56,44	16,14	6,09	0,08	3,73	11,30	0,66	2,89	0,82	0,14	1,25
V11	56,18	16,20	6,16	0,08	3,71	11,63	0,98	2,91	0,86	0,14	0,28
G	61,95	19,76	7,37	0,10	0,77	0,57	0,90	2,85	1,05	0,17	5,15
G7	65,20	20,25	7,63	0,09	0,79	0,57	0,82	2,95	1,07	0,16	1,24
G8	64,97	20,83	7,68	0,10	0,70	0,47	0,91	3,00	1,07	0,19	0,81
G9	65,80	20,27	7,61	0,09	0,82	0,74	0,92	2,95	1,10	0,16	0,33
G10	65,36	19,87	7,65	0,10	0,85	0,73	1,57	2,97	1,07	0,17	0,42
G11	66,14	20,13	7,51	0,10	0,81	0,69	0,85	2,95	1,07	0,16	0,23



**Figura 7.3.1.** Áreas composicionales de materiales cerámicos propuesto por Fabbri y Fiori (1985). Leyenda: a) arcillas ílítico-cloríticas; b) rocas feldespáticas; c) arenas cuarzo-feldespáticas; d) arcillas ílítico-caoliníticas; e) lozas rojas; f) lozas blancas.

Esto se confirma con los análisis termogravimétricos (apartado 7.1). Nótese como el contenido en Fe tot de los dos grupos de ladrillos es muy parecido y, sin embargo, el contenido en hematites es sensiblemente diferente, como se demostrará por DRX.

De acuerdo con la clasificación propuesta por Fabbri y Fiori (1985) para los materiales arcillosos utilizados en la industria cerámica italiana (fig. 7.3.8), el material de Guadix cae en el campo de las arenas cuarzoso-feldespáticas, mientras que las de Víznar, por su menor contenido en sílice y mayor cantidad de calcio se alejan de esta área y no se ven identificadas con ninguno de los campos establecidos.

b) Microscopía óptica

En la tabla 7.3.2 están recopiladas todas las características mineralógicas y texturales de los distintos ladrillos.

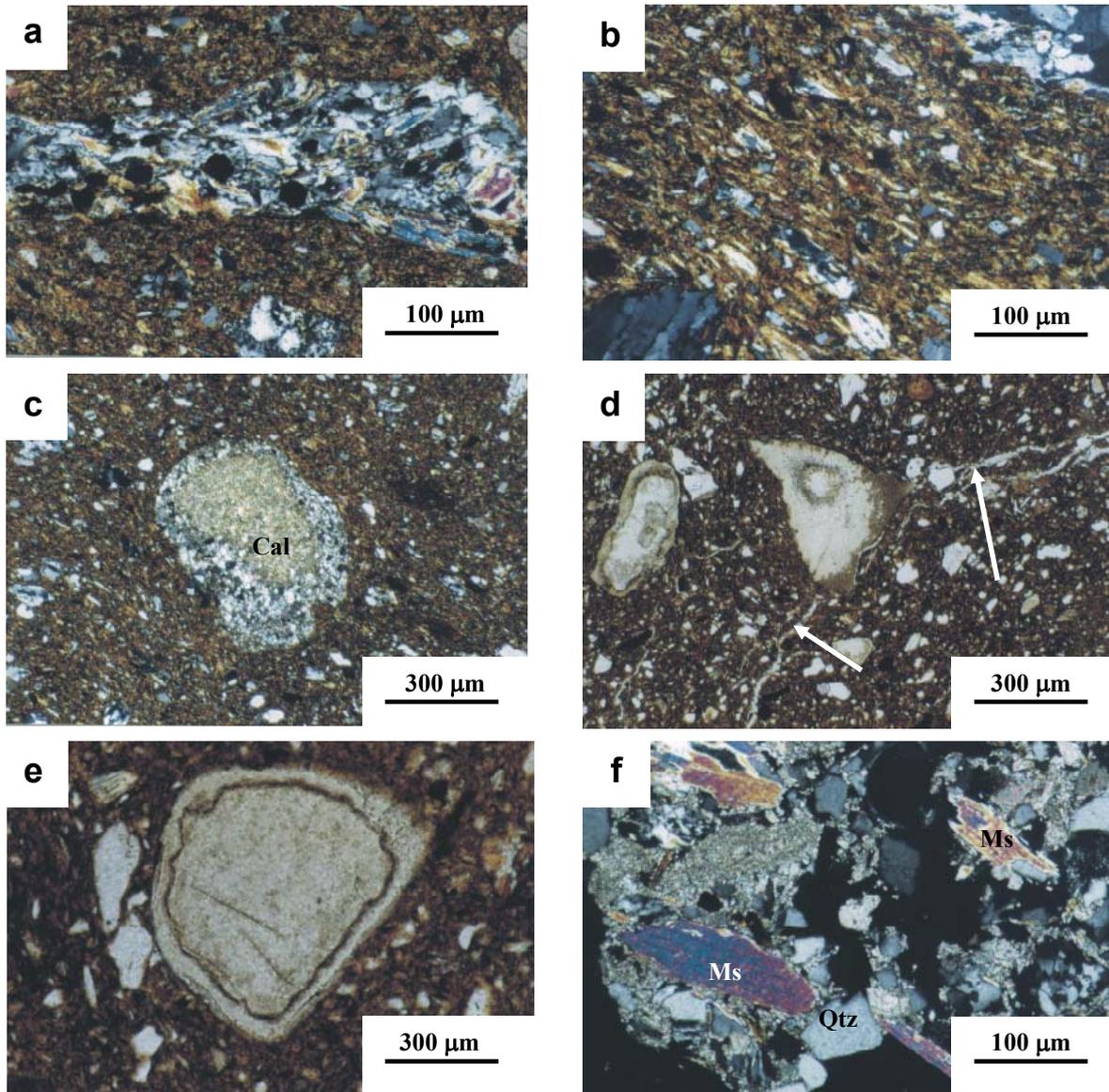
*Tabla 7.3.2. Características mineralógicas y texturales de los distintos ladrillos.*

Tipo	Muestra	T (°C)	Mineralogía	Textura
Víznar	V7	700	Desgrasante: esquistos con granate + chamota + Cuarzo + Plagioclasa. Calcita: micrita y esparita. Filosilicatos.	Color: naranja. Poros (elongados) y filossilicatos orientados paralelamente.
	V8	800	Cuarzo + Filosilicatos + <b>Portlandita</b> + fragmentos metamórficos + chamota.	Color: naranja. Matriz más oscura y menos birrefringente. <b>Fisuras.</b>
	V9	900	Cuarzo + Filosilicatos + Portlandita + fragmentos metamórficos + chamota.	Color: naranja. Matriz más oscura y menos birrefringente. Fisuras.
	V10	1000	Cuarzo + Portlandita + fragmentos metamórficos + chamota.	Color: naranja. Fisuras. <b>Vitrificación.</b>
	V11	1100	Cuarzo + fragmentos metamórficos.	Color: naranja-gris. Fisuras. <b>Poros más esféricos.</b> ↑ Vitrificación.
Guadix	G7	700	Desgrasante: óxidos de Fe; Cuarzo. Filosilicatos ± Zircones	Color: naranja-rojo. Poros (todos alargados) y filossilicatos orientados paralelamente.
	G8	800	Óxidos de Fe + Cuarzo + Filosilicatos ± Zircones	Color: naranja-rojo. Matriz más oscura y menos birrefringente.
	G9	900	Óxidos de Fe + Cuarzo + Filosilicatos ± Zircones	Color: naranja-rojo. Matriz más oscura y menos birrefringente.
	G10	1000	Óxidos de Fe + Cuarzo	Color: rojo. Matriz más oscura y menos birrefringente. <b>Poros más esféricos.</b> ↑ Vitrificación.
	G11	1100	Óxidos de Fe + Cuarzo	Color: rojo. Poros más esféricos. ↑↑ Vitrificación.

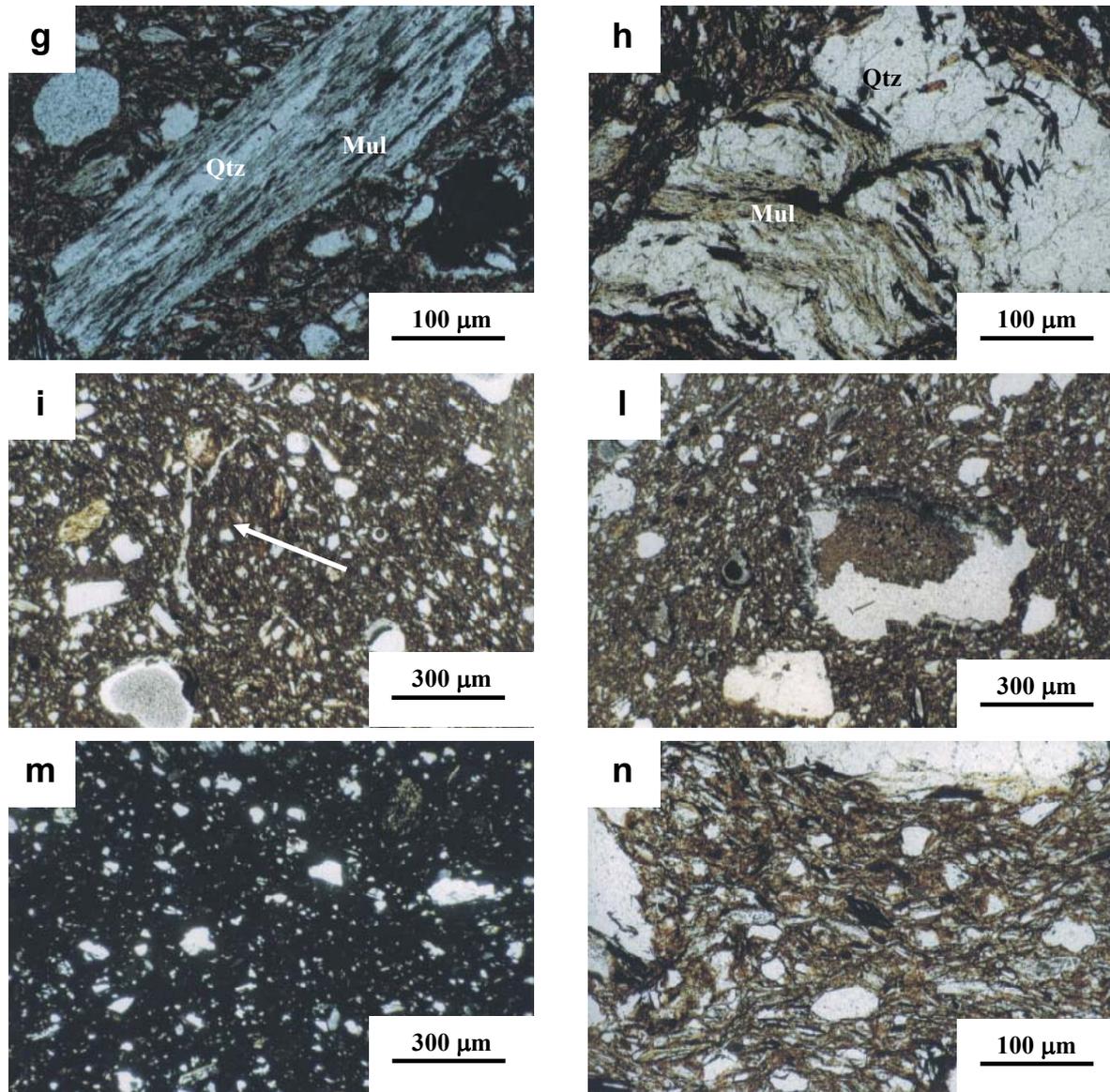
Las muestras cocidas a 700 °C no muestran transformaciones significativas, como pone en evidencia su análisis mineralógico. El desgrasante está constituido por fragmentos de esquistos de tamaño alrededor de 1,5 mm y, sólo en Víznar se encuentran, además, fragmentos de carbonatos y chamota (fragmentos de ladrillo cocido). Se reconocen fragmentos angulosos de gneises con granate (fig. 7.3.2a), con textura típicamente granolepidoblástica, donde pequeñas bandas de filosilicatos se alternan a otras más grandes de cuarzo. El cuarzo puede encontrarse también aislado con textura en mosaico y extinción ondulante. Finalmente, son visibles unos cristales de plagioclasa maclados, identificados como albita. Los filosilicatos, en las piezas de Víznar, están ligeramente orientados debido a la compresión durante el amasado; en Guadix son de menor tamaño y parecen estar distribuidos más uniformemente en la masa (fig. 7.3.2b). A dicha temperatura no son visibles cambios texturales en los carbonatos. Entre estos últimos se reconocen tanto la micrita como la esparita, que varía de subangulosa hasta redondeada y cuyo tamaño no supera los dos milímetros. Un análisis únicamente del desgrasante no sometido a cocción confirma la presencia de micrita junto a esparita dentro de los mismos fragmentos de rocas (fig. 7.3.2c), lo que se interpreta como recristalización de micrita durante la diagénesis (Friedman y Sanders, 1978). Esto indica, también, que a 700 °C no se verifican cambios morfológicos en la calcita. La chamota, identificable por su color más oscuro que el de la masa que la rodea, fue analizada antes de poner las probetas en el horno y se determinó que había sido cocida a baja temperatura por la presencia entre otros componentes de calcita y moscovita.

A 800 °C la descomposición de los carbonatos es prácticamente completa, y se observa cómo algunas fisuras los rodean (fig. 7.3.2d); esto se debe a la transformación del óxido de calcio en hidróxido de calcio (portlandita). Es también visible una corona más oscura que rodea estos granos (fig. 7.3.2e). En ambos tipos de ladrillos, la matriz se vuelve oscura y menos birrefringente conforme aumenta la temperatura. Los cristales de moscovita, que a 700 °C todavía presentan la morfología típica de una mica inalterada (fig. 7.3.2f), empiezan a transformarse en mullita a 800 °C; a mayores temperaturas, se desarrollan algunas burbujas de fundido en el interior de estos cristales (figs. 7.3.2g y 7.3.2h) y se vuelven oscuros ya a 900 °C. El remplazamiento de moscovita por mullita es completo a 1000 °C preservándose aún la morfología de la moscovita. En efecto, mediante el estudio de la orientación de los ejes ópticos, se observa que los planos (001) de la mullita son perpendiculares a los (001) de la moscovita. A 1000-1100 °C la matriz está totalmente vitrificada y oscura y casi no se distingue la chamota de la masa que le rodea (fig. 7.3.2i). A estas temperaturas no existen filosilicatos en la matriz, excepto algunos pseudomorfo de estos cristales y, donde había calcita, ahora el sitio está vacío si se excluyen algunos fragmentos grisáceos en los bordes de estos poros (fig. 7.3.2l). Las fisuras que se habían observado en las muestras de Víznar cocidas a temperaturas menores de 900 °C, desaparecen a 1100 °C por la extensiva vitrificación de los ladrillos

(fig. 7.3.2m). Los poros aumentan en número y ya no tienen forma angulosa sino esférica. De todos modos, la orientación de los granos de desgrasante permanece paralela a las caras de mayor superficie del ladrillo, superficie según la cual se había producido el aplastamiento al depositar la mezcla arcillosa en el molde (fig. 7.3.2n).



**Figura 7.3.2.** (a) Fragmento de gneis con granate en la muestra V7 (10×; dos polarizadores); (b) orientación de los filosilicatos según el aplastamiento de la masa en la muestra G8 (10 ×; dos polarizadores); (c) grano de calcita micrítica en el centro y esparítica en los bordes en V7 (3,2×; dos polarizadores); (d) grano de calcita cocido a 800 °C. Desde este cristal parten fisuras que penetran en la matriz del ladrillo (3,2×; un polarizador); (e) grano de CaO con borde de reacción en V8 (10×; dos polarizadores); (f) cristales de moscovita (Ms) en una muestra cocida a una temperatura de 700 °C (10×; dos polarizadores).



**Figura 7.3.2.** (g) Esquisto con cristales de mullita, en muestra de Guadix cocida a 1000 °C (10×; un polarizador); (h) los filosilicatos del gneis en G10 están totalmente transformados en mullita (10×; un polarizador); (i) ladrillo de Viznar cocido a 1100 °C: el grano de chamota casi no se aprecia (3,2×; un polarizador); (l) a 1100 °C, el área que antes estaba ocupada por un grano de calcita ahora está vacía, si se exceptúa un borde ennegrecido (3,2×; un polarizador); (m) total vitrificación de la masa del ladrillo V11 (3,2×; dos polarizadores); (n) orientación de la masa del ladrillo G11 (10×; un polarizador).

c) Análisis mediante XRD

En las figs. 7.3.3 y 7.3.4 están representados los difractogramas de las muestras antes y después de la cocción a diferentes temperaturas.

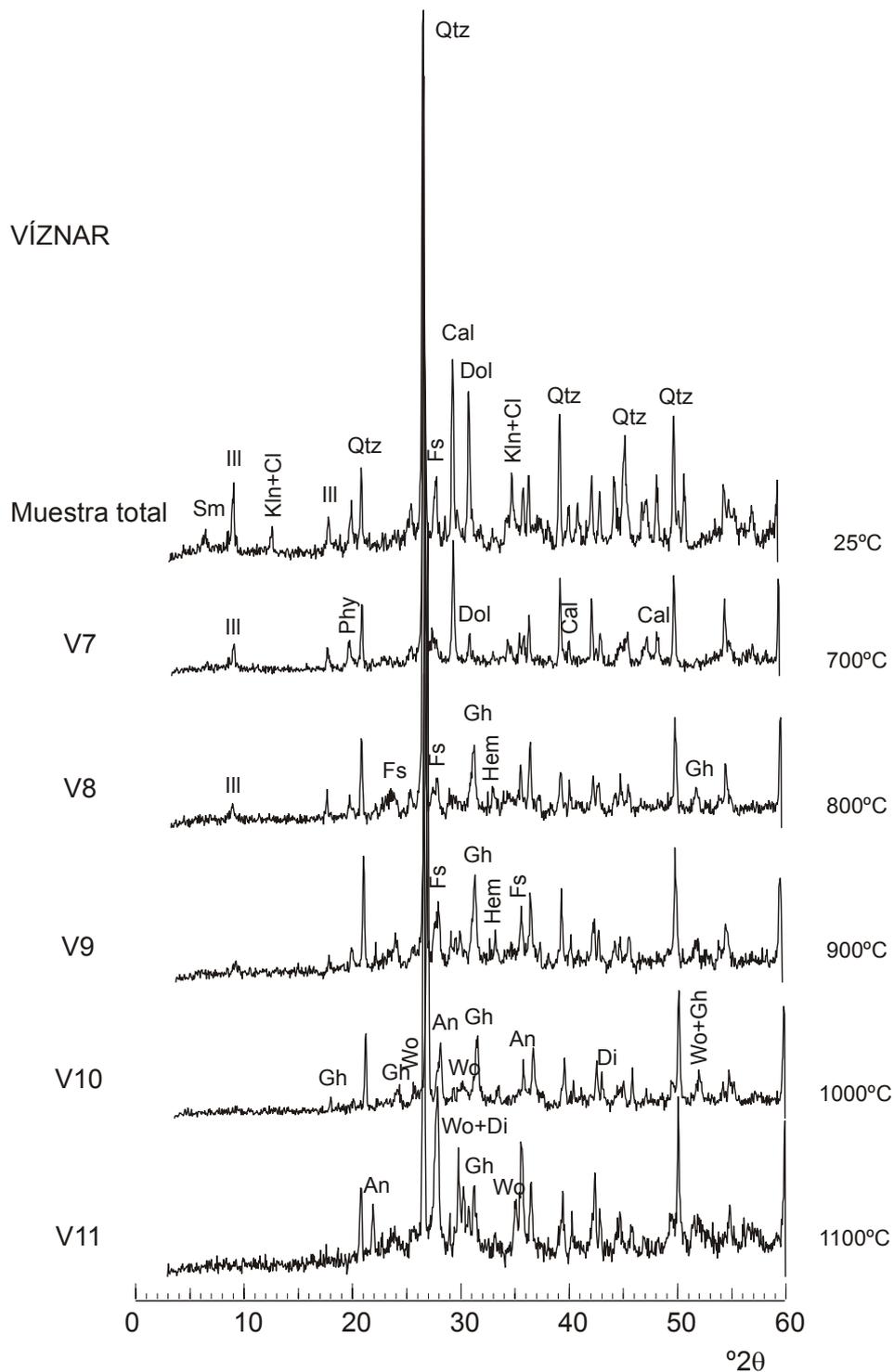
Por lo que atañe a la evolución de los filosilicatos con la cocción, indicar que a 700 °C únicamente permanece el pico a ~ 10 Å, que corresponde a la fase deshidratada de la illita, estructuralmente muy diferente de la fase hidratada (Guggenheim et al., 1987). La intensidad de esta reflexión se reduce conforme aumenta la temperatura, hasta desaparecer a temperaturas mayores de 900 °C. Todas las otras reflexiones de los minerales de la arcilla se modifican entre 450 y 550 °C, incluso algunas de ellas desaparecen (caso de la caolinita), de acuerdo con lo ya indicado por Evans y White (1958).

El feldespato de baja temperatura (microclina u ortosa) reduce sus concentraciones en las muestras de Guadix hasta desaparecer a temperaturas superiores a los 1000 °C, cuando empieza a formarse la sanidina. La mullita se detecta en ambos tipos de ladrillos alrededor de los 900 °C, aumentando en concentración con el incremento de la temperatura; es más abundante en las muestras de Guadix.

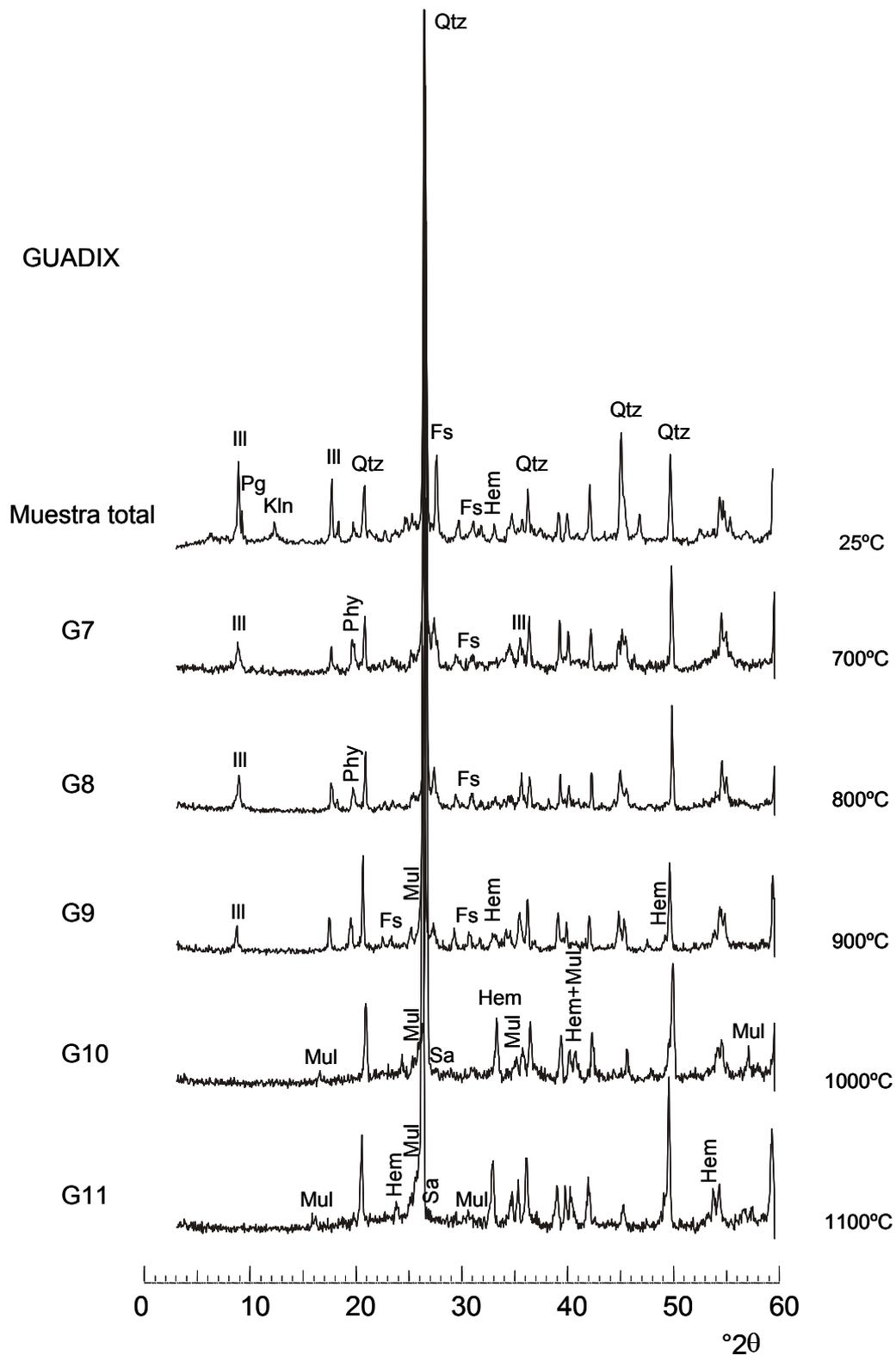
A altas temperaturas (1000 – 1100 °C), tanto la sanidina como la mullita se forman a costa de la illita/moscovita según la siguiente reacción (a la derecha de cada reacción se ha puesto un número progresivo entre paréntesis que la identifica, al que se hará referencia en las discusión de estos resultados):



Brearley (1986) propuso una reacción diferente para la formación de la mullita a costa de una moscovita fengítica y generando K-feldespato + mullita + biotita. En nuestro caso no se ha detectado biotita, debido probablemente al bajo contenido en Fe en las micas de Víznar y Guadix, como se ha determinado por microsonda (véase la tabla 7.3.4 en este apartado). Se debe destacar que el contenido en K-feldespato se reduce al aumentar la temperatura y esto contrasta con otros datos publicados (Maggetti, 1982). Parece que el K-feldespato de baja temperatura (microclina), que no es estable a alta temperatura, se transforma en K-feldespato de alta temperatura (sanidina) o bien reacciona con el óxido de calcio para dar lugar a la anortita (Alía et al., 1998). El hecho que no haya grandes cantidades de sanidina en los ladrillos estudiados se podría explicar suponiendo que el K-feldespato no dispone de tiempo suficiente para desarrollar su estructura cristalina (sanidina) y queda como fase amorfa.



**Figura 7.3.3.** Difractogramas de las muestras de Víznar no cocida ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y cocidas entre  $700$  y  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Leyenda (símbolos de los minerales según Kretz, 1983): Sm= esmectita; Ill= ilita; Qtz= cuarzo; Kln+Cl= caolinita + clorita; Phy= filosilicatos; Fs= feldespatos; Hem= hemetites; Cal= calcita; Dol= dolomita; Gh= gehlenita; Wo= wollastonita; Di= diópsido; An= anortita.

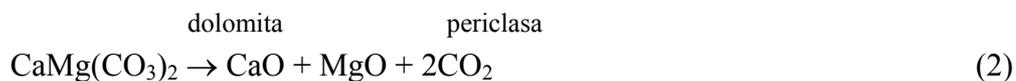


**Figura 7.3.5.** Difractogramas de las muestras de Guadix no cocida ( $T=25^\circ\text{C}$ ) y cocidas entre  $700$  y  $1100^\circ\text{C}$ . Leyenda (símbolos de los minerales según Kretz, 1983): Sm= esmectita; Ill= illita; Pg= paragonita; Qtz= cuarzo; Kln= caolinita; Phy= filosilicatos; Fs= feldespatos; Hem= hemetites; Mul= mullita; Sa= sanidina.

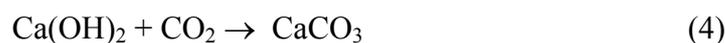
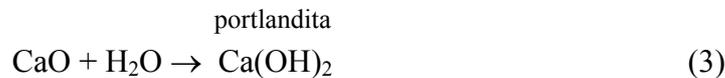
Otras fases minerales van incrementando sus concentraciones con la temperatura: es el caso del hematites, pero sólo en las muestras de Guadix, lo que sugiere la formación de óxidos de hierro por recristalización, después de la descomposición de los filosilicatos (Parras et al, 1996). Esto no sucede en Víznar, a pesar de tener casi el mismo contenido en Fe tot que Guadix (tabla 7.3.1), posiblemente porque el hierro presente queda “atrapado” en la red de los silicatos y aluminosilicatos de calcio y, por tanto, se inhibe la formación de hematites (Maniatis et al., 1981).

Nuevas fases aparecen en las muestras de Víznar durante la cocción: a) la gehlenita (mineral del grupo de la melilita) aparece a los 800 °C, aumenta en concentración a 900 °C y disminuye a temperaturas más altas; b) wollastonita y dióxido aparecen a 1000 °C y aumentan sus concentraciones conforme se incrementa la temperatura de cocción. La formación de todas estas fases depende de la presencia de carbonatos en la muestra de partida (Barahona et al., 1985; González García et al., 1990; Duminuco et al., 1996b).

La descomposición de calcita y dolomita empieza a temperaturas superiores a 700 °C y ambos minerales desaparecen alrededor de los 800 °C. Boynton (1980) indica que la dolomita empieza a descomponerse alrededor de los 700 °C (y presión de 1 Atm), mientras que la calcita lo hace entre 830 y 870 °C. La dolomita se descompone según la reacción (2),

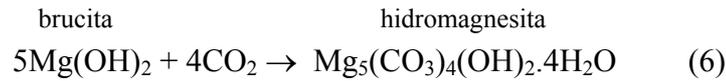


El CaO reacciona rápidamente con la humedad y se transforma en portlandita siendo una reacción exotérmica (Boynton, 1980) y, eventualmente, la portlandita carbonata según las siguientes reacciones,



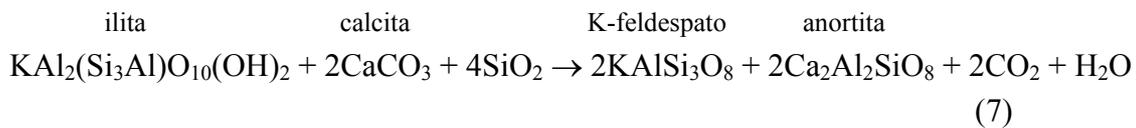
La periclasa (2), en presencia de H<sub>2</sub>O, sufre una lenta transformación en brucita, y eventualmente se transforma en hidromagnesita, de acuerdo con las siguientes reacciones (Garavelli et al., 1990):



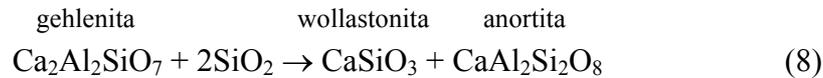


Los resultados de DRX no aclaran la presencia de óxidos o hidróxidos de Ca y Mg, debido sobre todo a sus bajas concentraciones y también a que sus principales reflexiones coinciden con las de minerales que están presentes en elevadas proporciones (cuarzo, feldespatos, hematites). La portlandita neoformada ejerce una notable presión de cristalización en espacios confinados (en los poros del ladrillo antes ocupados por CaO), desarrollando fracturas radiales (Cultrone et al., 1998; Sánchez Jiménez y Parras, 1998). Estos efectos son menos evidentes en el caso de MgO que hidrata muy lentamente, ya que son necesarios meses e incluso años para completar este proceso (Webb, 1952). Un procedimiento muy común para resolver este indeseable efecto, es, inmediatamente después de la cocción, sumergir los ladrillos que contienen granos de carbonatos en agua, para disolver y eliminar cualquier nódulo o cristal de CaO o Ca(OH)<sub>2</sub>.

Las cantidades de cuarzo permanecen constantes y la plagioclasa, sólo en Víznar se transforma en anortita; este último mineral empieza a formarse a 900 °C en detrimento de calcita e ilita (más cuarzo), según la reacción:



El incremento en anortita es más acentuado a temperaturas superiores a 1000 °C, probablemente debido a la destrucción de la gehlenita que se transforma en anortita y wollastonita (Capel et al., 1985; Peters y Jenni, 1973):



Esta afirmación viene avalada por el significativo incremento de las proporciones de estos dos minerales con el aumento de la temperatura, mientras que disminuye la cantidad de gehlenita.

La presencia de la fase vítrea puede confirmarse en los difractogramas de piezas cocidas a temperaturas mayores de 800 °C, para las muestras de Víznar, y mayores de 900 °C para las de Guadix. En la tabla 7.3.3 están representados los análisis semicuantitativos de las muestras de Víznar y Guadix cocidas entre 700 y 1100 °C.

En las muestras de Víznar y de Guadix se ha calculado el contenido de fases no cristalinas (f) que se iba formando tras la cocción, en función de la concentración de

cuarzo según el método propuesto por Huertas et al. (1991). Se observa que, aunque en las muestras de Víznar empieza a desarrollarse fundido a más bajas temperaturas, es en las de Guadix donde se constatan mayores concentraciones a las altas temperaturas.

**Tabla 7.3.3.** Resultados (en %) del análisis semicuantitativo de DRX de las muestras sin cocer y de los ladrillos cocidos entre 700 y 1100 °C. Los símbolos de los minerales adoptan la nomenclatura de Kretz (1983): Qtz = cuarzo; Phy = filosilicatos; Hem = hematites; Mul = mullita; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Dol = dolomita; Wo = wollastonita; Di = diópsido; Gh = gehlenita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phy	Hem	Mul	Fs	Cal	Dol	Wo+Di	Gh	f
V	40	30	-	-	10	15	5	-	-	-
V7	40	30	-	-	10	15	<5	-	-	-
V8	40	25	tr	-	10	tr	-	-	10	15
V9	40	20	5	-	5	-	-	-	10	20
V10	40	-	5	-	*10	-	-	<5	10	<30
V11	40	-	5	tr	*15	-	-	<10	5	25
G	50	40	-	-	10	-	-	-	-	-
G7	50	40	5	-	5	-	-	-	-	-
G8	50	30	5	-	5	-	-	-	-	10
G9	50	30	5	tr	5	-	-	-	-	10
G10	50	-	<10	tr	**5	-	-	-	-	35
G11	50	-	10	tr	**tr	-	-	-	-	<40

\* es anortita

\*\* es sanidina

#### d) Análisis mediante SEM-EDX

Tras la cocción se detectaron cambios texturales significativos, especialmente en la morfología de los poros y en el contacto entre granos. Asimismo, se observó una evidente reducción de la porosidad para temperaturas mayores de 1000 °C, debido a que la fase vítrea rellenaba los poros.

En las muestras cocidas a 700 y 800 °C se conserva todavía el hábito laminar de los filosilicatos (fig. 7.3.5a), aunque los cristales de moscovita aparecen con la exfoliación muy marcada a lo largo de sus planos basales, debido a la deshidratación (fig. 7.3.5b). La interconexión entre partículas es limitada (figs. 7.3.6a y 7.3.6b). Las muestras de Víznar muestran algunas fisuras debido a la formación de portlandita. A estas temperaturas no hay evidencias claras de vitrificación o fusión parcial. La vitrificación se observa nítidamente cuando las muestras están cocidas a 900-1000 °C; existe, además, una evidencia indirecta de que se han alcanzado niveles de vitrificación más altos en las muestras de Víznar que en las de Guadix: el aumento del fondo en los difractogramas de rayos X mayor en las primeras que en las últimas.

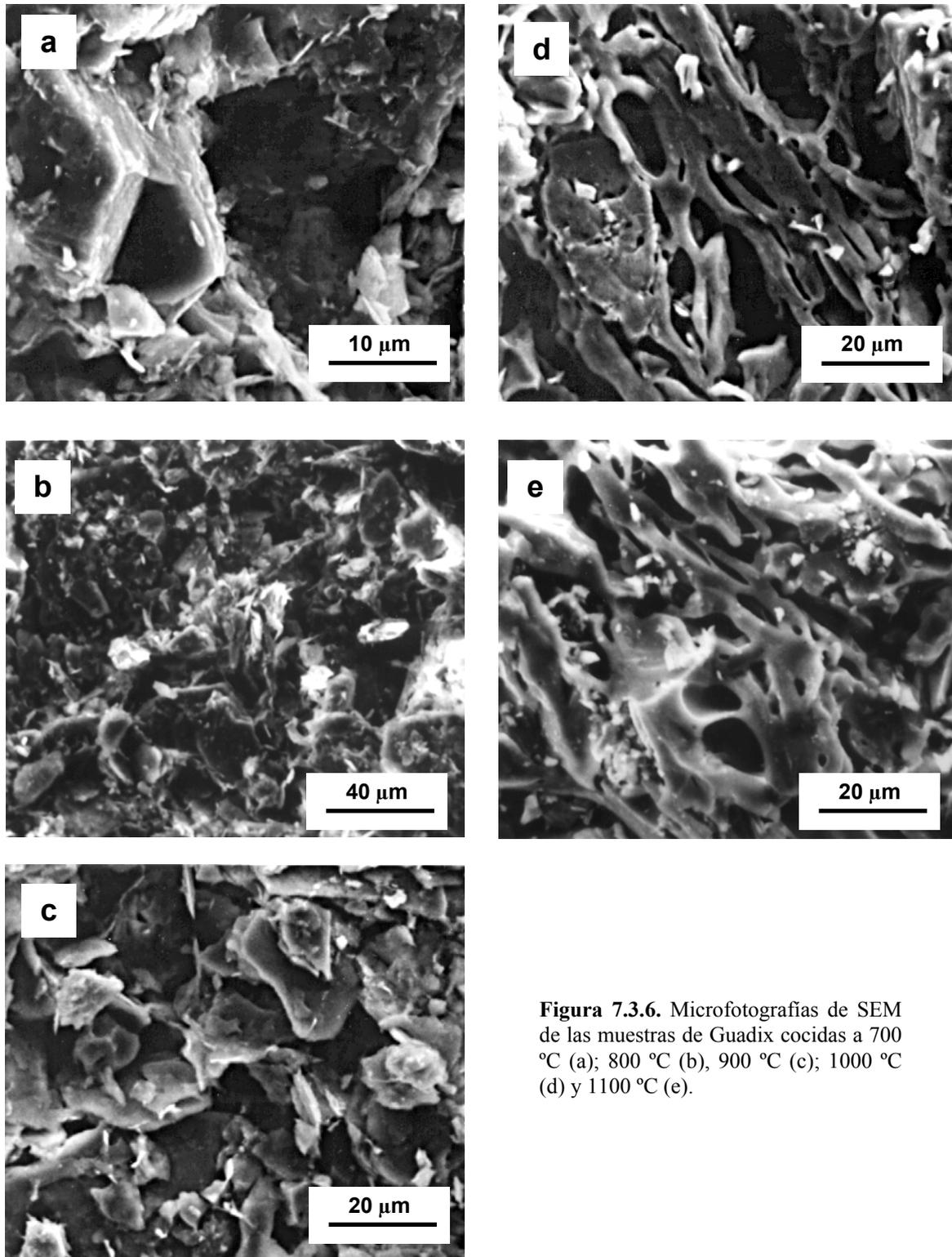
A 900 °C los poros siguen teniendo formas irregulares y bordes angulosos; los filosilicatos se deforman y tienden a unirse entre sí (figs. 7.3.5c y 7.3.6c). La fusión parcial de los granos minerales es significativa a 1000 °C (la superficie y contornos de los granos se vuelven más suaves) y los poros asumen forma elipsoidal y bordes lisos.

Estos efectos son menos evidentes en las muestras con carbonatos (Viznar, fig. 7.3.5d) que en las ricas en silicatos (Guadix, fig. 7.3.6d) para las mismas temperaturas. En



**Figura 7.3.5.** Microfotografías de SEM de las muestras de Viznar cocidas a 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) y 1100 °C (e).

efecto, calcita y dolomita actúan como fundentes (Segnit y Anderson, 1972), pero tienen dificultad en acentuar la vitrificación cuando la temperatura de cocción supera los 800 °C (Everhart, 1957; Núñez et al., 1992).



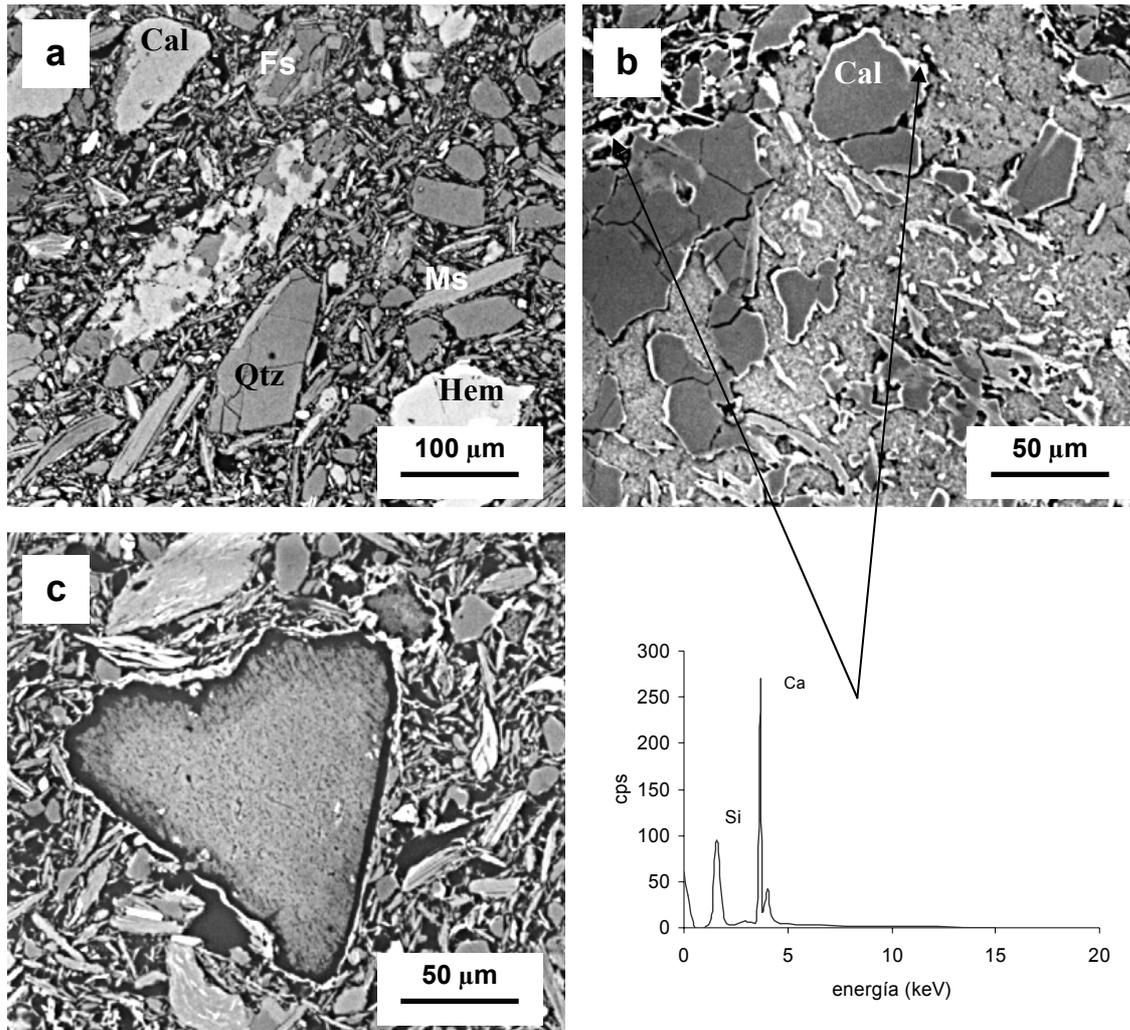
**Figura 7.3.6.** Microfotografías de SEM de las muestras de Guadix cocidas a 700 °C (a); 800 °C (b), 900 °C (c); 1000 °C (d) y 1100 °C (e).

La vitrificación está más extendida en las muestras cocidas a alta temperatura cuando no están presentes los carbonatos. Además, el hecho de que, a mayores temperaturas la vitrificación esté más extendida en las muestras sin carbonatos, puede explicarse si se piensa que las muestras de Guadix presentan una elevada concentración de filosilicatos de pequeño tamaño de partículas, que pueden liberar grandes cantidades de H<sub>2</sub>O por deshidroxilación, induciendo la fusión, como ha sido indicado por Brearley y Rubie (1990). Estos autores demostraron que la destrucción de la moscovita a alta temperatura, en presencia de cuarzo es diferente en el caso en que se consideren grandes cristales o pequeños cristales de moscovita. Los de tamaño más pequeño tienen fuerte tendencia a reaccionar con H<sub>2</sub>O y originar el desarrollo de una gran cantidad de fundido, mientras que los cristales grandes (los de tamaño de unos pocos mm) producen poco fundido.

Conforme aumenta la temperatura, la interconexión de las partículas causa la reducción de la porosidad (Parras et al., 1996). A 1100 °C (figs. 7.3.5e y 7.3.6e) la vitrificación es muy extensa en todas las muestras, independientemente de la composición de partida. Los poros coalescen y asumen formas esféricas (“estructura celular”, según Tite y Maniatis, 1975a), debido a la fusión parcial o total de las partículas arcillosas en la matriz y al escape de gases atrapados en las muestras (Freestone y Middleton, 1987; Veniale, 1990).

Las imágenes de electrones retrodispersados de los minerales y la evolución textural de las muestras con carbonatos, que son las que sufren los cambios mineralógicos más significativos, ofrecen datos interesantes sobre las transformaciones parciales en los bordes de los granos.

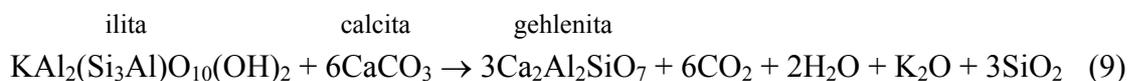
La fig. 7.3.7a muestra la morfología de cristales de cuarzo, feldespato, calcita y mica en un ladrillo cocido a 700 °C donde no se detectan cambios mineralógicos ni texturales. A 800 °C se observan bordes de reacción de 2-5 µm de espesor en la zona de contacto entre calcita-cuarzo/filosilicatos (fig. 7.3.7b). La composición de estos bordes corresponde a un silicato de calcio, probablemente wollastonita (véase resultados EDX). Debido a que sus concentraciones son muy bajas a estas temperaturas no han sido detectados por DRX. Asimismo, alrededor de un cristal de dolomita, se observa un borde oscuro, rodeado por otro más claro (fig. 7.3.7c), pero no se ha detectado ninguna variación de composición entre las dos zonas.



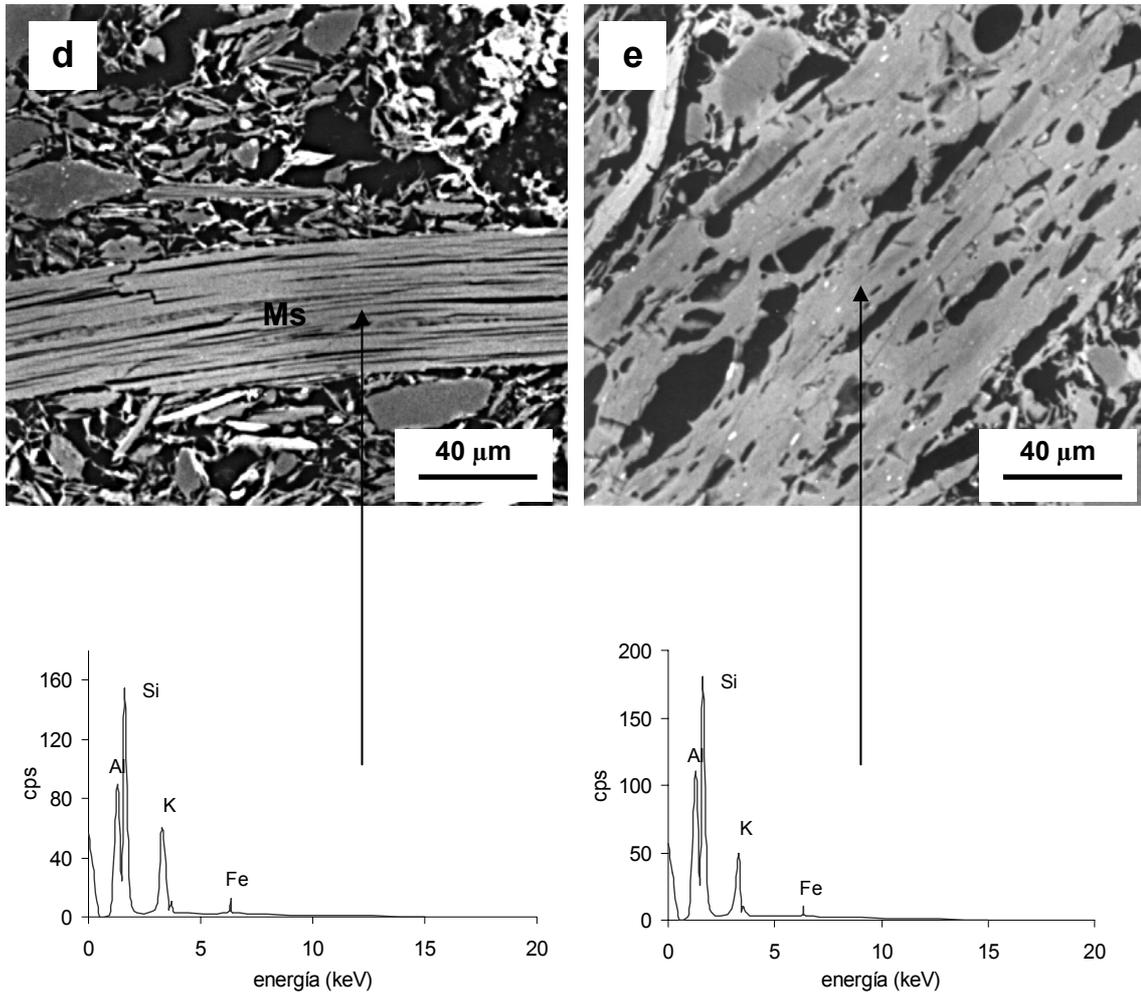
**Figura 7.3.7.** Imágenes de electrones retrodispersados y análisis EDX de las muestras de Viznar: a) cocidas a 700 °C; b) cocidas a 800 °C, cuando se forma un borde de wollastonita (Wo) en la interfase calcita-silicatos; c) imagen de un grano de desgrasante carbonatado que muestra un halo de reacción exterior blanco (gehlenita), y una zona interna más oscuras (véase el texto para los detalles).

El color gris oscuro del anillo se debe, con mucha probabilidad, a una limitada carbonatación de la portlandita en presencia de  $\text{CO}_2$  (4). Los análisis EDX del borde externo blanco de la dolomita, en contacto con los filosilicatos, sugieren que sea gehlenita.

La gehlenita empieza a formarse a esta temperatura por la reacción en los bordes de los granos entre  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , el primero procedente de los granos de carbonatos y los otros dos óxidos de los filosilicatos deshidratados según la reacción:



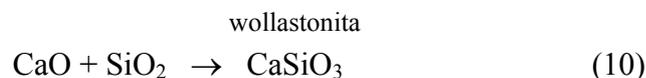
Los fenocristales de moscovita a 700 °C (fig. 7.3.7d) tienen morfología y composición típica de una mica blanca inalterada.



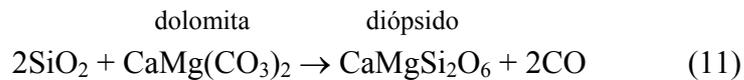
**Figura 7.3.7.** Imágenes de electrones retrodispersados y análisis EDX de las muestras de Víznar: d) moscovita (Ms) cocida a 700 °C; e) grano de esquistó después de la transformación en feldespato + mullita + fundido a 1100 °C.

A 1100 °C los cambios son más evidentes: los antiguos cristales de moscovita muestran el desarrollo de poros secundarios entre las láminas (fig. 7.3.7e). La composición del mineral es homogénea (no hay variaciones en los niveles de gris de los cristales) siendo parecida a la de la moscovita inalterada, únicamente el contenido en K es ligeramente más bajo.

A esta temperatura, ya se ha formado la wollastonita (fig. 7.3.7f) en las superficies de contacto carbonatos-silicatos (cuarzo + filosilicatos), según la fórmula:



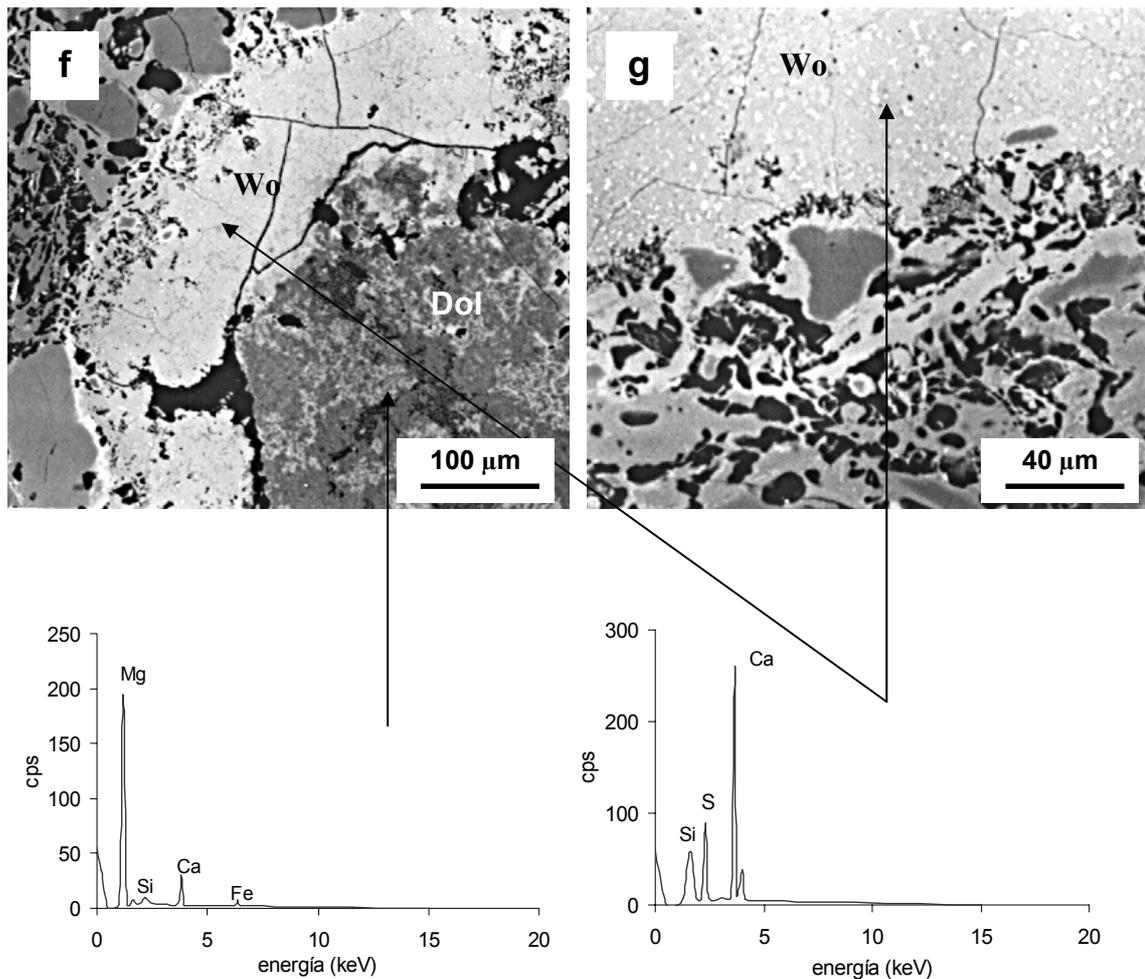
Del mismo modo puede decirse que la formación del diópsido se realiza según la reacción:



El carbonato transformado (cristal de dolomita en fig. 7.3.7f) muestra un ancho borde exterior compuesto por Ca, S y Si, es decir, wollastonita neoformada o resultante de la destrucción de la gehlenita más azufre procedente, con mucha probabilidad, de la combustión de materia orgánica presente en los carbonatos o bien de una pequeña cantidad de yeso contenida en el sedimento. El mismo borde incluye pequeñas partículas (del tamaño de unas pocas micras) de color blanco brillante compuestas por Ca, Si y Al (gehlenita o plagioclasa). Lo que sorprende en esta reacción es que su progresión no sigue una geometría lineal, sino que adquiere unos contornos en forma de dedos, una morfología “digitada” (véase el detalle en la fig. 7.3.7g). El núcleo dolomítico muestra un enriquecimiento en Mg.

La zona de contacto entre los granos, que inicialmente era plana, ahora asume una geometría fractal en “dedos” (Nittmann et al., 1985). En la interfase carbonatos-silicatos (cuarzo y filosilicatos) el transporte en masa puede haberse incrementado por fusión parcial y formación, en la parte externa (con respecto a los cristales de carbonatos) de bordes de fundidos ricos en silicatos, como consecuencia de la fusión de minerales arcillosos (Brearley y Rubie, 1990), y en la parte interna de otro fundido procedente de la preexistente gehlenita o bien del eutéctico CaO-SiO<sub>2</sub>. La formación de estos “dedos” incrementa el área superficial y, por lo tanto, favorece la difusión de iones móviles como el Ca entre los silicatos reactivos. Los análisis EDX, que muestran el enriquecimiento en Mg en el interior de los cristales de dolomita, confirman la migración del Ca desde estos cristales. Esta hipótesis implica la existencia de dos fundidos o dos sólidos semiplásticos con una composición y viscosidad diferente, en contacto el uno con el otro (“dedos viscosos”, García Ruiz, 1992).

Una explicación alternativa que pueda aclarar el desarrollo de la geometría en “dedos”, implica la fusión parcial en la interfase carbonatos-silicatos y el transporte de esta masa reactiva entre los poros de la matriz, generando una estructura tridimensional digitada (“flujo viscoso”, Ortoleva et al., 1987), en un proceso de reacción-difusión. Este segundo modelo requiere un solo fundido, no los dos del modelo de los “dedos viscosos”. No está claro que durante el proceso de formación de los silicatos de calcio de alta temperatura hayan tenido tiempo de desarrollarse dos fundidos; parece más plausible, por tanto, el segundo modelo.



**Figura 7.3.7.** Imágenes de electrones retrodispersados y análisis EDX de las muestras de Viznar: f) interfase dolomita/filosilicato (+ cuarzo) que muestra un anillo de reacción con geometría digitada a 1100 °C; g) detalle del anillo de reacción de la figura anterior; los análisis EDX muestran la composición del anillo.

De todos modos, el proceso que originariamente era por difusión, se transforma en transporte en masa más difusión, que aumenta enormemente la tasa de formación de silicatos de calcio. Esto es compatible con el espesor de los anillos de reacción que rodean los granos de carbonatos. Un espesor de 250  $\mu\text{m}$  (fig. 7.3.7f) es difícil que se forme sólo por difusión en el corto intervalo de tiempo del experimento (intervalo de cocción de la pieza cerámica inferior a 24 horas y sólo 3 horas a la máxima temperatura). En efecto, a 800 °C, cuando las condiciones de fusión eran muy limitadas, los anillos de silicatos cálcicos (y magnésicos) tenían un espesor de tan sólo 2-5  $\mu\text{m}$ . A 1100 °C, cuando la fusión se ha extendido, el nivel de reacción era tan elevado que los anillos habían aumentado su espesor dos ordenes de magnitud. Por lo tanto, el transporte en masa parece haber tenido un papel importante en la formación, a elevadas temperaturas, de los silicatos de calcio (y magnesio). El transporte en masa es, también, coherente con la presencia de áreas con diferente composición (silicatos que todavía no han reaccionado),

atrapadas entre los “dedos”, y que generan una geometría en “islas”, como se ve en fig. 7.3.7g.

Todo esto puede explicar también porque algunas fases minerales se han generado a temperaturas menores respecto a las recogidas en la bibliografía (Jornet et al., 1985). La presencia de múltiples interfases entre cristales de diferente composición, ha favorecido la formación de estas morfologías “digitadas” y desarrollado la génesis de nuevas fases a temperaturas más bajas; fases individuadas sólo mediante análisis por microscopía electrónica y no mediante difracción de rayos X.

#### e) Análisis mediante EMPA

Con la microsonda se han estudiado sólo muestras de Víznar debido a su variedad en las modificaciones mineralógicas, ya detectadas por DRX. En concreto se han estudiado los cambios composicionales que se manifestaban en los filosilicatos y en los granos de calcita.

*e-1) Filosilicatos.* Los filosilicatos (tabla 7.3.4) a 700 °C tienen una composición típica de una moscovita, en la que parte del K está remplazado por Na, aunque no se llega a generar paragonita. En efecto, la paragonita se detectó en el material de partida pero no en las muestras cocidas. El déficit de K que se aprecia se debe probablemente a la alta capacidad de difusión de este elemento según los planos (001) de la moscovita a temperaturas mayores de 500 °C (Sánchez Navas y Galindo Zaldivar, 1993). Sánchez Navas (1999) ha mostrado como la migración del K de la mica está favorecido por el agua procedente de la deshidroxilación de los filosilicatos. Fe, Mg y muy poco Ti sustituyen en parte el Al, mientras está casi ausente la sustitución de F<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup>. A 800 °C se detecta un mayor contenido en Fe y sólo los análisis M9 y M10 muestran cantidades de Na y Al más altas. A 1100°C el contenido en Fe y K se reduce mientras suben Ca y Si. Además, la suma total de los óxidos “cierra” a 100, lo que indica la deshidroxilación total de los filosilicatos. Los análisis de M11 a M14 de la tabla 7.3.4 confirman cuanto se ha dicho y son parecidos a los datos composicionales de la fengita de alta temperatura de Worden et al. (1987). Las transformaciones de estos minerales a la temperatura de 1100 °C son bastante complejas, en cuanto siguen teniendo el mismo aspecto laminar de los filosilicatos, aunque varía la composición.

Esto se debe a que el intervalo de tiempo de calentamiento al que han sido sometidos los ladrillos no ha sido suficiente para que se desarrollara una estructura cristalina con diferente hábito o bien el remplazamiento de la nueva fase ha sido de tipo epitáctico. A nivel composicional tienden a transformarse en feldespatos potásicos según la reacción (7), aunque los análisis de microscopía óptica indican la formación de mullita. Brearley (1986) y Worden et al. (1987) mostraron el intercrecimiento de bandas de

feldespato y mullita con espesores comprendidos entre el nanómetro y pocos micrómetros, lo que podía explicar los resultados de microsonda obtenidos.

**Tabla 7.3.4.** resultados de los análisis EMPA de los filosilicatos.

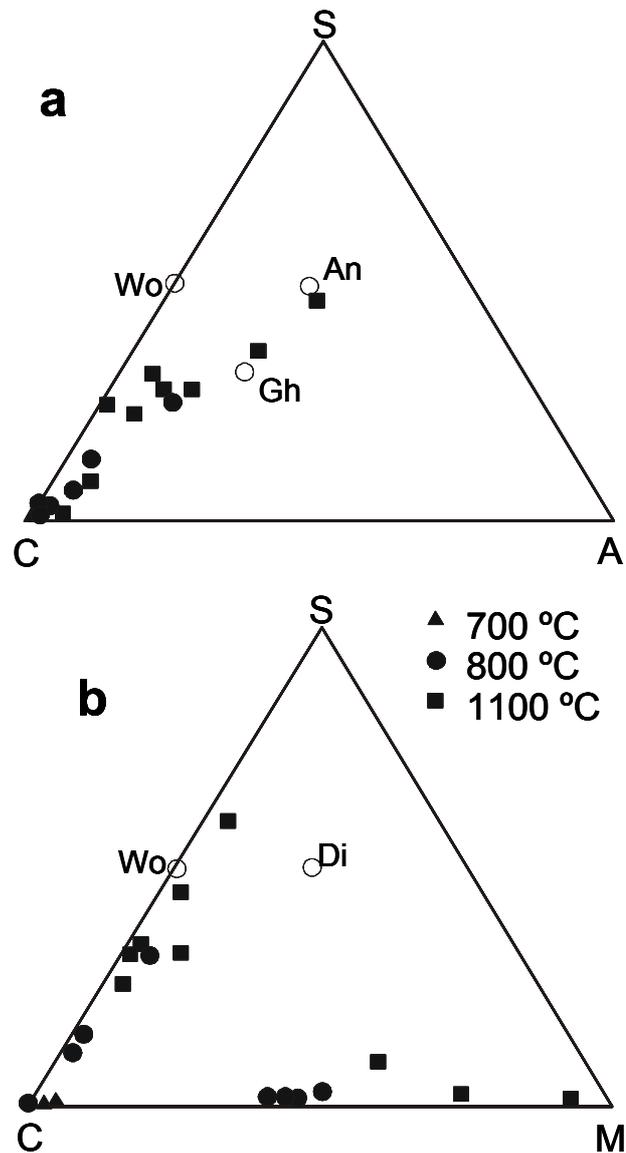
T	700 °C				800 °C						1100 °C			
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14
Análisis														
SiO <sub>2</sub>	47,18	47,59	50,99	49,46	48,39	48,31	49,76	46,55	49,55	48,03	56,56	57,11	51,03	50,49
TiO <sub>2</sub>	0,33	0,37	0,25	0,33	0,39	0,36	0,24	0,43	0,39	0,24	1,77	0,55	0,36	0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,78	34,46	28,38	31,82	28,01	28,44	28,38	28,67	33,68	37,23	31,25	32,46	33,71	32,85
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,06	0,02	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00
FeO	1,55	1,64	2,18	1,56	3,99	4,14	3,74	3,43	2,17	1,52	1,14	1,21	3,10	2,96
MnO	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,18	0,02	0,00	0,05	0,03
MgO	1,01	1,21	3,02	2,30	2,55	2,59	3,02	1,89	1,69	0,69	0,79	0,68	2,12	2,08
CaO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,03	0,11	0,03	0,05	0,02	0,16	0,31	0,29	1,69	1,56
Na <sub>2</sub> O	1,04	1,20	0,41	0,86	1,13	0,81	0,80	0,61	1,25	2,74	0,97	1,01	1,29	1,35
K <sub>2</sub> O	9,29	8,97	9,23	8,77	9,67	9,84	10,36	9,90	9,40	7,78	6,54	6,71	7,54	8,43
NiO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03
F	0,05	0,13	0,19	0,14	0,07	0,10	0,05	0,21	0,03	0,00	0,08	0,09	0,04	0,04
Cl	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
Total	95,26	95,60	94,67	95,29	94,29	94,74	96,44	91,85	98,20	98,63	99,48	100,10	100,90	100,10

*e-2) Carbonatos.* La calcita no presenta ninguna transformación en su quimismo a 700 °C (tabla 7.3.5). Se trata de calcita casi pura, con un contenido máximo de MgO de 1,04% (C4). Otras pequeñas impurezas detectadas en la calcita (así como en la dolomita) se deben a Fe y raramente a Si, Al y Mn. A 800 °C todos los carbonatos se han transformado en óxido de calcio o en una mezcla de óxido de calcio y periclasa (análisis C14 en la tabla 7.3.5). Una composición parecida a la de la gehlenita es el análisis C10. A 1100 °C la presencia de nuevas fases, en particular la wollastonita, está claramente confirmada (C17). El contenido en Ca en la mezcla de óxido de calcio y periclasa se reduce fuertemente por la incorporación de este elemento en las nuevas fases mineralógicas de alta temperatura. En el diagrama ternario ACS de la fig. 7.3.8a se evidencia la evolución de los carbonatos tras la cocción. Al aumentar la temperatura, se observa una evolución hacia fases ricas en Si y Al (gehlenita y anortita), un hecho coherente con los resultados de DRX y SEM-EDX.

**Tabla 7.3.5.** Composición de granos seleccionados de carbonatos.

T	700 °C			800 °C				1100 °C					
	C3	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C17	C18	C20	C22	C25
Análisis													
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,01	6,42	18,97	0,04	0,07	8,86	19,24	32,84	24,89	0,36	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,02	0,00	0,06	0,25	0,00	0,00	0,03	0,22	0,21	0,08	0,04	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	3,38	7,28	0,01	0,05	0,19	4,02	18,99	12,92	0,34	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00
FeO	0,00	0,01	0,03	0,76	3,59	0,01	0,00	0,49	2,39	4,73	1,64	0,85	0,15
MnO	0,00	0,02	0,00	0,34	0,31	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,05	0,05	0,00
MgO	0,38	1,04	0,00	0,81	2,29	0,00	30,28	52,48	5,30	1,77	0,07	78,96	68,97
CaO	54,12	53,23	36,37	52,04	44,12	35,95	39,02	26,85	38,76	18,75	56,99	4,25	22,58
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,02	0,06	0,16	0,02	0,01	0,02	0,01	0,41	0,02	0,00	0,01
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,00	0,04	0,11	0,01	0,00	0,01	0,02	0,30	0,00	0,00	0,00
NiO	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,04	0,01	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,27	0,09	0,00	0,55	1,04	1,39	0,03	0,37	0,00	9,57
Cl	0,01	0,01	0,04	0,04	0,08	0,03	0,04	0,07	0,08	0,04	0,83	0,04	0,04
Total	54,54	54,34	36,47	64,25	77,26	36,07	70,03	90,08	71,51	78,16	97,90	84,92	101,46

La fig. 7.3.8b muestra, en el diagrama ternario MCS, una clara evolución hacia fases tipo wollastonita así como hacia composiciones ricas en MgO, con el aumento de la temperatura. Algunos de los análisis de EMPA sugieren composiciones tipo larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), pero los difractogramas no muestran la presencia de este mineral.



**Figura 7.3.8.** a) Diagrama composicional ACS ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>) de los carbonatos y los productos de reacción (resultados EMPA); b) diagrama composicional MCS (MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>) de los carbonatos y los productos de reacción (resultados EMPA).

### 7.3.1. Dinámica de transformación de la moscovita en mullita: análisis mediante TEM

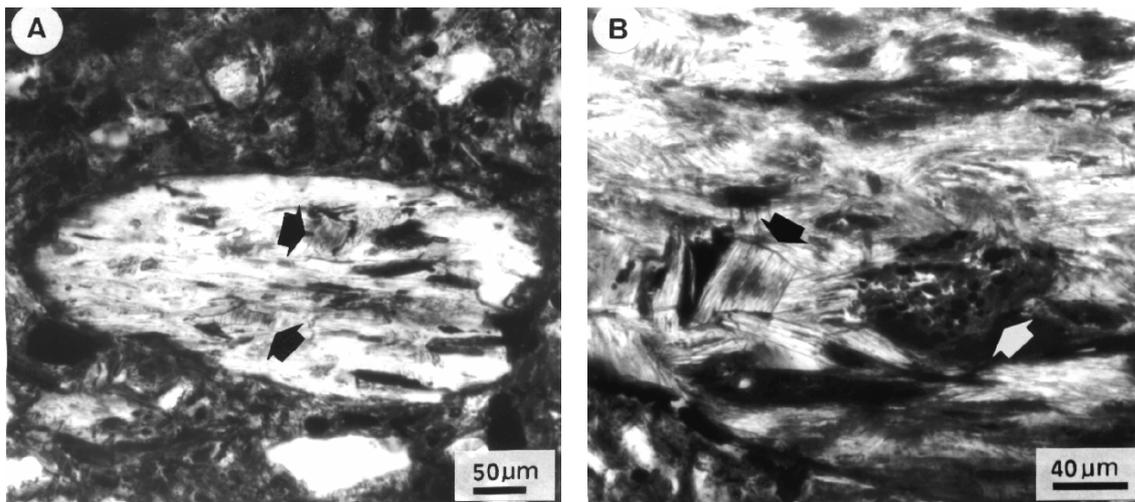
Mediante TEM se ha estudiado la dinámica de ruptura de la moscovita y su transformación en mullita debido a la cocción de los ladrillos. Este análisis ha permitido un estudio detallado de la evolución de los diferentes estadios de reacción desde moscovita a mullita, así como la relación estructural (cristalográfica) entre las viejas y las nuevas fases formadas, aportando nuevos conocimientos a estos procesos de transformación.

Los resultados obtenidos son importantes para entender algunos de los procesos mineralógicos a alta temperatura y baja presión, en los que se encuentra involucrada la moscovita (por ejemplo el metamorfismo térmico o el proceso cerámico); además, permite añadir más información al estudio de la formación de la mullita de baja temperatura ( $< 1250$  °C). Este aluminosilicato presenta aplicaciones estructurales, electrónicas y ópticas (Aksay et al., 1991). El estudio se ha llevado a cabo sobre los ladrillos de Guadix en cuanto presentan una concentración más alta de este mineral con respecto a los de Víznar, como ha quedado evidenciado por difracción de rayos X (tabla 7.3.3).

Vassányi y Szabó (1993) observaron cómo la moscovita presente en un material arcilloso sufre cambios significativos a temperaturas superiores a 350 °C. En primer lugar, se verifica la deshidroxilación por pérdida gradual de hidroxilos  $\text{OH}^-$  (Gaines y Vedder, 1964). Luego, alrededor de 950 °C la moscovita desaparece (Peters e Iberg, 1978) y se transforma en una serie de fases que incluyen feldespato potásico, cuarzo, mullita, silimanita, corindón, espinela, y/o leucita más vidrio (Grapes, 1986; Brearley, 1986; Barlow y Manning, 1999). Estudios recientes han demostrado que la deshidroxilación es una transición de fase de primer orden donde una nueva fase de moscovita, metaestable y con Al en coordinación 5, se forma por pérdida de  $\text{OH}^-$  (Udagawa et al., 1974; Guggenheim et al., 1987; Abbott, 1994; Mazzucato et al., 1999). La deshidroxilación de la moscovita está seguida por (y a veces coincide con) la formación de silicatos de aluminio como la mullita (Eberhart, 1963; Mazzucato et al., 1999). Numerosos autores han descrito la presencia de mullita en materiales ricos en moscovita una vez que han sufrido procesos de alta temperatura, como sucede durante el metamorfismo de contacto (Grapes, 1986; Brearley, 1986; Worden et al., 1987; Clark y Peacor, 1992) o en la cocción de productos cerámicos (Schmücker et al., 1995). Se han propuesto numerosas reacciones para la transformación de moscovita en mullita, sola o junto a otras fases silicatadas (Brearley y Rubie, 1990). Eberhart (1963), basándose en datos de difracción de rayos X de mullita formada después de la deshidroxilación de moscovita, concluyó que las direcciones  $[001]_{\text{mul}}$  eran paralelas a las cadenas octaédricas de la moscovita subrayando que la formación de mullita debía estar estructuralmente controlada por la moscovita. Sin embargo, no ofreció ninguna explicación a estas observaciones.

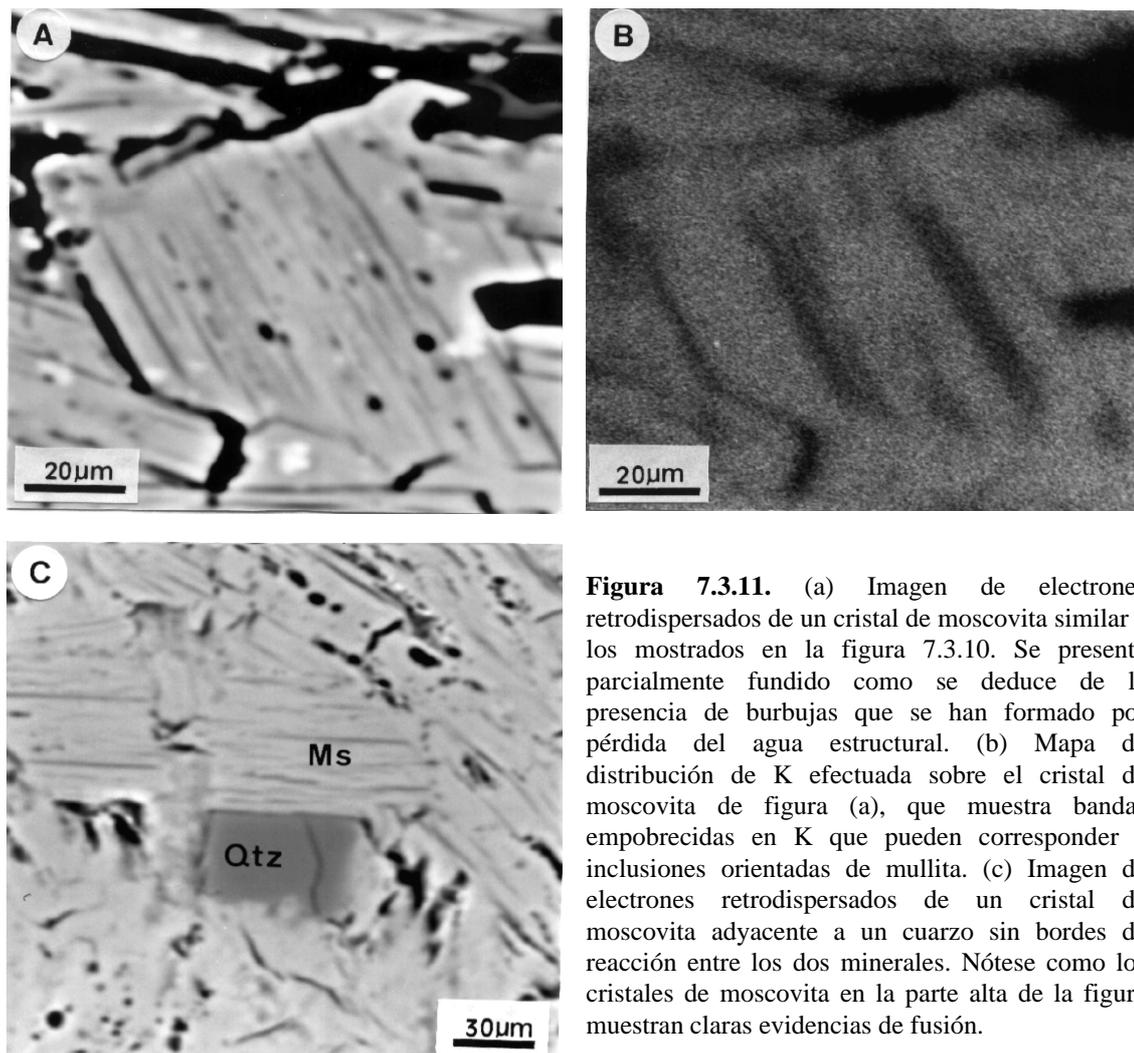
Algunos investigadores han utilizado el TEM para estudiar la textura y las fases de alta temperatura procedentes de la transformación de la moscovita (Brearley, 1986; Worden et al., 1987; Brearley y Rubie, 1990; Clark y Peacor, 1992), resultando ser una de las técnicas más resolutivas en el estudio de silicatos laminares y de sus transformaciones (Baronnet, 1997). Por ejemplo, Brearley (1986) y Worden et al., (1987) observaron cómo un fundido y la mullita (sola o asociada con cuarzo y feldespatos potásicos) se formaba en los cristales de moscovita deshidroxilada. Worden et al., (1987) advirtieron algunas relaciones en la orientación de la mica originaria (una fengita) con el producto de reacción (mullita), pero no presentaron ningún estudio cristalográfico detallado sobre las relaciones existentes entre estas dos fases.

Los parámetros de la red de la mullita ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) se calcularon a partir de las 6 reflexiones de Bragg más intensas (110, 120, 210, 220, 111 y 121) usando el programa de refinamiento de celdilla PLV (Martín Ramos, 1990). No fue posible analizar otras reflexiones de la mullita por la presencia de otras fases que enmascaraban las reflexiones menos intensas. Los datos de difracción de rayos X de los ladrillos de Guadix cocidos a temperaturas  $\geq 900$  °C (fig. 7.3.4) muestran que los parámetros de la mullita son los siguientes:  $a = 7,552$  Å,  $b = 7,694$  Å, y  $c = 2,881$  Å,  $Z = 1$ , volumen de la celdilla elemental =  $163,45$  Å<sup>3</sup>, que corresponde a la variedad  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  o 3:2 (Agrell y Smith, 1960; Cameron, 1977). Se trata de una mullita rica en sílice, con fórmula estructural teórica:  $\text{Al}_2^{\text{VI}}(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})^{\text{IV}}\text{O}_{10-x}$  (Aksay et al., 1991), donde  $x$  (el número de átomos de oxígeno deficitarios por celdilla unidad) tiene valor de  $\sim 0,25$  (valor calculado utilizando los parámetros de la celdilla elemental determinados por Cameron, 1977).



**Figura 7.3.10.** (a) Microfotografía de un fragmento de esquistos parcialmente fundido. Se observan dos grandes cristales de moscovita (flechas negras). (b) Imagen óptica de mayor resolución de otro fragmento de esquistos con áreas formadas por un fundido (flecha blanca) adyacente a cristales de moscovita. Se pueden observar, dentro del cristal de moscovita, inclusiones orientadas con alto relieve, que corresponden probablemente a mullita (flecha negra).

La microscopía óptica de los ladrillos cocidos a 1000 °C (G10) evidencia, dentro de una matriz poco birrefringente, fragmentos de esquistos en los que se reconocen cristales de moscovita parcialmente fundidos (fig. 7.3.10a). Estos cristales se presentan aislados, pero en algunos casos están asociados a cuarzo y feldespato. A mayor aumento (fig. 7.3.10b) se aprecia la presencia de fundido, restos de moscovita todavía no transformada (probablemente en parte deshidroxilada) de color pardo, con colores de interferencia gris, e inclusiones aciculares orientadas con alto relieve, probablemente mullita.



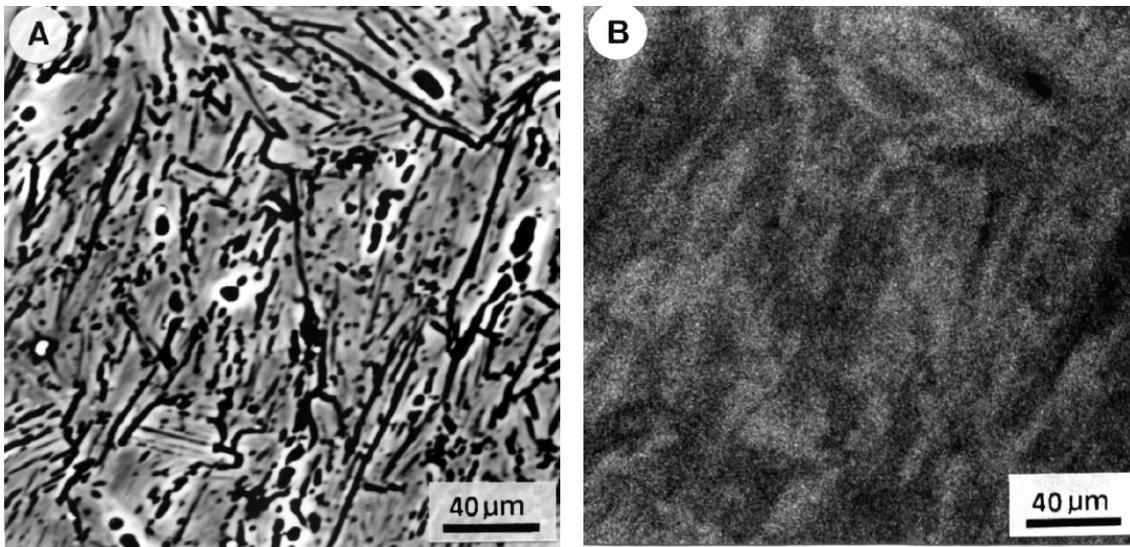
**Figura 7.3.11.** (a) Imagen de electrones retrodispersados de un cristal de moscovita similar a los mostrados en la figura 7.3.10. Se presenta parcialmente fundido como se deduce de la presencia de burbujas que se han formado por pérdida del agua estructural. (b) Mapa de distribución de K efectuada sobre el cristal de moscovita de figura (a), que muestra bandas empobrecidas en K que pueden corresponder a inclusiones orientadas de mullita. (c) Imagen de electrones retrodispersados de un cristal de moscovita adyacente a un cuarzo sin bordes de reacción entre los dos minerales. Nótese como los cristales de moscovita en la parte alta de la figura muestran claras evidencias de fusión.

Las imágenes de electrones retrodispersados revelan importantes cambios texturales y composicionales en los cristales de moscovita tras la cocción. En particular, a 1000°C, conforme progresa la fusión, se observa la separación de los cristales según los planos basales (fig. 7.3.11a) debido a la pérdida del agua estructural. Además, junto al H<sub>2</sub>O, se produce el escape de los iones [K] a partir de los planos (001)<sub>ms</sub>, como se pone de

manifiesto por la reducción de potasio en los planos basales de la moscovita (fig. 7.3.11b).

La disminución de [K] en estas zonas bien definidas parece estar relacionada con la presencia de mullita o de un fundido donde el [K] está prácticamente ausente. Es interesante notar cómo la moscovita, ya parcialmente fundida, no muestra signo de reacción alguno con el cuarzo (fig. 7.3.11c).

Se observan también áreas claras y oscuras junto a los granos parcialmente fundidos de moscovita (fig. 7.3.12a), donde las claras corresponden a la moscovita deshidroxilada y las oscuras a un fundido enriquecido en mullita, como se confirma por el mapa de distribución del K (fig. 7.3.12b).

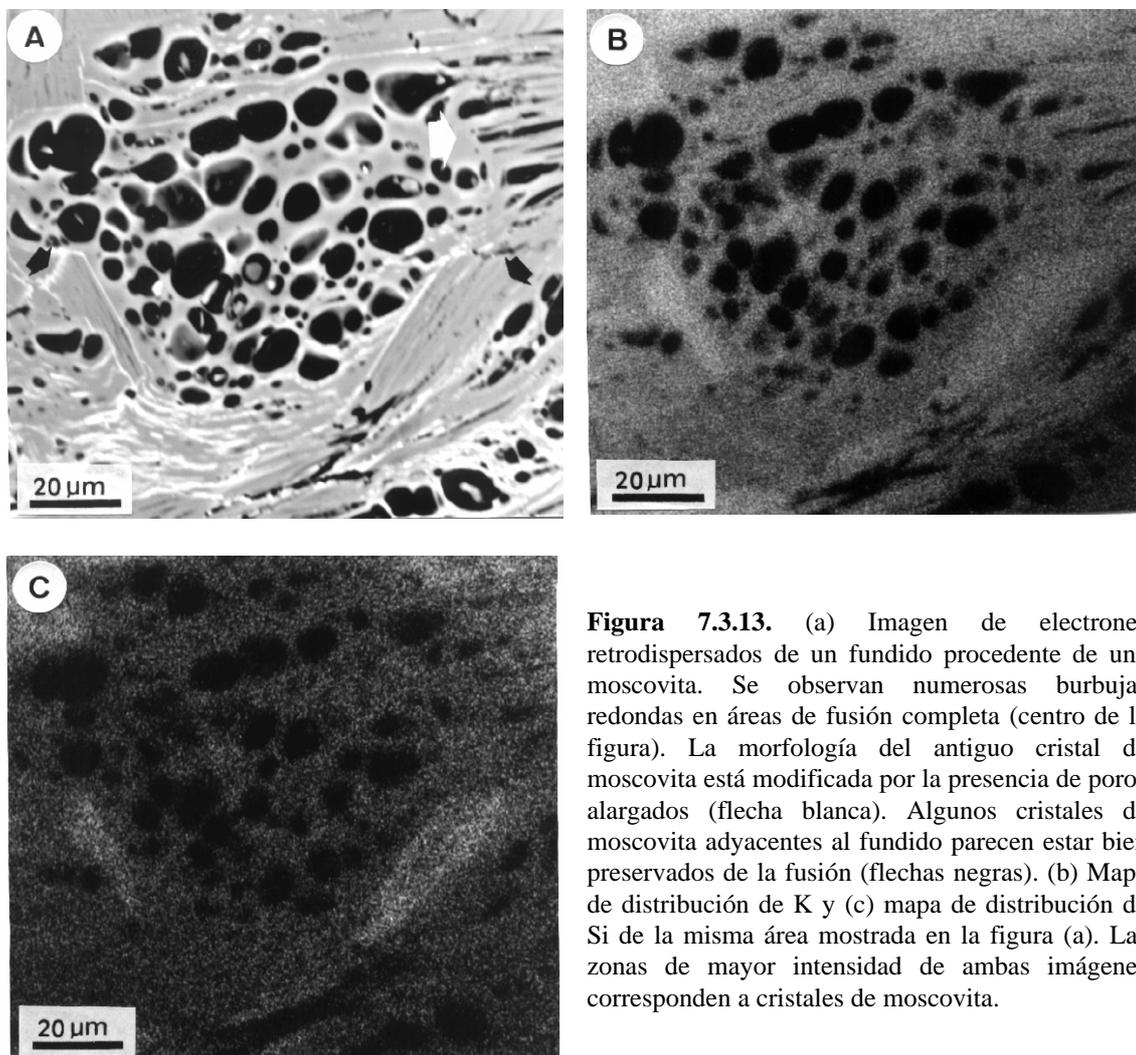


**Figura 7.3.12.** (a) Imagen de electrones retrodispersados de un agregado de moscovita parcialmente fundido. (b) Imagen de distribución del K de la misma área. Las zonas más claras corresponden a cristales de moscovita relativamente bien preservados, mientras las oscuras pertenecen a un fundido enriquecido en mullita.

En los estadios más avanzados de la transformación se pueden observar burbujas debido a la liberación de  $H_2O$  procedente de la mica deshidroxilada (fig. 7.3.13a). Estos cristales de moscovita, parcialmente fundidos, muestran una ligera reducción en [K] en los bordes de las burbujas (fig. 7.3.13b). La reducción en [K] se acompaña también por una ligera reducción del [Si] (Fig. 7.3.13c).

Los análisis de TEM de baja magnificación de la transformación de moscovita en mullita evidencian cómo esta transición sigue una evolución por pasos. El primer estadio (punto 1 en la fig. 7.3.14a) corresponde a la formación de áreas, que por simplicidad se van a llamar “cajas”, rellenas de fundido y núcleos de mullita, diseminadas en los cristales de moscovita. Un detalle de esta zona es visible en fig. 7.3.14b. Las “cajas” son

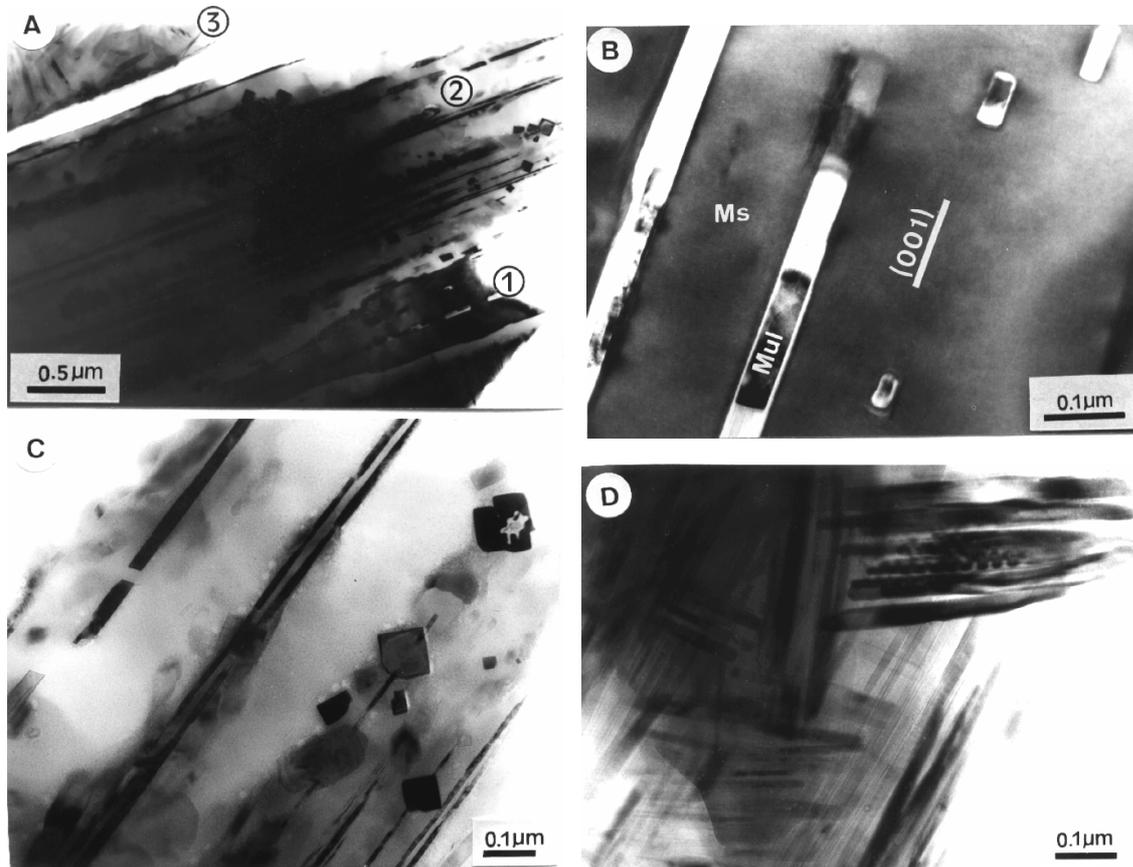
generalmente rectangulares y alargadas según una dirección cristalográfica específica: el eje más largo es paralelo a los planos basales (001) de la moscovita. La mayoría de los cristales de mullita no muestran ningún contacto con la moscovita y están rodeados por fundido. El segundo estadio (punto 2 en la fig. 7.3.14a) está caracterizado por la presencia de pseudomorfos de moscovita que incluyen múltiples cristales de mullita orientados y rodeados por fundido (fig. 7.3.14c). El último estadio de transformación (punto 3 en la fig. 7.3.14a) está caracterizado por la presencia de fibras de mullita entrecruzadas que sustituyen completamente los granos de moscovita (fig. 7.3.14d). Estas fibras muestran una disposición a  $60^\circ$  (o  $120^\circ$ ), probable herencia de estadios previos, dado que corresponden a direcciones específicas en los cristales de moscovita.



**Figura 7.3.13.** (a) Imagen de electrones retrodispersados de un fundido procedente de una moscovita. Se observan numerosas burbujas redondas en áreas de fusión completa (centro de la figura). La morfología del antiguo cristal de moscovita está modificada por la presencia de poros alargados (flecha blanca). Algunos cristales de moscovita adyacentes al fundido parecen estar bien preservados de la fusión (flechas negras). (b) Mapa de distribución de K y (c) mapa de distribución de Si de la misma área mostrada en la figura (a). Las zonas de mayor intensidad de ambas imágenes corresponden a cristales de moscovita.

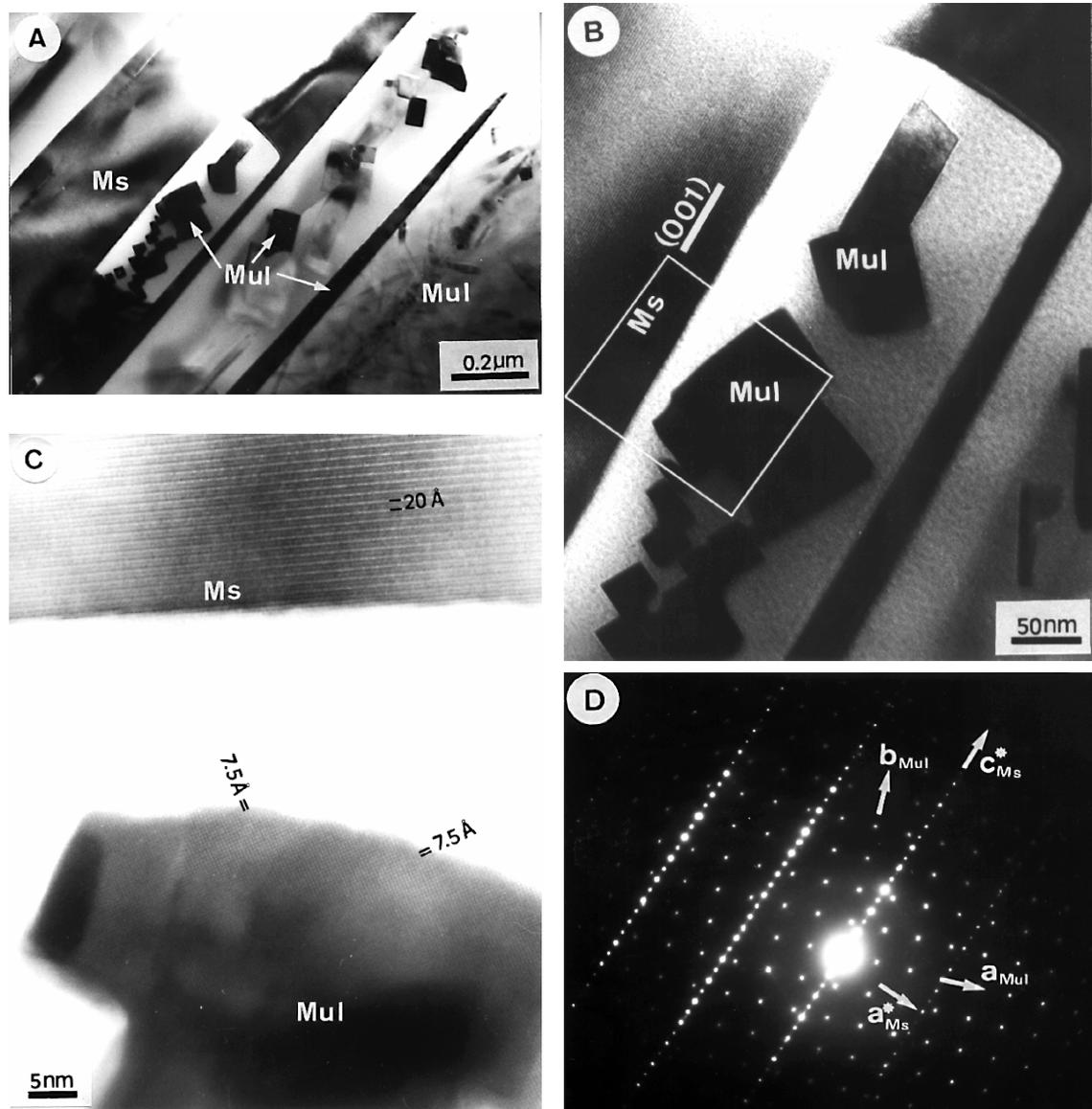
En efecto, la correspondencia entre la orientación de la moscovita y las fibras neoformadas de mullita se ha demostrado mediante el análisis de alta resolución. Se ha visto que todos los cristales de mullita situados dentro de las “cajas” presentan el eje  $c$  orientado paralelamente al plano  $(001)_{ms}$  (fig. 7.3.15a y b). La fig. 7.3.15c muestra que la

moscovita, teniendo espaciado  $d_{001} = 20 \text{ \AA}$  es un politipo  $2M_1$ , mientras la sección basal de la mullita presenta los espaciados  $d_{010}$  y  $d_{100} \cong 7,5 \text{ \AA}$ . Este cristal de mullita muestra su eje  $c$  paralelo a las direcciones  $[310]$  o  $[010]$  de la vecina moscovita, como se ha deducido por difracción de electrones (fig. 7.3.15d). Los ejes  $a$  (y  $b$ ) de los distintos cristales de mullita dentro de una “caja” cualquiera son paralelos (figs. 7.3.14 y 7.3.15).

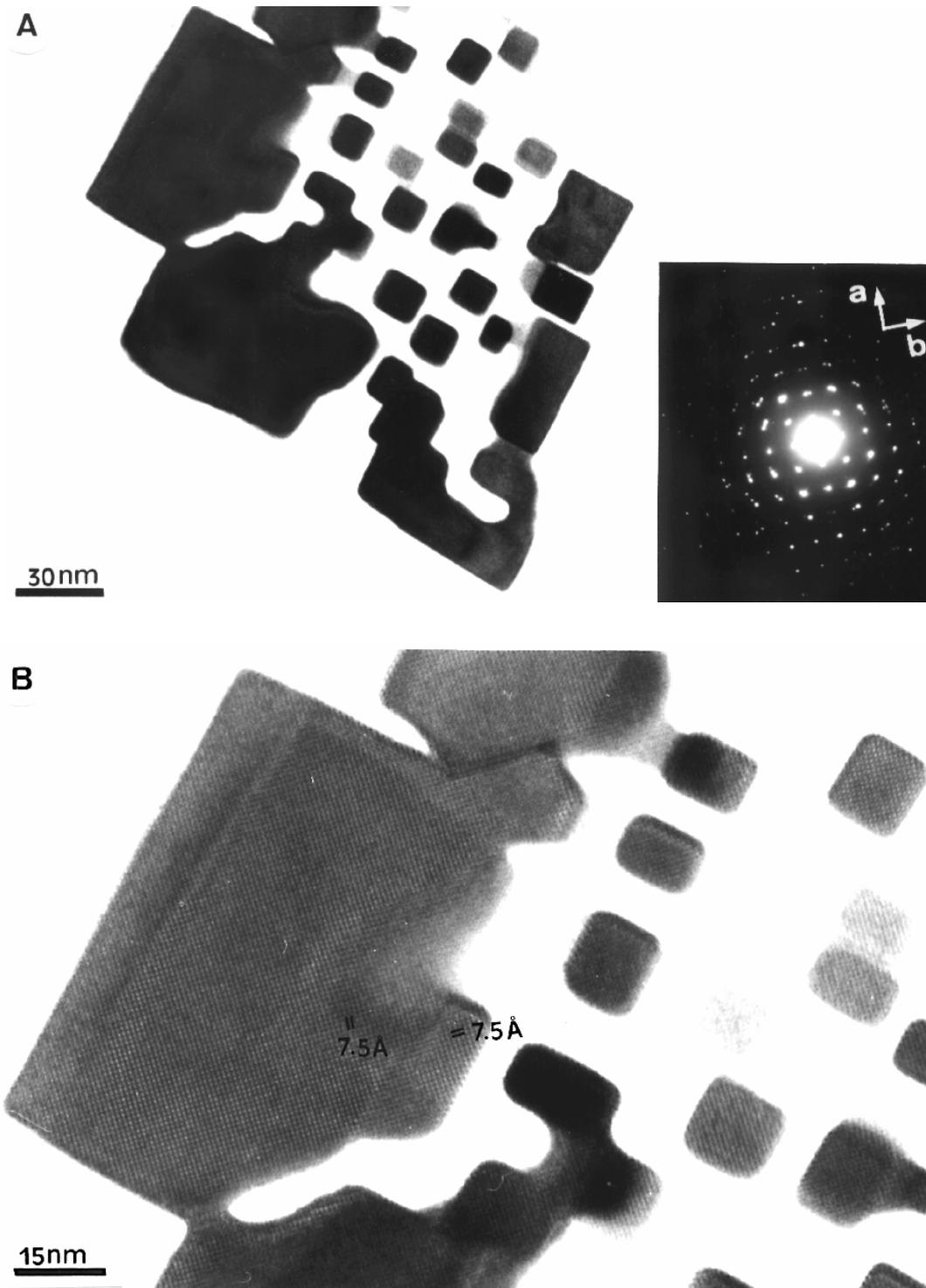


**Figura 7.3.14.** (a) Imagen al TEM de baja resolución que muestra los tres estadios de transformación de la moscovita en mullita. En el *estadio 1* la moscovita está parcialmente sustituida por mullita más fundido, que forman inclusiones dentro de los filosilicatos en forma de “cajas”. El *estadio 2* está caracterizado por pseudomorfos de moscovita, cristales orientados de mullita y fundido, mientras en el *estadio 3* la mullita aparece desorientada. (b) Inclusiones de mullita más fundido en una “caja”. La mullita está orientada según los planos basales de la moscovita. (c) Imagen que corresponde al estadio 2 donde se observan cristales de mullita orientada más fundido. Las secciones basales y longitudinales de los cristales de mullita definen dos tipos de orientación de la mullita contenida en el fundido. (d) mullita desorientada más fundido (estadio 3): los agregados de fibras de mullita forman entre sí un ángulo de  $60^\circ$ .

Sin embargo, se ha observado también que, durante un estadio más avanzado en el desarrollo de la mullita, cuando los cristales se tocan entre sí, el resultado final es un mosaico de cristales donde los ejes  $a$  (y  $b$ ) muestran una ligera rotación alrededor del eje  $c$  (unos pocos grados), que da lugar a unas reflexiones satélites bien marcadas en la imagen de difracción de electrones (fig. 7.3.16a). De todas maneras este fenómeno es evidente sólo con una difracción de electrones de elevado orden y es difícil observarlo directamente cuando las imágenes de TEM de alta resolución de los cristales de mullita son perpendiculares al eje  $c$  (fig. 7.3.16b).

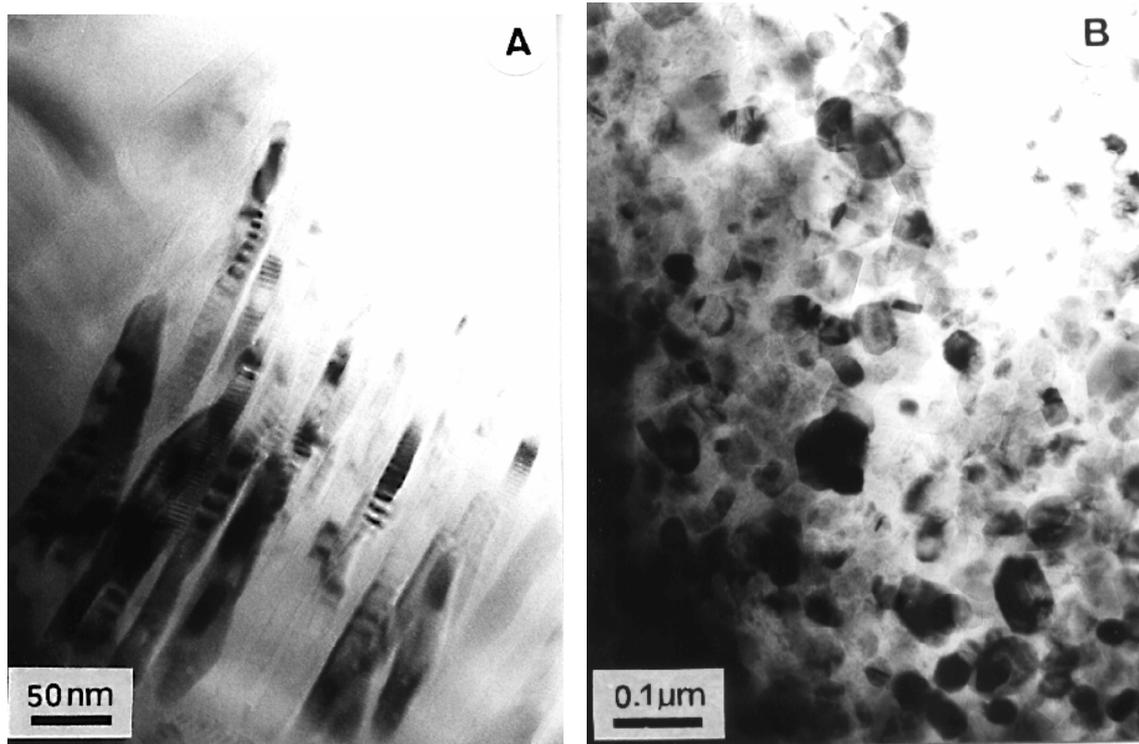


**Figura 7.3.15.** Imagen al TEM de baja resolución similar a la figura 7.3.15a donde se pueden observar los tres estadios de transformación de la moscovita. (b) Detalle de la inclusión en una de las “cajas” de la imagen anterior. La mayoría de las fibras de mullita dentro de esta “caja” están orientadas con el eje cristalográfico  $c$ , paralelo a los planos basales de la moscovita y perpendicular al plano de la imagen. (c) Misma imagen que la anterior aumentada de tamaño y que permite observar el espaciado  $d_{001} = 20 \text{ \AA}$  para la moscovita (politipo  $2M_1$ ) y los espaciados  $d_{100}$  y  $d_{010} = 7,5 \text{ \AA}$  para la sección basal de mullita. (d) Imagen de difracción de electrones de la figura anterior. La orientación de la mullita corresponde a una sección basal y los ejes cristalográficos  $c^*$  y  $a^*$  de la vecina moscovita aparecen visualizados.



**Figura 7.3.16.** (a) Cristal esquelético de mullita visto según el eje cristalográfico *c*. La figura de difracción de electrones muestra la rotación de las fibras alrededor del eje *c*. (b) Imagen de TEM de alta resolución efectuada sobre la misma sección basal de mullita.

En el estadio 3, que está caracterizado por el crecimiento de numerosas fibras de mullita orientadas según su eje *c*, se observa (fig. 7.3.17a) una superposición de estos cristales entrecruzados con otras fibras de mullita subyacentes y con orientación diferente (los 60° observados en la fig. 7.3.14d). Una sección perpendicular al eje más largo de las fibras (fig. 7.3.17b), revela que la cantidad de fibras en este último estadio es muy elevada (~250 cristales/ $\mu\text{m}^2$ ), evidenciando cómo en estas áreas la moscovita se ha transformado totalmente en mullita más fundido.



**Figura 7.3.17.** (a) Imagen de agregados de fibras de mullita orientados según una sección longitudinal. Se observan numerosos entrecruzamientos entre estas fibras con otras subyacentes que producen imágenes de “moire”. (b) Otro agregado de mullita parecido al anterior visto con el eje *c* orientado ~ perpendicularmente al plano de la imagen.

Los resultados de la microscopía electrónica analítica (AEM) de los cristales de moscovita, así como sus productos de reacción de alta temperatura están representados en la tabla 7.3.6. Los errores producidos por la pérdida de [K] se corrigieron calculando su concentraciones a 30 y 200 s de tiempo de exposición al haz de electrones y reduciendo los valores de K a 0 s, como ha sido descrito por Worden et al. (1987).

Una fórmula representativa de la moscovita es:



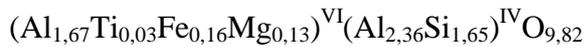
que muestra sustituciones significativas de tipo paragonítico, fengítico e íltico.

**Tabla 7.3.6.** Composición elemental representativa AEM (% atómico) de moscovita (Ms), mullita (Mul) y fundido.

Elemento	Ms		Mul		Fundido		
	1	2	1	2	1	2	3
Mg	0,54	0,67	0,41	0,85	1,03	0,38	-
Al	15,03	14,10	25,62	25,53	10,02	9,29	10,92
Si	17,97	18,83	10,72	10,46	21,23	23,44	20,70
Ti	0,30	0,06	-	0,20	-	-	0,28
Fe*	1,40	0,64	1,19	1,01	0,89	0,41	0,64
Na	0,52	0,91	-	-	2,19	1,21	2,59
K	3,49	4,29	-	-	3,27	2,27	2,86
O**	61,81	60,51	62,06	61,96	61,38	63,01	62,02

\*todo el Fe está expresado como Fe<sup>3+</sup>; \*\*% de oxígeno está calculado por diferencia; - no detectado

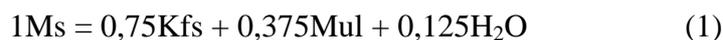
Si se describe la mullita según la fórmula  $Al_2^{VI}(Al_{2+2x}Si_{2-2x})^{IV}O_{10-x}$  que considera vacancias de oxígeno (Cameron, 1977), una fórmula representativa de la ésta es:



correspondiente al análisis n. 2 de la mullita en la tabla 7.3.6, y que proporciona un valor de  $x = 0,18$  que es ligeramente más bajo que el obtenido por difracción de rayos X ( $x = 0,25$ ) siguiendo los datos de Cameron (1977). Esta discrepancia puede ser explicada, considerando que algún Al en posición octaédrica está sustituido por Fe<sup>3+</sup>, Ti o Mg, lo que induce un ligero cambio en los parámetros cristalográficos (Chandhuri y Patra, 2000). En particular el Fe<sup>3+</sup> se incorpora preferentemente en posición octaédrica en la mullita 3:2 si se compara con una mullita 2:1 (Schneider y Pleger, 1993).

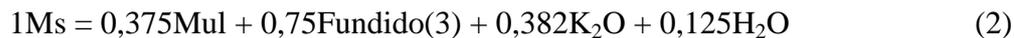
El fundido se enriquece en Si y empobrece en Al si se le compara con la mica de partida, hecho que se explica fácilmente por la inclusión del Al en la mullita neoformada. Los álcalis (Na y K) se concentran en el fundido, dado que no entran en la estructura de la mullita.

Considerando la reacción teórica por descomposición de la moscovita, el balance de masas del sistema K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O puede ser expresado así:

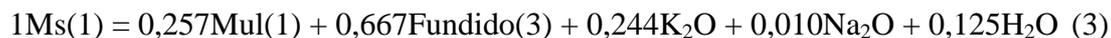


La reacción 1 podría ser aplicada si se formara feldespato potásico. Sin embargo, no se ha observado la presencia de este mineral.

Si se considera la composición del fundido n. 3 (tabla 7.3.6), se debería aplicar la siguiente reacción:



Con la reacción 2 y los resultados AEM (tabla 7.3.6), la reacción de transformación de moscovita a mullita más un fundido puede ser obtenida mediante análisis de regresión (error estándar estimado: 0,02):



La reacción 3 evidencia que la transformación de moscovita a mullita causa la formación de un fundido metaestable con una composición parecida a la de un feldespato potásico (un poco deficitario en K). Pone de manifiesto, también, cómo los álcalis se pierden durante el proceso, debido probablemente a su elevada movilidad según los planos basales de la moscovita deshidroxilada. El agua se pierde de la misma manera conforme progresa la deshidroxilación.

Analizando en conjunto todos los datos de este apartado, parece que el proceso de transformación de moscovita a mullita, que empieza con la deshidroxilación, no progresa de manera homogénea en los cristales de moscovita, sino que comienza donde algún defecto u otra deshomogeneidad en la estructura de la moscovita desencadena la liberación de hidroxilos  $\text{OH}^-$  de los octaedros vecinos. Los grupos  $\text{OH}^-$  en los niveles octaédricos se pierden de acuerdo con la reacción:  $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Aines y Rossman (1985) propusieron que la migración de  $\text{H}^+$  de los grupos  $\text{OH}^-$  causa la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  por deshidroxilación de la moscovita. Las moléculas de agua neoformadas salen de la estructura siguiendo, en un primer momento, la dirección de los anillos distorsionados de Al en coordinación 6 (Mazzucato et al., 1999) y posteriormente se desplazan desde los planos basales (Gaines y Vedder, 1964; Sánchez Navas, 1999). Los álcalis (K y Na) se pierden junto al agua (Grapes, 1986). La pérdida de K y  $\text{H}_2\text{O}$  está claramente evidenciada por la abertura de las láminas de moscovita según los planos  $(001)_{\text{ms}}$ .

En estadios más avanzados, la liberación de agua causa la formación de burbujas en el interior de los cristales en áreas donde hay una reducción en álcalis, cómo se ha observado en la fig. 7.3.13b. Este hecho confirma la idea de que agua y álcalis migran juntos fuera de la moscovita.

Dado que el agua no se pierde de manera homogénea en los cristales deshidroxilados de moscovita, algunas áreas presentarán una deshidroxilación más avanzada que otras. Este fenómeno puede tener fuertes implicaciones en la formación de fases de alta temperatura ya que el agua juega un papel importante en la evolución de los minerales de alta temperatura (Rubie, 1986). Es en esas áreas particulares, donde existe una concentración relativamente elevada de agua, donde se produce la fusión de la

moscovita deshidroxilada. Este hecho se ha confirmado con el TEM por la formación de “cajas” de fundidos diseminadas en las láminas de moscovita. De acuerdo con Brearley y Rubie (1990), el fundido se encuentra inicialmente subsaturado en agua y absorberá cualquier otra molécula de H<sub>2</sub>O liberada por la moscovita deshidratada, inhibiendo parcialmente otras fusiones. Si se alcanza la saturación de H<sub>2</sub>O en el fundido, se liberará vapor de agua que contribuye a formar burbujas y a extender la fusión. Además, se sabe que el K (y el Na) que sale de la estructura de la moscovita junto al agua es un excelente agente de fusión, comúnmente utilizado en la industria cerámica (Peters e Iberg, 1978).

Cuando se verifica la fusión parcial de la moscovita, comienza la nucleación y el crecimiento de la mullita. Todos los cristales dentro de las “cajas” (estadio 1), están cristalográficamente orientados según direcciones específicas con respecto a la moscovita: los ejes *c* de la mullita están paralelos a los planos basales (001) de la moscovita. En particular, la dirección [001]<sub>mul</sub> es paralela a la dirección [310]<sub>ms</sub> o [010]<sub>ms</sub>, como viene indicado por las imágenes de difracción de electrones. Parece confirmarse, además, que el remplazamiento de la moscovita es de tipo epitáctico, como se ha indicado en el apartado anterior. Además, este proceso es energéticamente más favorable que la nucleación de una nueva fase (ej. mullita) desde el fundido. La minimización de energía se puede explicar porque la mullita, procedente de la moscovita, aparece a temperaturas cercanas a 900 °C, es decir casi 700 °C por debajo de la temperatura de formación de la mullita obtenida por fusión de una mezcla estequiométrica de sílice y alumina (1650 °C), o 350 °C menos de la obtenida por Aksay et al. (1991) por fusión de una solución coloidal.

Las observaciones al TEM no evidencian ningún contacto entre la moscovita y la mullita, y esto podría ser un argumento en contra del remplazamiento epitáctico antes sugerido. Pero, las orientaciones de los cristales de mullita dentro de las “cajas” todas en el mismo sentido y con tan sólo una desviación de pocos grados, como se ha observado por difracción de electrones, apoya la hipótesis del remplazamiento epitáctico. Si la nucleación hubiese sido casual, sería extremadamente difícil que todos los cristales que nuclean a partir del fundido tuvieran idéntica orientación. Por lo tanto, la evidencia de un contacto entre la moscovita y la mullita neoformada debería ser buscada en un estadio aún anterior al que se ha clasificado como “estadio 1” en este apartado (y que no ha sido observado).

En el estadio 2, el fundido procedente de diferentes “cajas” se une en una única área más grande de fundido enriquecido en sílice y que incluye muchos cristales de mullita. Estos cristales tienden a crecer como agujas alargadas según el eje *c*. El crecimiento es tan rápido en la dirección [001]<sub>mul</sub> porque está controlado por interfase y no por difusión. Hülsmans et al. (2000) han expuesto cómo el crecimiento de la mullita según la dirección [001]<sub>mul</sub>, está controlada por la interfase, mientras que el crecimiento según las direcciones [100]<sub>mul</sub> y [010]<sub>mul</sub> está controlada por difusión. En efecto, en las

direcciones perpendiculares al eje  $c$  de la mullita no se puede heredar ninguna unidad estructural de la moscovita anterior.

La microestructura final de la mullita es el resultado de la unión de muchos cristales que reducen el área superficial y, por tanto, la energía superficial. Los grandes cristales de mullita del estadio 3 muestran una estructura en mosaico. Este proceso evidencia una distorsión de unos pocos grados en las direcciones  $[100]_{mul}$  (y  $[010]_{mul}$ ) dentro de cada cristal de mullita. El grado de distorsión dentro de esta estructura en mosaico, que causa una difracción de electrones difusa o bien marcada, parece ser el responsable de la distinción de la mullita en D o S (D para difusa y S para bien marcada; Aksay et al., 1991). La mullita aquí estudiada parece ser de tipo S.

En esta última fase, los cristales de mullita se entrecruzan los unos con los otros, pero preservan la orientación original de los ejes  $c$ , cruzándose constantemente a  $60^\circ$  y confirmando así la naturaleza epitáctica de la transformación de moscovita en mullita, ya que estas orientaciones corresponden con las direcciones  $[310]$  y  $[010]$  de la moscovita; direcciones según las cuales se alinean cadenas octaédricas, que se orientan paralelamente al eje  $c$  de la mullita.

## 7.4. Ensayos físicos

### 7.4.1. Ensayos hídricos

Las propiedades hídricas ayudan a entender el comportamiento de los materiales frente a los fluidos (agua principalmente), y la forma de absorber o de evaporar dichos fluidos. Dado que en la mayor parte de los casos, los procesos de alteración dependen de la circulación de agua en el interior de los sólidos porosos (Charola y Lazzarini, 1986), los ensayos hídricos son importantes para valorar su durabilidad.

La presencia de elevada humedad en la piedra u otro material de construcción reduce su resistencia mecánica, la vuelve propensa a la colonización de microorganismos, facilita la degradación química de sus componentes debido a procesos de hidrólisis, hidratación, oxidación, etc. y también acelera su degradación física por los procesos de cristalización del hielo (Esbert et al., 1991) o por un aumento de volumen en presencia de minerales hinchables como las esmectitas. Variaciones en el pH del agua pueden causar también disolución y otros procesos de ataque químico. Además, el agua es el agente de transporte de especies gaseosas (por ejemplo el CO<sub>2</sub> que causa la disolución de rocas calcáreas) y de otros compuestos que causan alteración como son, entre otros, las sales solubles que son transportadas al interior de la roca y por evaporación cristalizan (Evans, 1970; Winkler, 1987; Arnold y Zehnder, 1989).

Por otro lado, la respuesta de los materiales lapídeos frente al agua está estrechamente relacionada con su petrografía. Variaciones significativas en la composición mineralógica y textural del material implican variaciones en sus características hídricas, porque conllevan modificaciones en el sistema poroso (Valdeón et al., 1993), lo que modifica no sólo la cantidad de agua que se puede retener, sino también su movilidad. Así, el grado de unión intergranular, la presencia de anisotropías, el grado de conexión entre poros y fisuras y el radio de acceso de poros son factores que condicionan la circulación de fluidos por el seno de los materiales.

En obras de restauración, cuando se plantea la sustitución de piezas muy deterioradas por otras nuevas, es útil tener en cuenta no sólo criterios estéticos, texturales, composicionales, etc. sino similitudes en el comportamiento hídrico, con el fin de no provocar migraciones diferenciales de humedad que perjudiquen a otras zonas del edificio. El aporte de agua a la piedra es ocasional en el caso del agua de lluvia y continuo cuando se trata de agua subterránea. En efecto, este fenómeno se manifiesta sobre todo en los materiales situados en el basamento de los edificios, dado que la humedad del suelo se traspasa a los materiales más próximos, ocasionando variaciones sensibles en su contenido en agua y favoreciendo los procesos de alteración. Asimismo, es útil conocer las características hídricas de los materiales de construcción cuando se evalúa la

idoneidad de tratamientos consolidantes y/o protectores y comparar la capacidad sortiva antes y después de la aplicación de los productos.

Según se observa en las gráficas 7.4.1 y 7.4.2, en el ensayo de absorción libre las muestras de ladrillos cocidos a temperatura más alta (1100 °C), son las que al finalizar el ensayo retienen la menor cantidad de agua. Sin embargo, si se consideran las otras temperaturas, el comportamiento entre muestras de Guadix y de Víznar es distinto.

En Víznar las muestras de temperatura intermedia (V8, V9 y V10) absorben mayor cantidad de agua y lo hacen con mayor rapidez respecto a V7 y V11 (fig. 7.4.1a). Esto se debe a la presencia de fisuras por transformación de la calcita en portlandita (véanse las reacciones 2 y 3 en el apartado 7.3). Estas diferencias se confirman con el ensayo de desorción (fig. 7.4.1b).

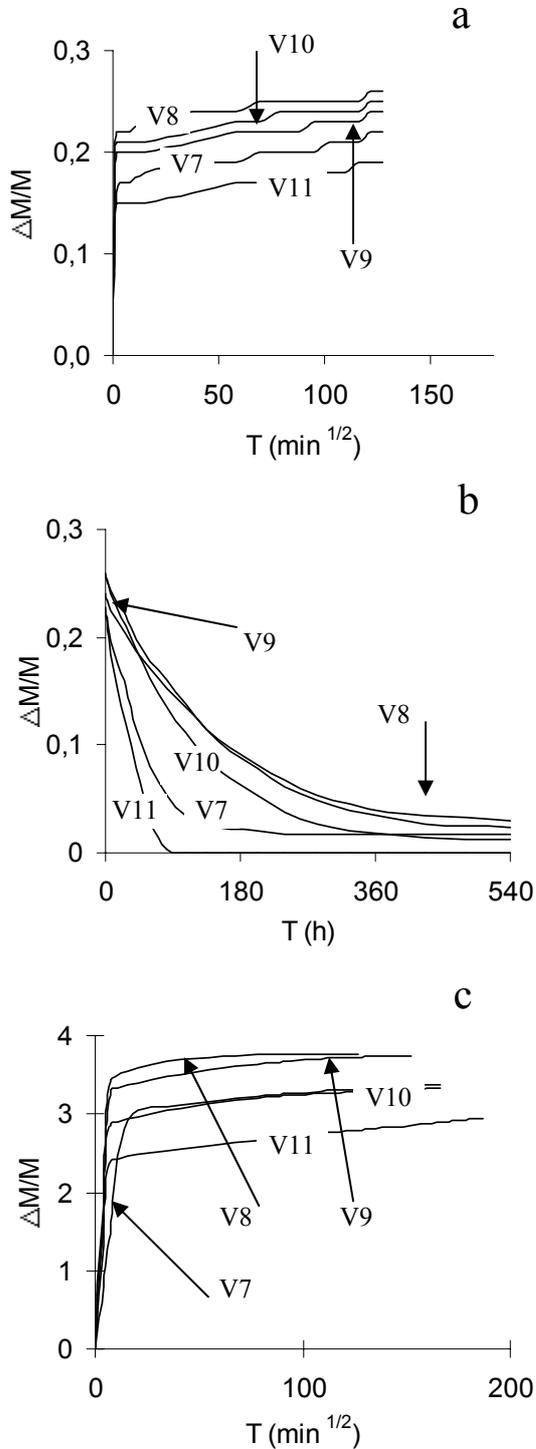
Considerando los ladrillos de Guadix, conforme baja la temperatura de cocción, aumenta la capacidad de retener agua, y por contra, la velocidad de absorción es más baja al aumentar la temperatura (fig. 7.4.2a). De la misma forma que es importante que el agua no se introduzca en el material, o si lo hace que sea lentamente; es también importante que la eliminación del agua absorbida se realice de forma rápida, ya que una prolongada retención de la humedad en el interior del material, favorece los procesos físico-químicos de deterioro. En este sentido, los resultados del ensayo de desorción son idénticos al caso anterior: son siempre las muestras de 1100 °C las que pierden con más rapidez el agua contenida en su interior. La muestra G9 tiene un comportamiento anómalo, en cuanto al final del ensayo su peso es menor del de partida, posiblemente por pérdida de material debido a alguna mínima rotura de la probeta en el ensayo, no apreciable a simple vista (fig. 7.4.2b).

Según Vos (1976, 1978), partiendo de una muestra saturada, el secado se caracteriza por presentar dos etapas. En la primera la pérdida de peso es rápida y constante y depende exclusivamente de la temperatura y humedad relativa; la superficie está tan húmeda que el valor de presión de vapor es máximo. A partir de un punto determinado (segunda etapa) cuando los poros del material no son capaces de transferir agua a la superficie, la pérdida de peso es lenta y la evaporación tendrá lugar en el interior.

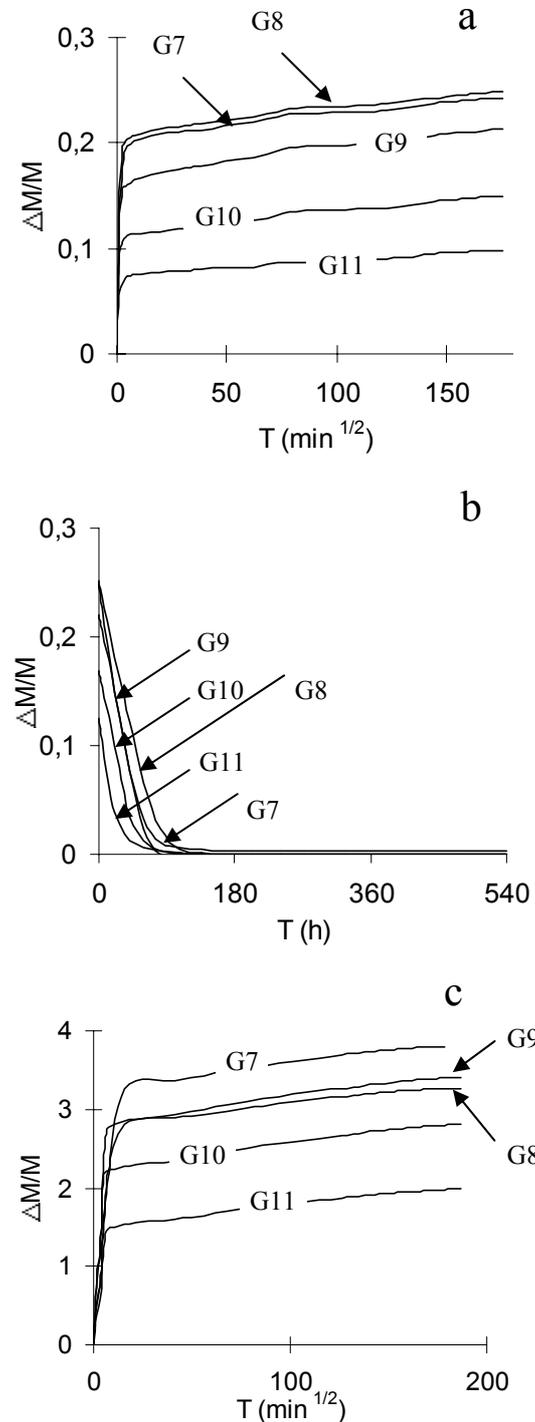
La ascenso de un líquido en un tubo capilar viene producido por la tensión superficial  $\sigma$ , dependiendo de las magnitudes relativas de la cohesión del líquido y de la adhesión del mismo a las paredes del capilar. Si el radio de un capilar cilíndrico es  $r$  y el ángulo de contacto líquido-pared es  $\theta$ , la altura  $h$  alcanzada por el líquido es inversamente

proporcional al radio del capilar  $r$  (Ley de Jurin):  $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\gamma r}$  (en: Giles et al., 1994),

donde  $\gamma$  es el peso específico del líquido (para el agua,  $\gamma = 1 \text{ g/cm}^3$ ). Sin embargo, la tasa de succión capilar es directamente proporcional al radio  $r$ .



**Figura 7.4.1.** Incremento de peso por absorción libre (a), secado (b) y capilaridad (c) de los ladrillos de Víznar versus el tiempo.



**Figura 7.4.2.** Incremento de peso por absorción libre (a), secado (b) y capilaridad (c) de los ladrillos de Guadix versus el tiempo.

En Víznar (fig. 7.4.1c) es V10 la muestra que absorbe con mayor rapidez el agua por capilaridad, mientras que la más lenta es la muestra de 700 °C. Al finalizar el ensayo (a los 25 días), V8, V9 y V10 se agrupan en base al mayor contenido en agua; V11 es la que absorbe menos agua.

**Tabla 7.4.1.** Parámetros hídricos de los ladrillos de Víznar:  $H$  = contenido de humedad relativa;  $A_l$  = absorción libre;  $A_f$  = absorción forzada;  $A_x$  = grado de interconexión de los poros;  $C_a$  = coeficiente de absorción;  $C_d$  = índice de desorción;  $S$  = coeficiente de saturación;  $P_a$  = porosidad abierta;  $I_p$  = índice de porosidad;  $D_A$  = densidad aparente;  $D_R$  = densidad real;  $C$  = capilaridad;  $C_c$  = coeficiente de capilaridad;  $A$  = ascensión por capilaridad.

	V7	V8	V9	V10	V11
H (%)	1,79	2,72	3,26	1,88	0,41
$A_l$ (%)	21,35	25,58	23,69	25,39	18,72
$A_f$ (%)	21,80	25,60	23,71	25,49	21,96
$A_x$ (%)	2,06	0,08	0,08	0,39	14,75
$C_a$	0,078	0,107	0,098	0,104	0,075
$C_d$	0,166	0,328	0,326	0,239	0,058
$S$ (%)	88,09	95,49	92,45	91,07	74,63
$P_a$ (%)	36,14	41,06	36,97	40,58	31,21
$I_p$	0,57	0,70	0,62	0,68	0,48
$D_A$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,67	1,60	1,60	1,60	1,65
$D_R$ (g cm <sup>-3</sup> )	2,63	2,72	2,58	2,69	2,46
$C$ (g cm <sup>-2</sup> )	2,96	3,20	3,09	2,97	2,66
$C_c$ (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,20	0,53	0,48	0,47	0,39
$A$ (cm min <sup>-1/2</sup> )	0,54	1,35	1,45	1,50	1,57

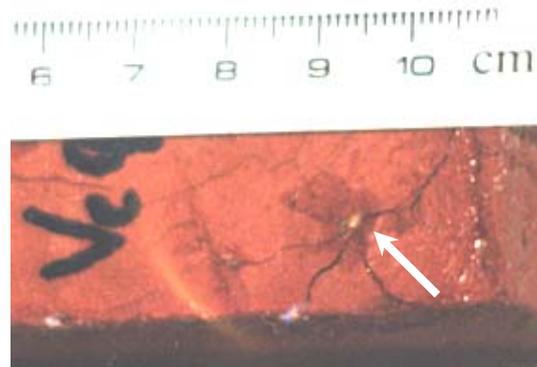
**Tabla 7.4.2.** Parámetros hídricos de los ladrillos de Guadix:  $H$  = contenido de humedad relativa;  $A_l$  = absorción libre;  $A_f$  = absorción forzada;  $A_x$  = grado de interconexión de los poros;  $C_a$  = coeficiente de absorción;  $C_d$  = índice de desorción;  $S$  = coeficiente de saturación;  $P_a$  = porosidad abierta;  $I_p$  = índice de porosidad;  $D_A$  = densidad aparente;  $D_R$  = densidad real;  $C$  = capilaridad;  $C_c$  = coeficiente de capilaridad;  $A$  = ascensión por capilaridad.

	G7	G8	G9	G10	G11
H (%)	0,68	0,21	0,08	0,04	0,03
$A_l$ (%)	24,29	24,84	23,15	14,94	9,85
$A_f$ (%)	24,85	25,14	23,90	16,76	12,51
$A_x$ (%)	2,25	1,19	3,14	10,86	21,26
$C_a$	0,088	0,097	0,078	0,053	0,033
$C_d$	0,071	0,079	0,061	0,053	0,037
$S$ (%)	87,17	88,16	82,96	74,98	65,89
$P_a$ (%)	38,63	39,28	37,41	27,49	19,45
$I_p$	0,69	0,66	0,62	0,44	0,32
$D_A$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,58	1,58	1,61	1,83	1,97
$D_R$ (g cm <sup>-3</sup> )	2,66	2,62	2,62	2,65	2,61
$C$ (g cm <sup>-2</sup> )	3,30	3,19	3,05	2,50	1,84
$C_c$ (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,27	0,29	0,44	0,44	0,21
$A$ (cm min <sup>-1/2</sup> )	0,69	0,81	1,39	1,59	1,05

En Guadix la absorción por capilaridad es más rápida en G9 y en G10 mientras es más lenta a 700 y 800 °C; acabado el ensayo (en 25 días) siempre se encontró que la probeta de más alta temperatura era la que tenía el menor contenido en agua y, en

general, el orden decreciente de las cantidades de agua coincidía con el aumento de la temperatura de cocción (fig. 7.4.2c).

Todos los parámetros hídricos de los ladrillos de Víznar y Guadix están representados en las tablas 7.4.1 y 7.4.2. Nótese cómo en Guadix los valores de absorción, saturación y porosidad disminuyen, mientras que aumenta la densidad conforme se incrementa la temperatura de cocción. En Víznar esta evolución se ve modificada por el desarrollo de fisuras y microporos a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C (fig. 7.4.3). En Guadix los valores de Pa sufren una primera fuerte disminución (un 20%) cuando pasan desde los 900 a los 1000 °C, indicando que la vitrificación ha tenido lugar. En Víznar la reducción de la porosidad ocurre con 100 °C más de incremento (de 1000 a 1100 °C), manteniendo casi el mismo orden de magnitud. Los índices de desorción (Cd) son sistemáticamente más bajos en Guadix, sea cual fuese la temperatura elegida, lo que indica una mayor velocidad de secado. Además, la pérdida del agua es más rápida cuanto más alta es la temperatura de cocción, mientras en Víznar esto se verifica con las muestras de más baja y más alta temperatura (V7 y V11). Entre estas temperaturas extremas, sólo V11 consigue tener valores de Cd comparables con los de Guadix.



**Figura 7.4.3.** Típico aspecto de las fracturas que se generan en los ladrillos de Víznar por transformación de calcita en portlandita.

El hecho que V7 y V11 presenten los valores más bajos de absorción libre (Al) e índice de desorción (Cd) se debe a la ausencia de fisuras y microporos en estos ladrillos: a 700 °C no se ha alcanzado todavía la temperatura de transformación de calcita a óxido de calcio y a 1100 °C el elevado grado de vitrificación, claramente visible al microscopio electrónico de barrido (fig. 7.3.5e, apartado 7.3), y calculado también por difracción de rayos X (tabla 7.3.4, apartado 7.3), contrarresta la fuerza de expansión ejercida por la portlandita. Otra hipótesis que puede explicar la ausencia de fisuras en estos ladrillos ha sido sugerida por Laird y Worcester (1956); según estos autores, el fenómeno de la “rotura por caliche” desaparecería a altas temperaturas debido al desarrollo de un “halo” de aluminosilicatos que, rodeando los granos de óxido de calcio, impedirían el acceso del vapor de agua. Además, la sinterización de los cristales de CaO a estas temperaturas, podría ocasionar la reducción de microporosidad, previniendo la rápida hidratación de esta fase.

Para evaluar el grado de interconexión de los poros y cómo se iba modificando tras la cocción, se han comparado los valores de absorción libre (Al) y forzada (Af). Este valor (Ax, tabla 2) es igual a:

$$A_x = \frac{A_f - A_l}{A_f} \times 100$$

y está directamente relacionado con la tortuosidad del sistema poroso del material. Y dado que una gran cantidad de procesos de alteración dependen de la circulación del agua en el interior de los poros (Charola y Lazzarini, 1986), este parámetro es importante para evaluar la durabilidad de los materiales. A medida que disminuye la facilidad de comunicación entre los poros, aumenta la diferencia entre Af y Al. Los valores más altos se observan en las muestras de más alta temperatura y son similares. Pero, si se considera la evolución desde los 700 hasta los 1100 °C, es evidente que en Víznar la interconexión de los poros mejora sensiblemente entre los 800 y 1000 °C, mientras empeora en Guadix conforme crece la temperatura, hasta tener altos valores a 1000 y 1100 °C, señal de un buen desarrollo de la fase vítrea y, consecuentemente, de una reducción de la comunicación entre los poros.

#### 7.4.2. Porosimetría de inyección de mercurio

Esta técnica permite conocer la distribución del tamaño de acceso de poro de los ladrillos. El tamaño es uno de los valores más importantes, ya que está relacionado con la capacidad de almacenar fluidos y la facilidad para que circulen por el interior de los materiales, lo cual es causa fundamental de su deterioro. Además, cuanto más pequeño es el diámetro de los poros, mayores son las presiones de cristalización que transmiten el hielo y las sales a las paredes de los poros en los que cristalizan.

La técnica utilizada consiste en inyectar mercurio bajo presión en el sistema poroso, de forma que vaya ocupando ordenadamente los distintos tamaños de poro de mayor a menor, y determinar de forma simultánea el volumen de poros ocupados. La presión P que habrá que ejercer está relacionada con la tensión superficial del mercurio  $\phi$  y con el ángulo de contacto  $\theta$  que forma el menisco del mercurio con las paredes del capilar de radio r en el que penetra, según la relación:

$$P = - \frac{2\phi \cos \theta}{r}$$

La muestra sólida se introduce en una célula denominada penetrómetro, que consta de un depósito en el cual se coloca la muestra, previamente pesada y un vástago calibrado por el cual desciende el nivel de mercurio al irse introduciendo en los poros. La determinación de la porosidad requiere la previa evacuación del aire de la muestra y la posterior presurización para forzar la entrada del mercurio en el interior de los poros.

La principal limitación de esta técnica es que se basa en un modelo que considera los poros perfectamente cilíndricos. Sin embargo no existe ninguna cerámica u otro material de construcción que tenga todos sus poros con forma cilíndrica, siendo frecuentes las fisuras de morfología planar y los poros en “cuello de botella” (Wardlaw y McKellar, 1981).

En las tablas 7.4.3 y 7.4.4 se recogen los valores de porosimetría y densidades para los ladrillos de Víznar y Guadix. Los resultados representan la media de dos análisis para cada ladrillo.

Los valores de porosidad de los dos tipos de ladrillos se parecen. El valor más alto corresponde a V8, mientras que el más bajo pertenece a V11. En las fig. 7.4.4 se representan los diagramas pomométricos de los ladrillos de Víznar y Guadix. Más en detalle, en ambos grupos, los valores de porosidad se agrupan mayoritariamente alrededor del 34-35%, y sólo cuando se alcanzan los 1100 °C se consigue bajar aproximadamente al 25%. La diferencias más significativas se encuentran en el valor del área específica dado que los valores más altos se presentan en los ladrillos de Víznar cocidos a baja temperatura y en los de Guadix cocidos entre 1000 y 1100 °C.

**Tabla 7.4.3.** Parámetros de los ladrillos de Víznar.  $A_s$  = superficie específica de los poros ( $m^2/g$ );  $D_A$  = densidad aparente ( $g\ cm^{-3}$ );  $D_R$  = densidad real ( $g\ cm^{-3}$ );  $Pt$  = porosidad total (%).

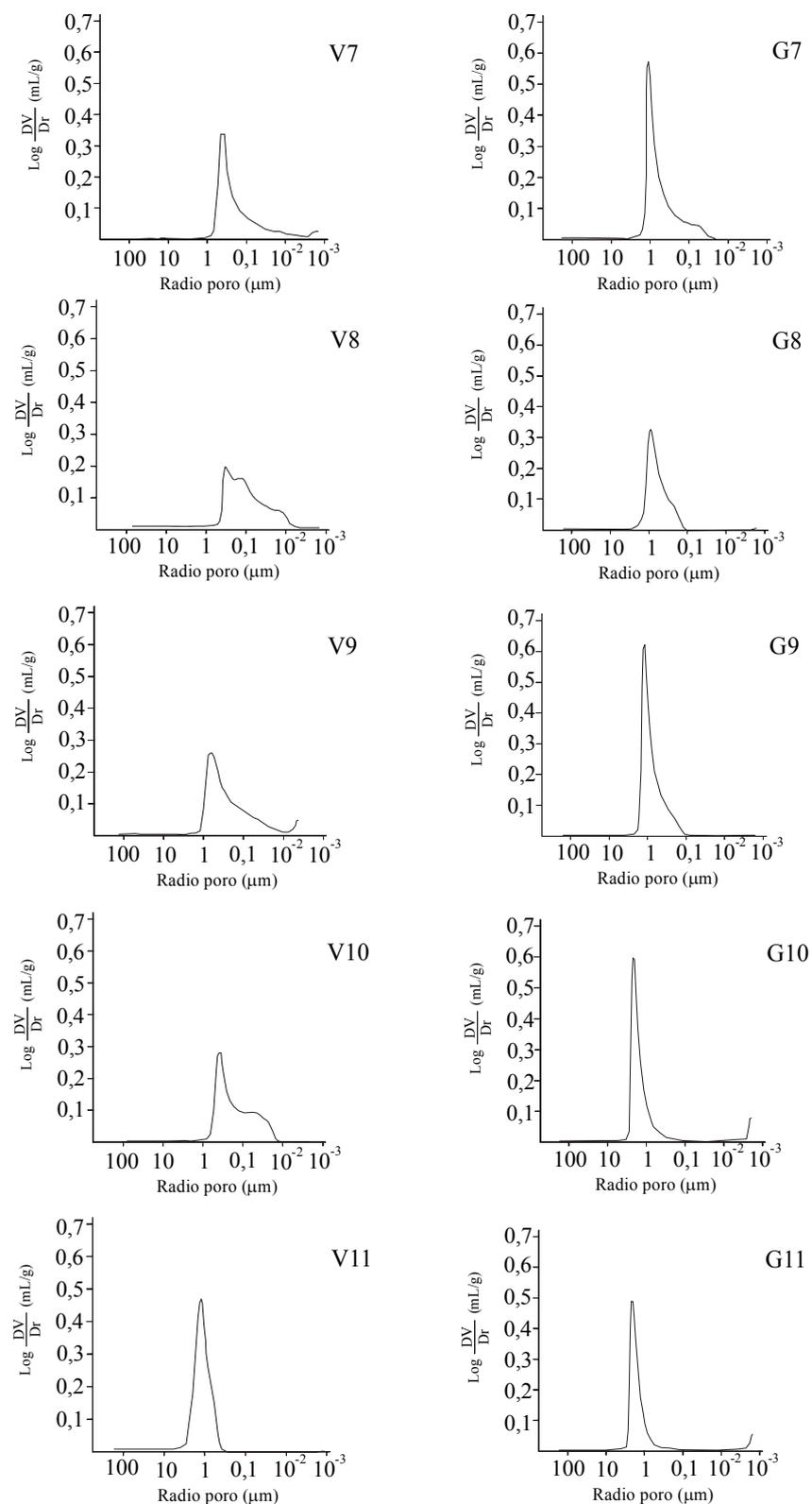
VÍZNAR	$A_s$	$D_A$	$D_R$	$Pt$
V7	12,49	1,72	2,64	34,94
V8	7,58	1,62	2,53	35,97
V9	9,21	1,61	2,53	35,82
V10	4,37	1,60	2,45	34,65
V11	1,10	1,64	2,21	24,20

**Tabla 7.4.4.** Parámetros de los ladrillos de Guadix.  $A_s$  = superficie específica de los poros ( $m^2/g$ );  $D_A$  = densidad aparente ( $g\ cm^{-3}$ );  $D_R$  = densidad real ( $g\ cm^{-3}$ );  $Pt$  = porosidad total (%).

GUADIX	$A_s$	$D_A$	$D_R$	$Pt$
G7	2,82	1,54	2,39	35,40
G8	2,11	1,54	2,19	33,87
G9	1,75	1,58	2,46	35,46
G10	7,57	1,74	2,65	34,32
G11	3,50	1,91	2,59	25,77

Los diagramas muestran una evolución de los poros de los ladrillos de Guadix, hacia los de mayor tamaño al aumentar la temperatura de cocción (fig. 7.4.4). La misma aserción se podría extrapolar a Víznar cuando se consideran sólo las temperaturas extremas, 700 y 1000 °C. Además, si en Guadix la distribución del tamaño de poro se vuelve más restringida con el aumento de la temperatura, eso no es cierto en Víznar. En efecto, en ambos grupos predominan los poros alrededor de 1  $\mu m$ , pero en Guadix es visible una progresiva desaparición con la temperatura, de los poros con tamaño entre  $10^2$  y  $10^{-1}$   $\mu m$  mientras en Víznar siguen siendo evidentes hasta los 1000 °C. Esto indica que

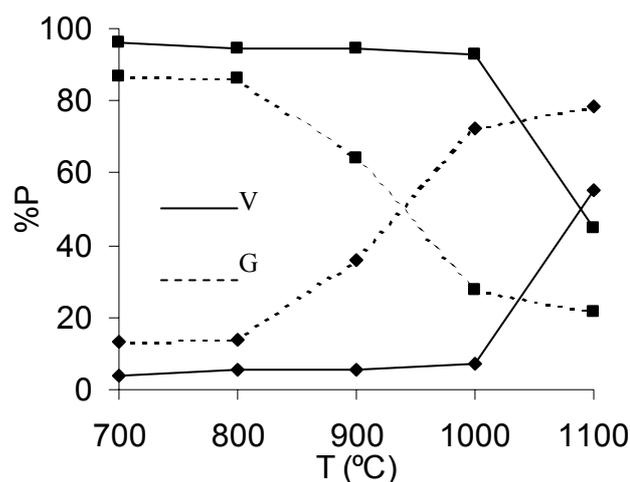
los microporos que se desarrollan por formación de óxido de calcio deben tener un tamaño comprendido entre esos valores.



**Figura 7.4.4.** Curvas pomométricas de los ladrillos de Vznar y Guadix cocidos entre 700 y 1100 °C.

Se hace más explícito el diferente comportamiento de los ladrillos de Víznar y Guadix si se agrupan los poros en dos poblaciones en base al tamaño, es decir en menores y mayores de  $1\ \mu\text{m}$ , y se observa su evolución en función de la temperatura de cocción (fig. 7.4.5). Con respecto a Víznar, en Guadix es más evidente una progresiva disminución (en %) de los poros más pequeños y un aumento de los poros de radio de acceso  $>1\ \mu\text{m}$ , conforme crece la temperatura. Tanto en ladrillos con carbonatos como en los que no hay dichas fases, los poros  $<1\ \mu\text{m}$  son mayoritarios cuando la temperatura de cocción no supera los  $900\ ^\circ\text{C}$ ; el cambio hacia los poros de mayor radio se verifica entre  $900$  y  $1000\ ^\circ\text{C}$  en el caso de Guadix mientras que en Víznar esto sucede a temperaturas próximas a  $1100\ ^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, los poros  $>1\ \mu\text{m}$  de Víznar representan aproximadamente el 55% del total de los poros, mientras en Guadix ese mismo grupo roza el 80% (fig. 7.4.5).

Estos resultados coinciden perfectamente con los valores de absorción libre (Al) obtenidos mediante ensayos hídricos (tablas 7.4.1 y 7.4.2), y las observaciones al microscopio electrónico de barrido (figs. 7.3.5 y 7.3.6), dado que la progresiva reducción del agua absorbida por las probetas de Guadix, conforme crece la temperatura, está acompañada por una gradual disminución de los poros de menor tamaño y una progresiva vitrificación de las probetas. Del mismo modo sucede en Víznar, ya que hasta los  $1000\ ^\circ\text{C}$  se han encontrados valores parecidos de absorción y porosidad, también el rango de poros se ha mantenido constante; sin embargo a  $1100\ ^\circ\text{C}$  disminuyen Al y Pa, porque la vitrificación se hace más extensiva y aumenta el porcentaje de los poros mayores de  $1\ \mu\text{m}$ .



**Figura 7.4.5.** Diagrama representativo de la distribución porométrica (en %) de los ladrillos de Víznar (V) y Guadix (G) con respecto a la temperatura. Leyenda: ■ =  $< 1\ \mu\text{m}$ ; ◆ =  $> 1\ \mu\text{m}$ .

La diferencia entre los datos de porosidad y densidad obtenidos por diferentes procedimientos (ensayos hídricos o porosimetría de inyección de mercurio) se debe, a la notable heterogeneidad de estos materiales.

#### *7.4.3. Ultrasonidos*

Al aplicar un esfuerzo mecánico a un sólido se produce en su seno una deformación, que se va transmitiendo, dependiendo de la naturaleza del esfuerzo aplicado y de las características intrínsecas del sólido. El estudio del comportamiento físico-mecánico de un material utilizado en la construcción puede ser llevado a cabo de forma no destructiva mediante el uso de la técnica de ultrasonidos, ya que permite caracterizar tanto la anisotropía de muestras en laboratorio, como formas de alteración en elementos de fabrica similares (Malesani et al., 1987). Se pueden detectar, también, defectos y heterogeneidades presentes en el seno de los materiales (espacios vacíos, fracturas, etc.) o a lo largo de grandes superficies como muros o fachadas y valorar sus posibles inestabilidades mecánicas.

Los ultrasonidos son ondas elásticas cuyas frecuencias están fuera del rango de percepción del oído humano (desde  $3 \times 10^4$  a  $10^6$  Hz). Estas ondas se propagan en medios donde existan fracciones de materia capaces de sustentar dicha propagación.

El funcionamiento de un equipo de ultrasonidos es bastante sencillo y consiste en “inyectar” en el material a examinar, ondas elásticas de tipo longitudinal por impulsos periódicos mediante un transductor (emisor) acoplado a la superficie. Después de viajar por su interior se recogen las ondas en otro transductor (receptor) y se miden las modificaciones que han experimentado dichas ondas, así como el tiempo transcurrido entre su emisión y su recepción, obteniéndose la velocidad de propagación:  $V = \frac{d}{t}$  donde  $d$  es la distancia en cm recorrida por la onda y  $t$  es el tiempo que tarda la onda a llegar al receptor. Para mejorar el contacto entre transductores y muestra, suelen utilizarse diversos tipos de interfases, sólidas o fluidas (Montoto, 1996). Las señales llegan a un sistema de registro que convierte la energía eléctrica en vibración mecánica, expresando en  $\mu s$  el tiempo empleado por las ondas para recorrer la distancia entre los transductores. Ya que el poder penetrante de una radiación es directamente proporcional a la frecuencia de la misma, los ultrasonidos están dotados de mayor poder penetrante al de las ondas sonoras; además, a causa de la pequeña longitud de onda, el fenómeno de la difracción es poco probable y un haz ultrasonoro tiene una alta penetración en un medio cualquiera sin sufrir disipaciones importantes. Esto permite concentrar notables cantidades de energía sonora sobre pequeñas superficies.

En el caso de la medida de la velocidad de propagación tanto en materiales pétreos como en ladrillos, se ha de considerar su carácter heterogéneo, discontinuo y

anisótropo, generando todo ello un diferente comportamiento ante la propagación del impulso, que se caracteriza por la atenuación de dicha velocidad debido a los fenómenos físicos de absorción y dispersión. En efecto, el tiempo de propagación del impulso ultrasónico depende de la composición mineralógica, conexiones intercristalinas, densidad, contenido de humedad y presencia de huecos en el material. Cualquier fisura, grieta o espacio lleno de aire que esté entre los dos transductores, obstruye el paso del haz ultrasónico, recorriendo éste un camino alrededor de su periferia, alargando el tiempo de propagación.

Estando la velocidad de la onda longitudinal del impulso ultrasónico ( $V_P$ ) influenciada, sobre todo por las características intrínsecas de tipo composicional y textural del material pétreo, se ha calculado su comportamiento anisótropo, más o menos marcado, según los índices de anisotropía total y anisotropía relativa en relación a un plano definido ( $\Delta M$  y  $\Delta m$  respectivamente; Guydader y Denis, 1986).

La frecuencia de 100 kHz está producida por el efecto piezoeléctrico de cristales de circonato de Pb-Ti alojados en una carcasa de metal ligero y dependientes de un campo eléctrico de alta frecuencia: las oscilaciones eléctricas inducen sobre la carcasa procesos de compresión y dilatación y, con ellos, la emisión de vibraciones de alta frecuencia. El fenómeno es reversible, por lo que si la misma carcasa de metal recibe vibraciones ultrasónicas de cualquier emisor, ésta produce una débil señal alternada. Así, el cristal de circonato de Pb-Ti puede ser utilizado simultáneamente como generador y como detector de ultrasonidos.

Las medidas se han hecho a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, necesario para valorar posibles modificaciones en las propiedades mecánicas de los ladrillos. Las muestras de Víznar han requerido un intervalo de tiempo más largo, dado el progresivo empeoramiento de sus características físicas. Los valores de velocidad han sido siempre más altos en direcciones paralelas a  $V_{P3}$ , seguidos por  $V_{P2}$  y por  $V_{P1}$ .  $V_{P1}$  tiene los valores más bajos porque los filosilicatos tienden a estar orientados paralelamente a la “tabla”, y por tanto perpendicularmente a la dirección de las ondas ultrasónicas. Los valores de  $V_{P2}$  y  $V_{P3}$  (perpendiculares al “canto” y a la “testa”, respectivamente) se parecen pero el primero es un poco más bajo porque a lo largo de las caras sobre las que se mide este valor, se efectúa el corte de las piezas crudas para obtener las probetas de estudio y todavía no completamente secas.

La primera medida se efectuó transcurridas 24 horas tras la cocción. Las muestras de Víznar y Guadix tienen similar comportamiento. Los valores de anisotropía, tanto relativa como total, no son muy significativos porque éstos dependen de la preparación de las muestras: habiendo sido ésta manual, varía de un grupo a otro según el nivel de aplastamiento que ha sufrido la masa arcillosa. La velocidad de propagación de las ondas

ultrasónicas aumenta al incrementarse la temperatura, ya que se reducen los espacios vacíos con la progresiva vitrificación de las probetas (tablas 7.4.5 y 7.4.6). Los valores de  $V_P$  a las temperaturas de 700, 800 y 900 °C son sistemáticamente más altos en Víznar que en Guadix. En efecto, los ladrillos de Víznar cocidos a 800 y 900 °C poseen las temperaturas de fusión más bajas (eutéctico  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ , Winkler, 1974). A 1000 °C ambas muestras tienen valores de  $V_P$  parecidos pero son ligeramente más altos los de Guadix, porque, como antes se ha comentado, calcita y dolomita actúan como fundentes, pero esta función se ve limitada a alta temperatura. En cualquier caso las velocidades de propagación de ultrasonidos más elevadas se han medido en las muestras cocidas a 1100 °C, en ambos casos.

**Tabla 7.4.5.** Velocidades de propagación de los ultrasonidos (en m/s) y valores de anisotropía (en %) en Víznar después de 1 día.

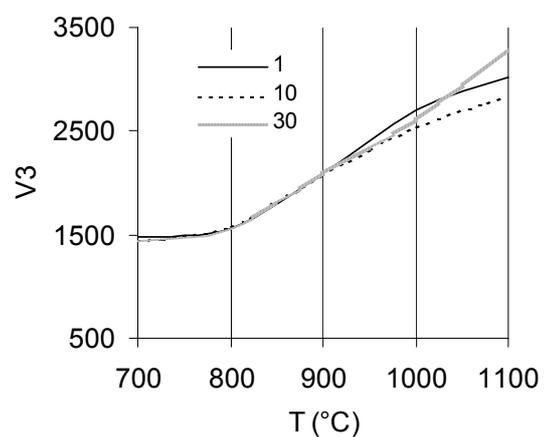
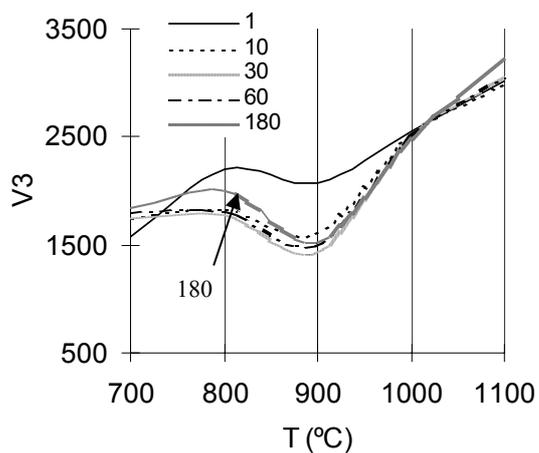
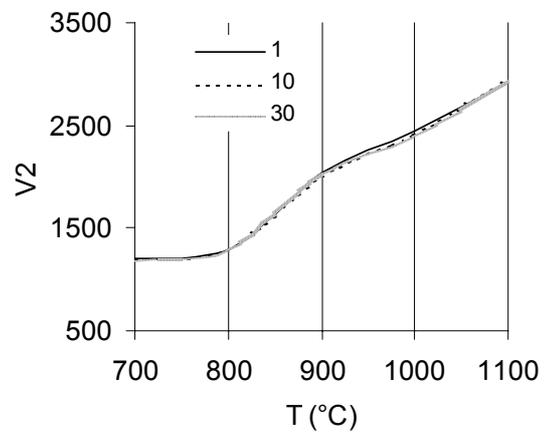
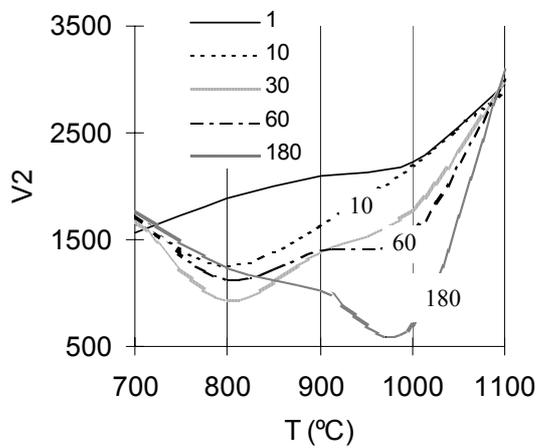
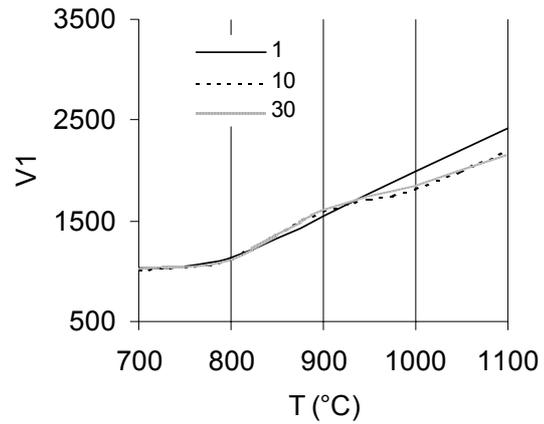
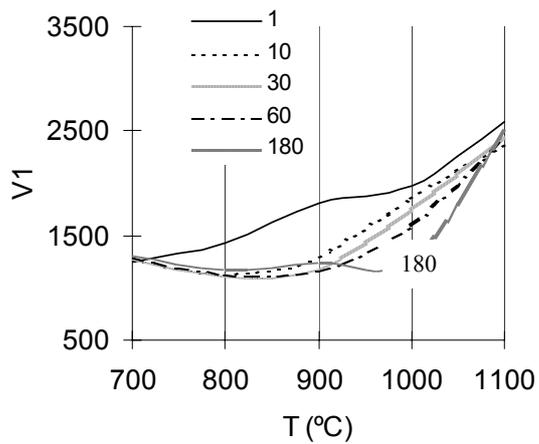
VÍZNAR	$V_{P1}$	$V_{P2}$	$V_{P3}$	$\Delta M$	$\Delta m$
V7	1252	1562	1575	20,18	0,83
V8	1429	1880	2199	29,93	15,64
V9	1803	2101	2069	13,53	1,53
V10	1974	2220	2555	17,32	14,03
V11	2596	2953	3018	13,05	2,18

**Tabla 7.4.6.** Velocidades de propagación de los ultrasonidos (en m/s) y valores de anisotropía (en %) en Guadix después de 1 día.

GUADIX	$V_{P1}$	$V_{P2}$	$V_{P3}$	$\Delta M$	$\Delta m$
G7	1032	1201	1483	23,10	21,01
G8	1135	1292	1560	20,41	18,79
G9	1545	2037	2090	25,13	2,57
G10	1995	2448	2706	22,58	10,01
G11	2415	2919	3012	18,56	3,14

Los valores de la anisotropía, tanto total ( $\Delta M$ ) como relativa ( $\Delta m$ ), disminuyen conforme aumenta la temperatura de cocción de ambas materias primas. Este hecho es lógico, ya que con la temperatura aumenta el desarrollo de la vitrificación de las piezas, se pierde la morfología laminar de los cristales y los poros se vuelven más redondeados.

Con el transcurso de los días las diferencias entre los dos tipos de muestras se van acentuando (figs. 7.4.6 y 7.4.7). En Guadix los valores siguen siendo los mismos después de 10 días y después de un mes, por lo que se decidió interrumpir el ensayo. Las curvas de los diagramas casi se superponen y las pequeñas diferencias se deben a errores experimentales (fig. 7.4.7). En Víznar a los 10 días, V8 y V9 empiezan a reducir la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas por el desarrollo de fisuras debido a la transformación de calcita en portlandita (apartado 7.3).

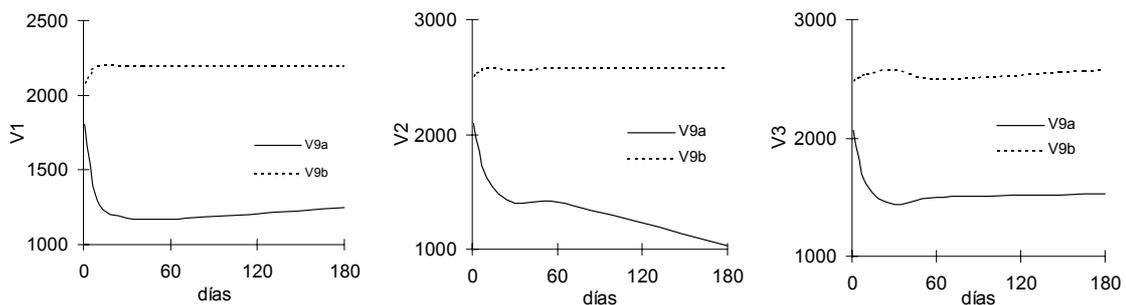


**Figura 7.4.6.** Medidas de velocidad de ultrasonidos (m/s) a distintos intervalos de tiempo (1, 10, 30, 60 y 180 días) en los ladrillos de Víznar. Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

**Figura 7.4.7.** Medidas de velocidad de ultrasonidos (m/s) a distintos intervalos de tiempo (1, 10 y 30 días) en los ladrillos de Guadix. Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

Pasado un mes, estos ladrillos pueden llegar a tener la mitad de su velocidad inicial. Después de un mes también la probeta V10 empieza a presentar una pérdida de velocidad (fig. 7.4.6). El mayor tiempo requerido para que las fisuras alteren las muestras de alta temperatura de cocción, se debe al grado de vitrificación alcanzado que favorece una mayor resistencia a la presión de fisuración que ejercen los granos de portlandita. Sólo las probetas V7 y V11 no sufren variaciones porque, en el primer caso, a 700 °C la calcita es todavía estable, y en el segundo a 1100 °C se alcanza un elevado nivel de vitrificación. Por el contrario, al final del ensayo (6 meses) V8 y V9 se han desmoronado.

Se hizo una comparación entre dos muestras de Víznar cocidas a la misma temperatura (900 °C), con la diferencia que una de ellas fue sumergida en agua durante dos horas, después de sacarla del horno (fig. 7.4.8). Esta precaución permitió conseguir una pieza de mejor calidad, porque los granos de cal se ven atacados por cantidades de agua considerablemente mayores que en las condiciones atmosféricas normales, dando lugar a que estos, en parte, se apagan rápidamente y, en parte, se disuelvan en el agua no originándose, en definitiva, fisuración de la pieza cerámica (Cultrone et al., 2000c).



**Figura 7.4.8.** Variación de ultrasonidos sobre muestras de Víznar cocidas a 900 °C que han sido sumergidas en agua (V9b) o no (V9a), al sacarlas del horno. Velocidad (m/s) versus tiempo (días).

#### 7.4.4. Ensayos mecánicos

Los tipos de fracturas en un material o una estructura pueden ser agrupadas como sigue (Warren, 1999):

- **Impacto:** puede incluir el daño debido a la explosión de proyectiles durante una guerra, al impacto de material que cae, de árboles y fuerzas similares. En esas circunstancias la energía producida se absorbe inmediatamente creando fracturas visibles y no visibles en el interior de la estructura cristalina y en la fase vítrea de las cerámicas.
- **Deformación:** cuando fuerzas externas de gran intensidad se liberan rápidamente como un terremoto o una tormenta y superan las capacidades de resistencia de ladrillos y morteros, dan lugar a una deformación y fracturación. También, vibraciones cíclicas

como las causadas por el tráfico de vehículos pueden acumular daños y esfuerzos en la estructura.

- **Baja deformación:** se produce cuando se tensa gradualmente una estructura hasta alcanzar el punto límite de resistencia, especialmente en suelos sujetos a hinchamiento, contracción deslizamiento o subsidencia. Los daños causados por movimientos debido a oscilaciones térmicas se clasifican también en esta categoría, aunque por su naturaleza regular y repetitiva tienen una importancia especial.

- **Pérdida del soporte:** en el caso en que un componente integral (como un dintel de madera) pierda su eficacia, determina un cambio en la distribución de los esfuerzos. Los efectos generalmente no son inmediatos. La estructura parece estar aparentemente intacta, hasta un inmediato colapso.

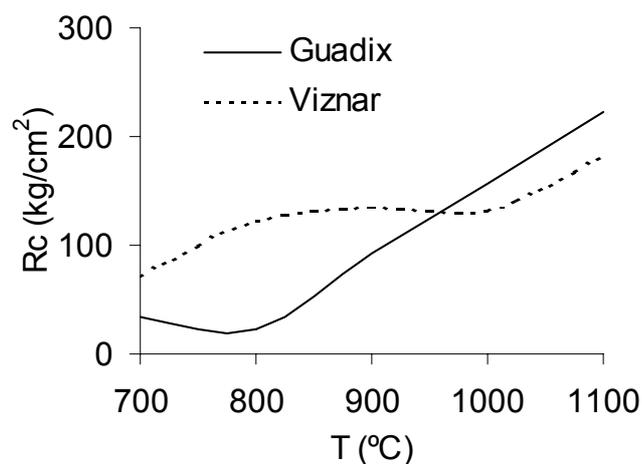
- **Deterioro:** En el caso en que el ladrillo o el mortero que lo sustenta se daña por hielo, erosión eólica, disolución, expansión de sales entre los poros y otras degradaciones químicas.

Los ladrillos se emplean normalmente para trabajar a compresión y, por tanto, la resistencia a compresión es el ensayo que se realiza con mayor frecuencia y es el parámetro más controlado para su empleo como material estructural.

La resistencia a la compresión simple de un material ( $R_C$ ) se define como la máxima carga unitaria que soporta una probeta cuando se le somete a una velocidad de carga determinada; se expresa como la relación entre la carga máxima  $F$  registrada antes de la fractura macroscópica de la probeta y la superficie  $A$  sobre la que se aplica dicha carga:

$$R_C = \frac{F}{A}.$$

La resistencia a la compresión de los ladrillos depende de factores intrínsecos, tales como composición mineralógica, textura, fisuración y porosidad, y factores extrínsecos como el tamaño y forma de la probeta, factores ambientales, de uso, etc. El contenido de agua es también un factor relevante, ya que un ladrillo seco ofrece mayor resistencia que el mismo saturado en agua. Lo mismo sucede con el grado de meteorización: a mayor



**Figura 7.4.9.** Resistencia a la compresión uniaxial ( $R_C$ ) de los ladrillos de Viznar y Guadix cocidos entre 700 y 1100 °C.

alteración, menor resistencia mecánica.

En la fig. 7.4.9 se comparan los resultados de los dos tipos de ladrillos en los ensayos de rotura a compresión. Los valores medios de la resistencia son más altos en Víznar (72,49 - 182,07 kg/cm<sup>2</sup>) que en Guadix (22,90 - 222,46 kg/cm<sup>2</sup>). Pero el mayor grado de vitrificación que alcanzan las piezas de Guadix a altas temperaturas, les permite conseguir una mayor resistencia a la compresión a 1000 y 1100 °C. De hecho, se ha demostrado que una reducción de la porosidad (la cual es más acentuada cuanto más extensa es la vitrificación) favorece un incremento de la resistencia mecánica (Lu et al., 1999).

Según el Pliego de construcción RL-88 (1988), los valores de resistencia a la compresión de los ladrillos macizos actuales no deben ser inferiores a 100 kg/cm<sup>2</sup>. De acuerdo con esta normativa deberían, por tanto, descartarse V7, G7 y G8. Los valores de R<sub>C</sub> medidos en edificios históricos oscilan entre 30 y 300 kg/cm<sup>2</sup> (Esbert et al., 1997).

## 7.5. Ensayos de alteración

La alterabilidad de un material de edificación puede ser definida como la susceptibilidad a alterarse una vez colocado en obra, bajo unas condiciones ambientales dadas (Esbert et al., 1984). Es un concepto inverso a durabilidad y está condicionada, entre otros factores, por su sistema poroso.

Las causas de la degradación del ladrillo pueden deberse tanto a factores externos como a propiedades intrínsecas del material. Una causa externa, muy común en el deterioro de los monumentos, es la presencia de yeso; este yeso suele tener su origen en la contaminación atmosférica, generándose a partir de compuestos del azufre, presentes de manera especial en las áreas industrializadas y urbanas, donde se usan combustibles que contienen este elemento y que en la naturaleza se oxida a  $\text{SO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  es un gas estable a temperatura ambiente y en aire limpio y seco, pero en presencia de humedad y otros contaminantes se transforma en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y, reaccionando rápidamente con carbonatos, cristaliza como yeso (Cultrone et al., 2000a). Otras causas externas frecuentes en el deterioro de los ladrillos son: las heladas, por cristalización del agua en el interior del sistema poroso que, al cambiar del estado líquido a sólido, incrementa su volumen el 9% y ejerce una presión del orden de  $500 \text{ kg/cm}^2$  (Cabrera Garrido, 1979); la alternancia de días secos y lluviosos por la acción disgregadora y disolvente del agua (Heathcote, 1995) y por la elevada capacidad que tienen los ladrillos, respecto a la mayoría de los materiales de construcción, de absorber el agua de lluvia (Carrie y Morel, 1975); la presencia de sales solubles que, usualmente, contiene el agua y que pueden cristalizar en el interior del material como subeflorescencias, incluso a partir de concentraciones muy bajas (0,05% según Fiori, 1975), generando o ampliando fisuras preexistentes de los materiales.

Es por ello que, para determinar la durabilidad o alterabilidad de los ladrillos estudiados se han efectuado ensayos que reproducen estos últimos tres fenómenos de alteración, de forma acelerada, en el laboratorio.

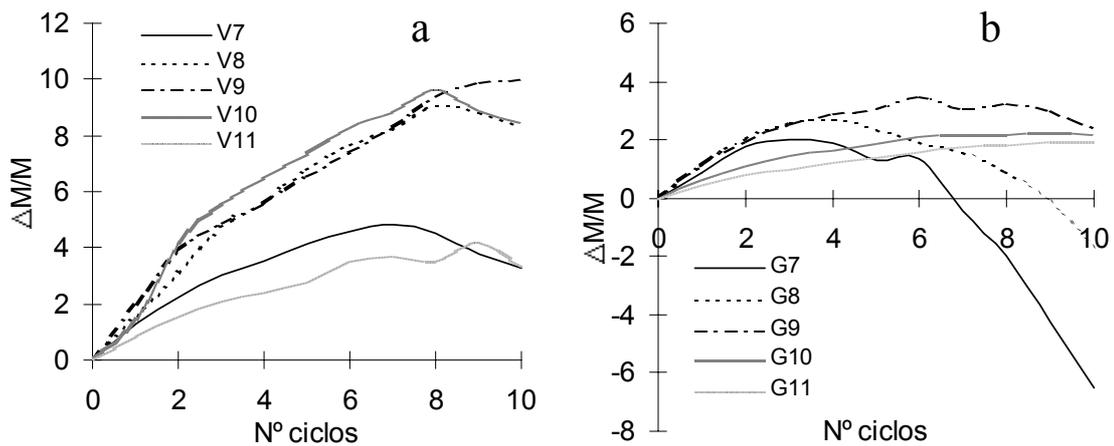
### 7.5.1 Ensayo de alteración por cristalización de sales

Se realizaron los ensayos conforme a lo descrito en el capítulo 5 y se ha observado que las muestras que aumentan menos de peso, como consecuencia de la cristalización de sales en su interior, son las de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (G11 y V11), mientras que las de más baja temperatura, que son las que aumentan más de peso inicialmente, son las que sufren mayor degradación en forma de una considerable pérdida de material. En general, el comportamiento de cada tipo de ladrillo es diferente.

En las muestras de Víznar (fig. 7.5.1a) se aprecian dos comportamientos distintos: un grupo está formado por las muestras de más alta (V11) y de más baja temperatura (V7)

y el otro por las probetas cocidas a las temperaturas intermedias (V8, V9 y V10). Ambos grupos aumentan de peso a lo largo de todo el ensayo. Pero, mientras los ladrillos de 800, 900 y 1000 °C absorben la mayor cantidad de sal por haberse fisurado después de su cocción, debido a la transformación de la calcita en óxido de calcio y su consiguiente hidratación en portlandita, el otro grupo absorbe menos sales, bien porque no ha ocurrido todavía la transformación de la calcita a óxido de calcio como en V7, o bien debido a que el grado de vitrificación es tal que las probetas resisten a la rotura (V11). La cantidad de sales absorbidas es menor en V11 que en V7.

Las muestras de Guadix (fig. 7.5.1b) se caracterizan también por un aumento de su peso, siendo ese aumento menor cuanto más alta es la temperatura de cocción. Sin embargo, G7, ya en el segundo ciclo, y G8, en el cuarto ciclo, empiezan a fragmentarse y perder las aristas que definen la probeta, hasta llegar a tener al final del ensayo un peso más bajo del de partida. Las probetas de 900 °C pierden algún fragmento después del sexto ciclo, mientras que en las de 1000 y de 1100 °C no se aprecia ninguna pérdida de peso, sino un ligero aumento del mismo (menor en G11 que en G10).



**Figura 7.5.1.** Evolución de la variación de peso (en %) de los ladrillos de Víznar (a) y Guadix (b) sometidos a ensayos de cristalización de sales.

Una vez finalizado el ensayo, se lavaron las probetas para eliminar las posibles sales que aún permanecieran en su interior y se pesaron para medir el porcentaje de pérdida de peso. Comparando los valores de la tabla 7.5.1, se observa que ambas muestras pierden las mayores cantidades de material cuando están cocidas a 700 °C, aunque las diferencias entre los dos valores son grandes (16,31% contra 5,94%). En Guadix la cantidad de materia que se pierde es cada vez menor conforme aumenta la temperatura. Asimismo, debe subrayarse que, aunque fisuradas, las muestras de Víznar cocidas a 800, 900 o 1000 °C, casi no pierden peso.

**Tabla 7.5.1.** Pérdida de peso (en %) de los ladrillos de Víznar y de Guadix cocidos entre 700 y 1100 °C al finalizar el ensayo de cristalización de sales (una vez lavados).

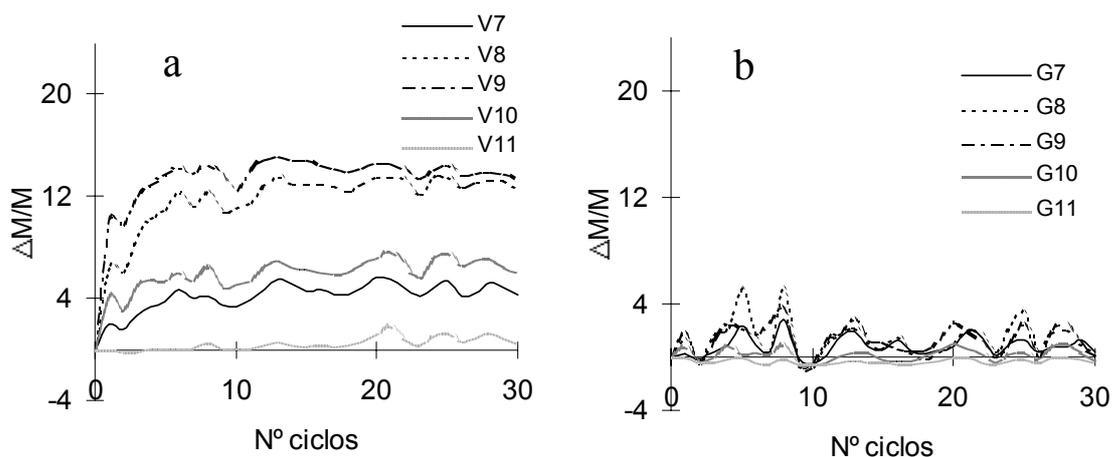
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
VÍZNAR	5,94	0,40	0	1,52	1,27
GUADIX	16,31	7,45	2,10	0	0,5

### 7.5.2. Ensayo de alteración por ciclos de humedad-sequedad

Las diferencias entre los dos tipos de ladrillos, que se habían evidenciado con el ensayo de cristalización de sales, se confirman en los 30 ciclos de humedad-sequedad que sufrieron las probetas.

En primer lugar, se debe comentar que en Víznar se puede alcanzar un peso final que es superior al 15% del de partida, mientras que en Guadix el máximo no llega al 6%. El aumento de peso se debe sobre todo a que se ha utilizado agua corriente en vez de agua destilada para acercar la prueba a las condiciones ambientales naturales; el agua corriente lleva disueltas sales que en la fase de sequedad, precipitan y cristalizan en el interior de las muestras, aunque el incremento de peso por este hecho parece excesivo; habría que pensar, también, en el incremento de peso que produciría la hidratación de CaO en portlandita y el de esta fase al transformarse en calcita.

El comportamiento de los ladrillos de Víznar (fig. 7.5.2a) es parecido al del ensayo anterior, siendo respectivamente V9, V8 y V10 los que sufren mayores variaciones. Pero en este caso sólo V8 y V9 se destacan de los demás, formando un grupo aparte, con un aumento de peso comprendido entre 11 y 15%. Siguen V10 y V7 que tienen un aumento en peso comprendido entre 3 y 6%. Finalmente V11 casi no varía (el valor máximo alcanzado es 1,87%). A lo largo del ensayo las probetas sufren oscilaciones por pérdida de fragmentos siendo ese fenómeno más acentuado en V8 y V9.



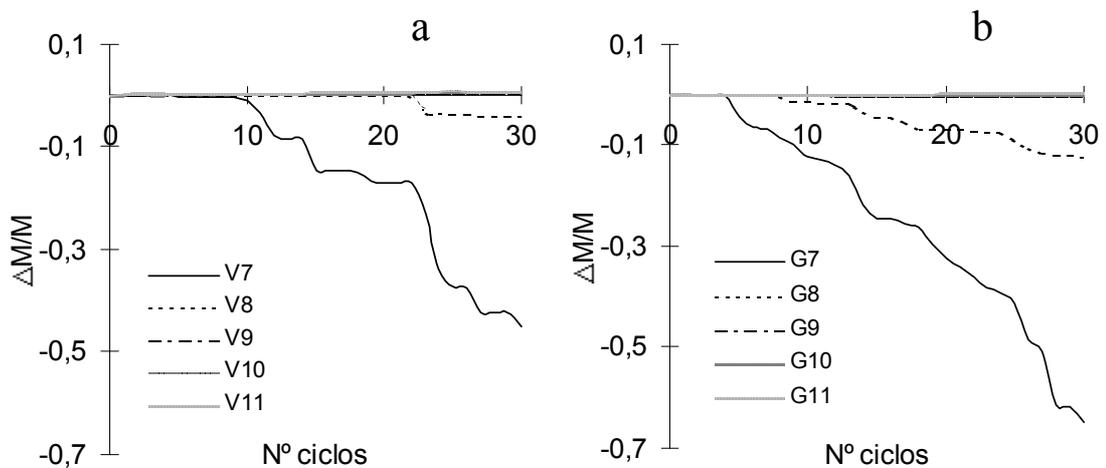
**Figura 7.5.2.** Evolución de la variación de peso (en %) de los ladrillos de Víznar (a) y Guadix (b) sometidos a ensayos de humedad-sequedad.

En Guadix (fig. 7.5.2b) las oscilaciones son menores comparadas con las de Víznar. Esto se debe a la ausencia de granos de calcita y a la ausencia de fisuras. Con el aumento de la temperatura, las oscilaciones van disminuyendo: G7, G8 y G9 tienen un comportamiento similar y las curvas van superponiéndose a lo largo del ensayo. G10 y G11 se destacan un poco y la de más alta temperatura casi no sufre variaciones en el peso al final del ensayo.

### 7.5.3. Ensayo de alteración por ciclos de hielo-deshielo

El comportamiento de los dos grupos de ladrillos es muy similar en este tipo de ensayo. Todas las muestras cocidas a baja temperatura sufren deterioro por efecto de las heladas. Las condiciones mejoran cuando aumenta la temperatura de cocción. Así, G7 pierde peso gradualmente a lo largo de los 30 ciclos, empezando ya en el 5º ciclo a ceder fragmentos, mientras G8, no comienza a hacerlo hasta el 9º ciclo (fig. 7.5.3b).

La pérdida de peso para las muestras de Víznar (fig. 7.5.3a) no es gradual como en las de Guadix para muestras cocidas a las mismas temperaturas, sino que se produce por la rotura de fragmentos de tamaño más grande que en el otro material cerámico, aunque este fenómeno se verifica sólo en un número limitado de ciclos. También la pérdida de peso es menor al finalizar el ensayo. El progresivo desmoronamiento de las muestras de Guadix se observa (aunque siempre menos acentuado) hasta los 1000 °C, mientras que en Víznar ya a 900 °C se empieza a apreciar una débil subida de la pendiente en el diagrama. Comparando los resultados de la tabla 7.5.2 con los de la tabla 7.5.1, se observa que con este ensayo la pérdida de peso es sin duda más acentuada, llegando a alcanzar un 67% en G7 y casi un 50% en V7. Guadix sigue teniendo valores más altos que Víznar también a los 800 y 900 °C, lo que denota una calidad inferior. Dentro del intervalo de temperaturas 1000-1100 °C, los valores de ambas muestras se parecen.



**Figura 7.5.3.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Víznar (a) y Guadix (b) sometidos a ensayos de hielo-deshielo.

**Tabla 7.5.2.** Pérdida de peso (%) de los ladrillos de Víznar y de Guadix cocidos entre 700 y 1100 °C después del ensayo de hielo-deshielo.

	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
VÍZNAR	48,11	4,28	0,57	0	1,03
GUADIX	67,42	13,28	0,89	0	0,87

En resumen, los ensayos de envejecimiento acelerado mediante sales o hielo-deshielo son notablemente más agresivos que los de humedad-sequedad; esto se deduce por las notables pérdidas de peso que reflejan las importantes fisuras y fracturas que se generan en las piezas cerámicas cocidas a temperaturas inferiores a 900 °C. Además, las probetas de Guadix cocidas a baja temperatura (700 – 800 °C) adquieren una calidad técnica muy pobre, sobre todo frente a las heladas (su pérdida de peso llega a ser superior al 67% a 700 °C y al 13% a 800 °C). Las de Víznar, en comparación, son de mejor calidad debido al mayor desarrollo de la vitrificación de las muestras a temperaturas más bajas (alrededor de 800 °C), como ya se ha comentado anteriormente al describir su comportamiento en otros ensayos.

## 7.6. Colorimetría

### 7.6.1. Aplicación de la colorimetría al Patrimonio Arquitectónico

El uso de la colorimetría tiene una aplicación relevante en el campo de la conservación del Patrimonio Arquitectónico. La variación de determinados parámetros cuantificables relacionados con el color de un material, indica una modificación estética más o menos importante.

El color en las rocas depende de sus características petrográficas, es decir de su composición y estructura. En primer lugar influyen los minerales presentes y, sobre todo, las sustancias colorantes que pueden contener, aunque su proporción sea muy baja. También influye el tamaño de grano, las rocas de grano fino son las que tienen colores más homogéneos. En general se puede decir que (Alvarez de Buergo y González Limón, 1994):

- los ladrillos fabricados con arcillas pobres en óxidos o hidróxidos de hierro tienen colores blancuzcos-amarillentos, mientras que las ricas en dichos compuestos, proporcionan colores rojos y violetas;
- las arcillas con hierro y carbonatos producen ladrillos de color anaranjado;
- las ricas en carbonato cálcico dan tonos amarillentos;
- la presencia de materia orgánica favorece colores oscuros.

Muchas de las alteraciones cromáticas de los monumentos dependen de fenómenos de disolución y neoformación de fases mineralógicas, debido a su exposición a la intemperie, en particular a la acción del agua, así como a la formación de costras negras debido a contaminación atmosférica (Derbez y Lefevre, 1996) y de pátinas biológicas por la presencia de microorganismos (Paleni y Curri, 1976). En este sentido, el color puede utilizarse como indicador del nivel de alteración alcanzado por la piedra u otro material de construcción y, a veces, del grado de contaminación del ambiente. Este fenómeno se encuentra bastante restringido a ambientes urbanos, donde se encuentran la mayoría de los edificios históricos actualmente existentes. En los últimos decenios, la acentuación del deterioro de los monumentos de las ciudades industrializadas, ha sido atribuida al fuerte incremento de contaminantes atmosféricos (Rodríguez Navarro y Sebastián Pardo, 1994 y 1996; Sebastián Pardo y Rodríguez Navarro, 1996). Uno de los efectos más indeseables es la disolución de  $\text{SO}_2$ , procedente de los residuos de la combustión de gasoil y gasolina, en agua de humedad o de lluvia, presente en la superficie de los monumentos (Fassina, 1976).

Las variaciones del color pueden depender también del uso de otros materiales como estucos o morteros, de la reposición o sustitución de material aunque proceda de la

misma cantera o bien por la utilización de productos consolidantes y/o hidrofugantes (Carreta y Giovannone, 1989). En la mayoría de los casos, en el momento de la aplicación de estos productos, no se aprecian variaciones en el color de la piedra o ladrillo tratado, pero con el tiempo, dependiendo de la composición del tratamiento así como de la exposición a las radiaciones solares, puede que el material modifique apreciablemente su cromaticidad y su luminosidad (García Pascua et al., 1988 y 1999; Duran Suárez, 1996).

Debido a todas estas causas son recomendables estudios previos sobre la variación del color en materiales que se verán sometidas a tratamientos de protección y consolidación.

### 7.6.2. Proceso experimental con ladrillos

La medida del color ha sido aplicada tanto a muestras sin cocer como a las cocidas a diferente temperatura.

En la tabla 7.6.1 están representadas las medidas del color según los sistemas CIELab y CIECH para los dos tipos de arcilla cocidas a diferentes temperaturas.

Como es visible en la tabla, las muestras no cocidas son las más luminosas; sin embargo son grisáceas, especialmente por el valor tendente a cero del parámetro  $a^*$ . Destacan también las muestras de más alta temperatura de cochura, ya que el grado de vitrificación de la masa es elevado y hay partes ennegrecidas que les confieren un color más oscuro. Esto ocurre especialmente en G11, cuyo valor de luminosidad es el más bajo encontrado ( $L^* = 42,54$ ).

**Tabla 7.6.1.** Valores de luminosidad ( $L^*$ ), cromaticidad ( $a^*$  y  $b^*$ ), color ( $C^*$ ) y ángulo de matiz ( $H^\circ$ ) calculadas sobre las muestras de Víznar (V) y Guadix (G), crudas y cocidas entre 700 y 1100 °C.

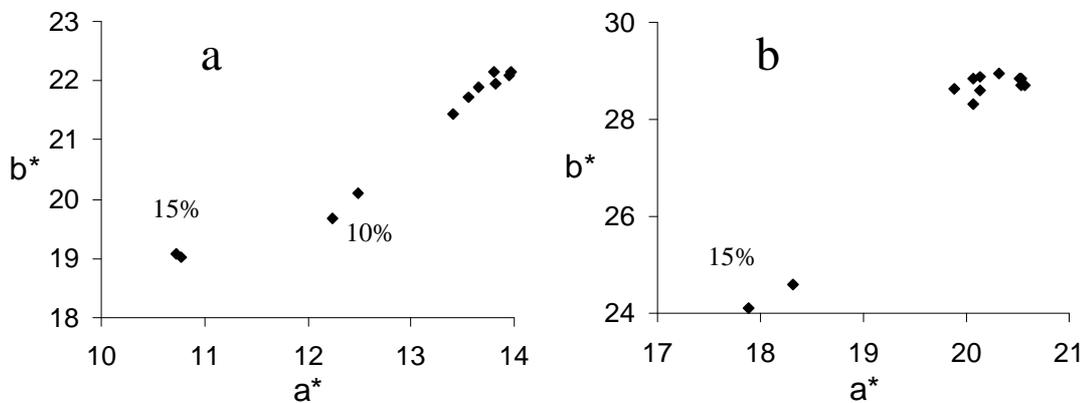
Muestras	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$
V0	58,47	0,94	13,41	13,44	86°
V7	53,61	13,80	21,43	25,49	57°
V8	54,79	16,63	23,63	28,90	55°
V9	55,75	16,15	21,89	27,20	54°
V10	57,80	15,01	21,59	26,30	55°
V11	54,90	8,76	20,48	22,27	67°
G0	56,26	0,43	18,23	17,96	89°
G7	50,57	17,00	22,95	28,56	53°
G8	51,98	18,26	24,36	30,44	53°
G9	55,59	19,29	26,97	33,16	54°
G10	54,20	19,80	25,35	32,17	52°
G11	42,54	18,03	16,47	24,42	42°

Según la “Rock-Color-Chart” (Goddard et al., 1979) ambos tipos de muestras pueden definirse como rojo-amarillentas. Sin embargo Guadix tiene valores más altos de  $a^*$  y  $b^*$  con respecto a Víznar, y esto se debe a la diferente composición de la arcilla de partida. En efecto, el principal elemento en la coloración de los ladrillos es el óxido de

hierro y su contenido es más elevado en Guadix que en Víznar. Colores como rojo o pardo se obtienen por la presencia de pequeños granos de hematites dispersos en la matriz del ladrillo. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un mineral abundante y, como se ha dicho, está presente en mayor o menor medida en todas las materias primas cerámicas a las que imparte la coloración pardo-rojiza. Pero existen otros minerales que también pueden determinar una variación en el color; asimismo, la temperatura y el ambiente oxidante o reductor de cocción influyen en el color. Algunos óxidos cromáticos, si se encuentran combinados en forma de silicatos, se descomponen por el calor, perdiendo oxígeno y cambiando de color; por enfriamiento, pueden absorber oxígeno y volver a su estado y color originales. Cuando están presentes compuestos de calcio como es el caso de las muestras de Víznar, los ladrillos se vuelven más amarillos al aumentar la temperatura (fig. 6.2, cap. 6), porque el hierro se incorpora a otras fases cristalinas más incoloras como, por ejemplo gehlenita y fassaita (Klaarenbeek, 1961; Kreimeyer, 1987).

### 7.6.3. Modificación del color mediante el uso de ceniza volante

Se han preparado varias muestras de cerámicas a las que se ha adicionado ceniza volante en diferentes proporciones. El objetivo principal era comprobar hasta que cantidad de este producto se podía añadir sin que hubiera cambios sustanciales en el color de las piezas. Por tanto, se han hecho ensayos de colorimetría con adiciones de: 0,5, 1, 2, 5, 10 y 15% en peso.



**Figura 7.6.3.** Valores de cromaticidad de las muestras de Víznar (a) y Guadix (b).

En lo que atañe a la modificación del color por adición de ceniza volante, en todas las muestras (que han sido cocidas a 900 °C) se ha visto cómo el aumento en las cantidades añadidas desplaza los valores hacia el campo de los grises. En la fig. 7.6.3 se observa un comportamiento diferente entre Víznar y Guadix, ya que en el segundo grupo de muestras, se necesita al menos un 15% de ceniza volante para llegar a variar considerablemente su color, mientras que en Víznar, con sólo un 10% ya presenta ese distanciamiento en la mayoría de las muestras.

#### 7.6.4. Alteraciones cromáticas debidas a ensayos de envejecimiento

Se ha estudiado el comportamiento de los ladrillos frente a ensayos de envejecimiento acelerado, con el fin de verificar mediante colorimetría el grado de variación de color causado por alteración. Los ensayos elegidos fueron: ciclos de cristalización de sales, ciclos de hielo-deshielo y ciclos de humedad-sequedad (véase apartado 7.5). Una vez efectuados estos ensayos, se establecieron las variaciones de color. Conviene recordar que las pruebas de colorimetría se han hecho sobre las mismas muestras utilizadas en los ensayos del apartado 7.5. Las tablas 7.6.2 y 7.6.3 recogen los valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  con iluminantes A (simula una lámpara incandescente) y D65 (simula una luz-día con temperatura color de 6504 K) sobre las muestras sanas y alteradas. Además, se han obtenido las diferencias de color ( $\Delta E$ ), de luminosidad ( $\Delta L$ ) y de cromaticidad ( $\Delta C$ ) respecto a los valores que presenta la muestra en blanco. Se observa que las muestras de Víznar, tanto con el iluminante A como con el D65, muestran cambios más pronunciados después de ser sometidas a los diferentes ensayos de envejecimiento acelerado. Los valores de diferencias de color  $\Delta E$  pueden alcanzar el 6% en los ladrillos de Víznar (V8h), mientras que en Guadix los valores no superan el 4% (G10h).

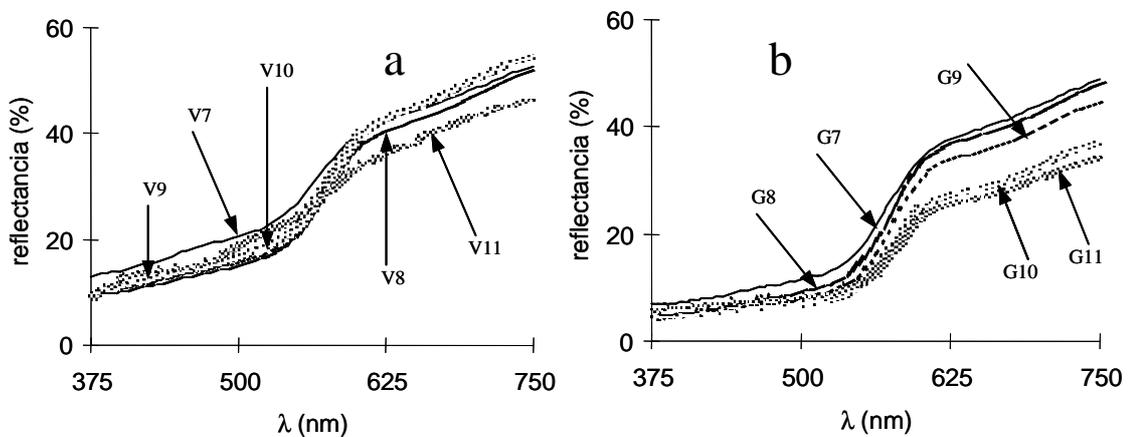
**Tabla 7.6.2.** Valores de luminosidad ( $L^*$ ), coordenadas cromáticas ( $a^*$  y  $b^*$ ), diferencia de color ( $\Delta E$ ), diferencia de luminosidad ( $\Delta L$ ) y diferencia de cromaticidad ( $\Delta C$ ) calculados para los ladrillos de Víznar (V). A y D65 son los iluminantes utilizados. La primera muestra de cada grupo no ha sido sometida a ensayos de envejecimiento, “hs” se refiere a ciclos de humedad-sequedad, “s” a ciclos de cristalización de sales y “h” a ciclos de hielo-deshielo.

	A						D65					
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$
V7	63,82	16,06	24,44				61,46	12,14	21,35			
V7hs	58,93	16,95	25,61	2,13	-1,99	0,74	56,43	13,21	22,28	2,29	-2,08	0,74
V7s	58,71	17,72	26,28	2,47	-2,08	1,24	56,11	13,99	22,77	2,78	-2,21	1,19
V7h	59,67	18,74	28,49	2,97	-1,69	2,45	56,91	14,81	24,78	3,12	-1,88	2,37
V8	60,80	21,14	29,27				57,46	17,41	24,95			
V8hs	55,55	20,43	29,16	2,17	-2,06	-0,23	52,61	16,59	25,05	2,31	-2,07	-0,18
V8s	59,42	17,39	24,58	2,79	-0,45	-2,72	56,90	13,86	21,07	2,78	-0,24	-2,57
V8h	66,04	13,93	17,88	6,65	2,31	-6,10	64,09	10,87	15,08	6,52	2,84	-5,84
V9	60,98	21,94	29,68				57,87	18,08	25,22			
V9s	63,44	15,43	19,29	5,75	1,02	-5,49	61,31	12,17	16,19	5,52	1,47	-5,27
V9h	63,21	15,70	20,49	5,11	0,93	-4,99	61,01	12,31	17,34	4,96	1,34	-4,78
V10	61,85	20,93	29,00				58,87	16,88	24,81			
V10hs	60,41	18,44	26,35	1,85	-0,60	-1,64	57,78	14,30	22,73	2,14	-0,46	-1,57
V10s	65,90	14,50	18,30	6,13	1,67	-5,67	63,91	11,20	15,40	5,94	2,13	-5,45
V10h	61,61	17,07	21,98	3,88	-0,10	-3,62	59,25	13,44	18,56	3,68	0,16	-3,52
V11	61,68	13,84	23,84				59,61	9,38	21,27			
V11hs	61,64	14,81	25,22	0,89	-0,02	0,87	59,44	10,22	22,48	0,89	-0,07	0,81
V11s	60,00	13,76	22,00	1,89	-0,69	-0,84	57,79	9,63	19,36	1,75	-0,68	-0,91
V11h	59,83	13,89	24,46	0,89	-0,76	0,29	57,75	9,39	21,90	0,91	-0,78	0,33

**Tabla 7.6.3.** Valores de luminosidad ( $L^*$ ), coordenadas cromáticas ( $a^*$  y  $b^*$ ), diferencia de color ( $\Delta E$ ), diferencia de luminosidad ( $\Delta L$ ) y diferencia de cromaticidad ( $\Delta C$ ) calculados para los ladrillos de Guadix (G). A y D65 son los iluminantes utilizados. La primera muestra de cada grupo no ha sido sometida a ensayos de envejecimiento, “hs” se refiere a ciclos de humedad-sequedad, “s” a ciclos de cristalización de sales y “h” a ciclos de hielo-deshielo.

	A						D65					
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$
G7	57,12	23,75	33,66				53,68	20,10	28,78			
G7hs	55,12	22,88	31,70	1,34	-0,86	-0,90	51,82	19,36	26,98	1,32	0,82	0,87
G7s	53,83	26,08	35,83	2,08	-1,41	1,33	50,08	22,82	30,33	2,64	-1,59	1,31
G7h	51,87	25,61	34,96	2,59	-2,25	0,91	48,20	22,28	29,60	3,06	-2,42	0,89
G8	56,83	25,42	36,98				53,10	22,02	31,64			
G8hs	57,18	24,63	34,88	1,10	0,15	-0,89	53,59	21,26	29,67	1,12	0,22	-0,90
G8s	51,57	27,48	38,75	2,62	-2,26	1,08	47,60	24,29	32,99	2,97	-2,45	1,07
G8h	53,84	25,76	36,25	1,52	-1,29	-0,16	50,10	22,43	30,85	1,65	-1,33	-0,17
G9	54,59	25,96	36,01				50,83	22,78	30,49			
G9hs	53,28	25,43	33,73	1,49	-0,58	-0,88	49,63	22,43	28,27	1,64	-0,55	-0,88
G9s	57,11	26,54	37,87	1,51	1,11	0,76	53,23	23,31	32,19	1,49	1,09	0,74
G9h	59,13	24,86	36,24	2,32	1,99	-0,18	55,47	21,43	30,96	2,68	2,11	-0,18
G10	48,60	24,63	30,18				45,15	21,91	24,86			
G10hs	49,93	24,06	29,13	0,84	0,62	-0,51	46,57	21,29	23,94	0,88	0,69	-0,52
G10s	47,62	24,75	29,96	0,52	-0,46	-0,04	44,16	22,13	24,58	0,63	-0,48	-0,03
G10h	55,17	25,24	34,07	4,03	3,07	1,51	51,54	22,11	28,67	4,33	3,10	1,45
G11	47,96	21,88	24,66				44,98	19,14	20,01			
G11hs	49,43	24,07	28,82	2,59	0,69	2,17	46,08	21,30	23,65	2,46	0,53	2,14
G11s	46,03	23,14	26,11	1,29	-0,91	0,91	42,87	20,53	21,13	1,41	-1,03	0,92
G11h	47,48	22,07	24,67	0,28	-0,23	0,06	44,48	19,41	19,95	0,38	-0,25	0,08

Las máximas diferencias de luminosidad  $\Delta L$  oscilan alrededor del 3% para ambos tipos de muestras, pero las diferencias de cromaticidad  $\Delta C$  vuelven a ser más acentuadas en Víznar (el 6% para V8h y más del 5% para V10s) que en Guadix (poco más del 2% en G11hs). Se advierte cómo los valores de las muestras inalteradas recogidos en las tablas 7.6.2 y 7.6.3 no son idénticos a los de la tabla 7.6.1. Estas diferencias se deben no tanto a las diferentes probetas utilizadas en los dos casos, sino a los instrumentos de medición: un colorímetro en el primer ensayo y un espectrofotómetro en este.



**Figura 7.6.4.** Espectro visible de los ladrillos de Víznar (a) y Guadix (b). Longitud de onda (nm) versus reflectancia (%).

Antes de someter las probetas a ensayos de envejecimiento acelerado se midieron las curvas de reflectancia espectral difusa. La figuras 7.6.4a y b recogen los espectros visibles (desde 375 hasta 750 nm, es decir de ultravioleta a rojo) de los ladrillos de Víznar y Guadix. Valores elevados de reflectancia indican la presencia de muestras más blancas mientras que valores más bajos son obtenidos en muestras más oscuras.

Ambas gráficas están caracterizadas por reflectancias muy bajas hasta longitudes de onda de 550 nm y altas en el intervalo de 625 a 750 nm, que es la región del espectro de color rojo. Es evidente, también, una inflexión alrededor de los 575 - 600 nm, en correspondencia con colores anaranjados. Cuanto más marcada es esta inflexión tanto más intenso es el color de la muestra. Comparando las dos gráficas, las mayores diferencias se han observado en los ladrillos de Guadix, especialmente en los cocidos a altas temperaturas (G10 y G11) ya que presentan valores de reflectancia apreciablemente más bajos en el tramo de longitudes de onda comprendidas entre 600 y 750 nm. Por otra parte, en el grupo de Víznar se detectan sólo pequeñas diferencias comparando las curvas de reflectancia.

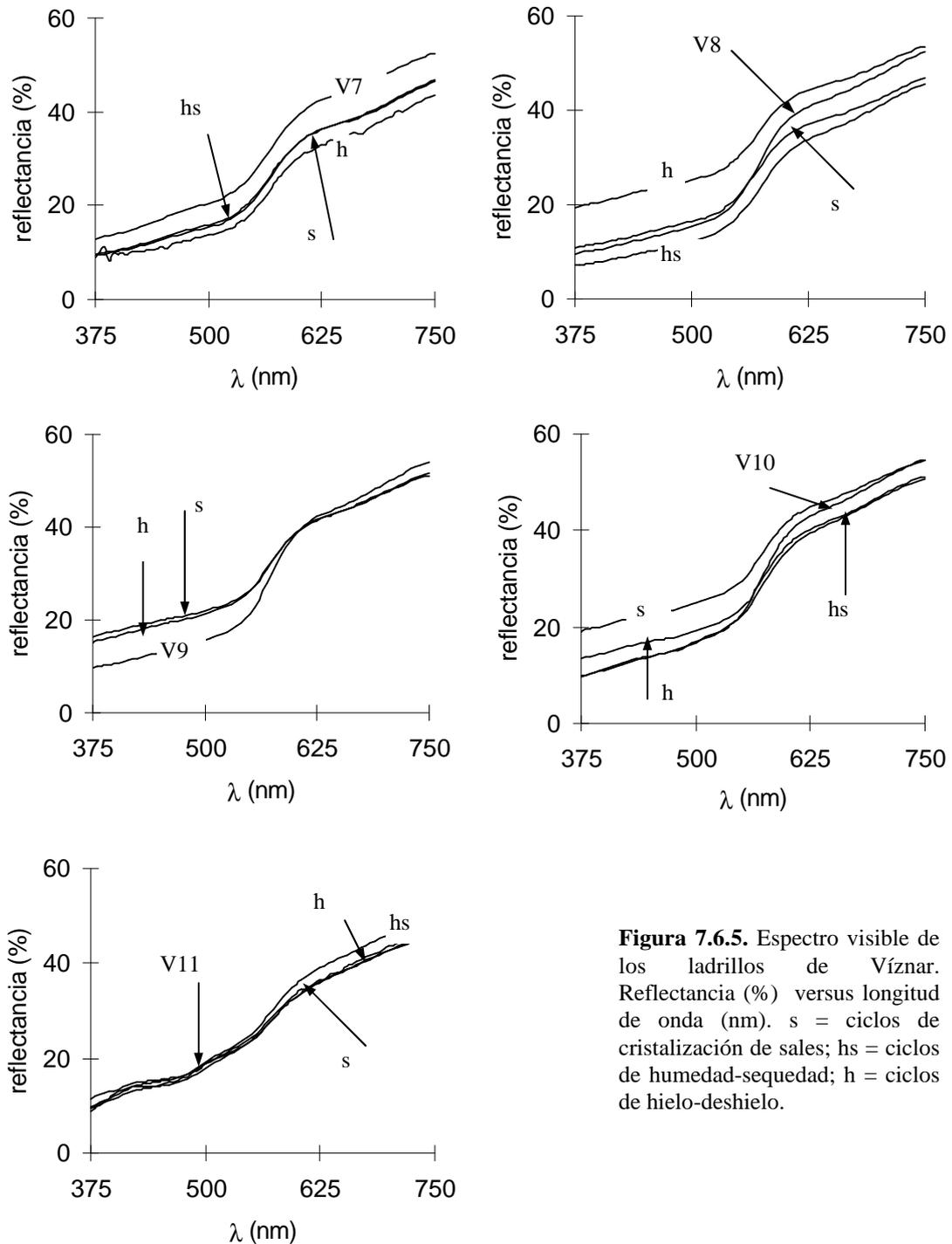
Las figuras 7.6.5 y 7.6.6 muestran las curvas de reflectancia de los ladrillos de Víznar y Guadix tras ser sometidos a los diversos ensayos de alteración. En algunos casos los valores muy elevados de reflectancia se deben a fenómenos de eflorescencia salina.

En Víznar (fig. 7.6.5), las inflexiones de las curvas son menos marcadas y se llega, incluso, a no tener variaciones en la pendiente como en el caso de los ladrillos cocidos a 1100 °C. Además, si las inflexiones son visibles en la muestra que no ha sufrido ensayos de envejecimiento, se atenúan y casi desaparecen, después de ser sometidas a uno u otro ensayo. Los valores de reflectancia aumentan sensiblemente hasta un 20% después de los ensayos de envejecimiento, en el campo de longitudes de onda comprendidas entre 375 y 550 nm como es el caso de V8h y V10s. En las muestras de 900 °C este fenómeno se repite también pero de forma menos acentuada.

En Guadix (fig. 7.6.6) la situación es distinta. Las diferencias entre ladrillos se acentúan con el aumento de la temperatura: a 900 °C se alejan los ladrillos que han sufrido los ciclos de hielo-deshielo (G9h) y los ciclos de cristalización de sales (G9s); a 1000 °C los que han sufrido los ciclos de hielo-deshielo (G10h) y a 1100 °C los de humedad-sequedad (G11hs). En todos los casos aumenta el valor de reflectancia respecto a la muestra de origen, es decir se vuelven más claros (Cultrone et al., 2000b).

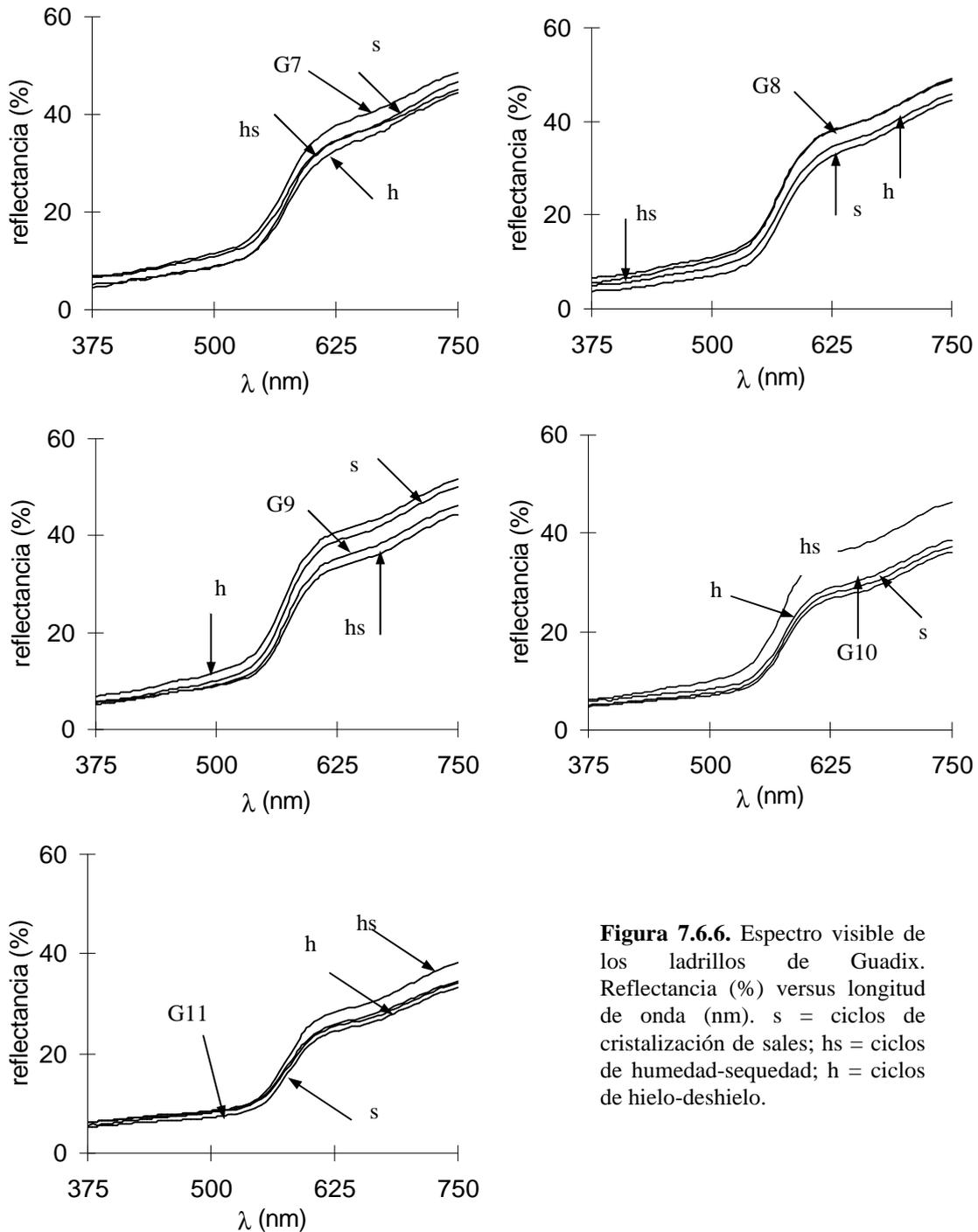
Es posible intentar una clasificación acerca de la durabilidad o calidad técnica de los ladrillos utilizando parámetros de color como  $\Delta E$ ,  $\Delta L$  y  $\Delta C$ .

Así en los ladrillos de Guadix, el comportamiento del mejor al de menor calidad es: G11 > G9 ≥ G10 ≥ G8 > G7; en Víznar, del mejor al peor: V11 >> V7 >> V9 ≈ V10 ≈ V8. El orden en ambos grupos es similar a los resultados que han proporcionado los ladrillos, cuando han sido sometidos a ensayos de cristalización de sales o de humedad-sequedad.



**Figura 7.6.5.** Espectro visible de los ladrillos de Víznar. Reflectancia (%) versus longitud de onda (nm). s = ciclos de cristalización de sales; hs = ciclos de humedad-sequedad; h = ciclos de hielo-deshielo.

Por lo que atañe a la acción causada por los ciclos de envejecimiento acelerado, se ha encontrado que los ciclos de cristalización salina y de hielo-deshielo causan una sensible modificación respecto al color original, mientras que los ciclos de humedad-sequedad producen variaciones inapreciables.



**Figura 7.6.6.** Espectro visible de los ladrillos de Guadix. Reflectancia (%) versus longitud de onda (nm). s = ciclos de cristalización de sales; hs = ciclos de humedad-sequedad; h = ciclos de hielo-deshielo.

## *Capítulo 8*

Ladrillos con aditivos:  
resultados y discusión



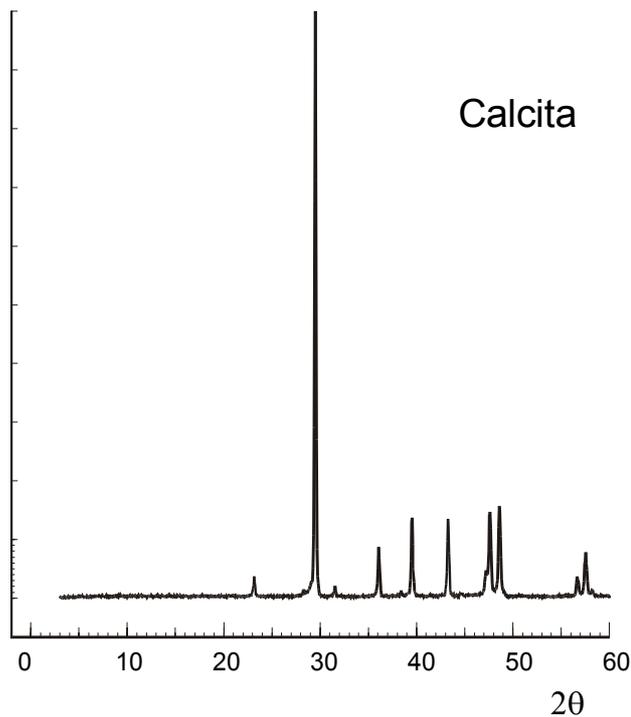
## 8. LADRILLOS CON ADITIVOS: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1. Petrografía

#### 8.1.1. Características de los aditivos empleados

En primer lugar indicar que se han caracterizado mineralógica y/o químicamente los aditivos empleados en la fabricación de estos nuevos grupos de ladrillos.

Así, la *calcita* que se ha utilizado (fig. 8.1.1) procede de la Unidad Calcarenítica del Tortonense inferior (Braga et al., 1990) que aflora en el borde meridional y oriental de la depresión de Granada. La muestra ha sido tomada en el llamado Cortijo de Santa Pudia (termino municipal de Escúzar). Se trata de una caliza bioclástica que pasa a caliza organógena de color amarillento y prácticamente pura. La macrofauna, en general mal conservada, está compuesta por colonias de corales, pectínidos y ostrácodos. Se caracteriza por presentar estructuras superpuestas tipo “on-lap” o de somerización progresiva.



**Figura 8.1.1.** Diffractograma de la calcita empleada como aditivo.

Según Fernández y Rodríguez-Fernández (1991) estas calcarenitas se formaron en zonas costeras, sometándose a diferentes procesos de resedimentación que propiciaron la rotura de las cámaras de los bioclastos y su sedimentación caótica.

Antes de ser mezclada esta adición al material arcilloso, en una proporción del 10% en peso, la calcita ha sido reducida a polvo ( $\varnothing < 0,1$  mm), moliendo los fragmentos en un mortero de carburo de wolframio.

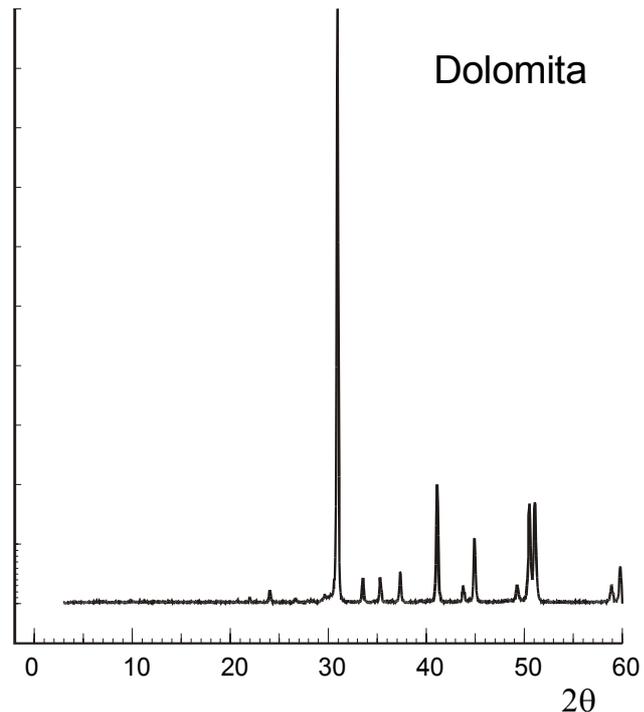
La *dolomita* (fig. 8.1.2) ha sido recogida en el término municipal de Padul. Procede del Manto de

Trevenque que forma parte del Complejo Alpujárride. En esta unidad las dolomías presentan una estratificación poco evidente. Es muy común que sean brechoides en casi todas partes, hasta llegar a tener el aspecto de cataclasitas en grandes extensiones. En

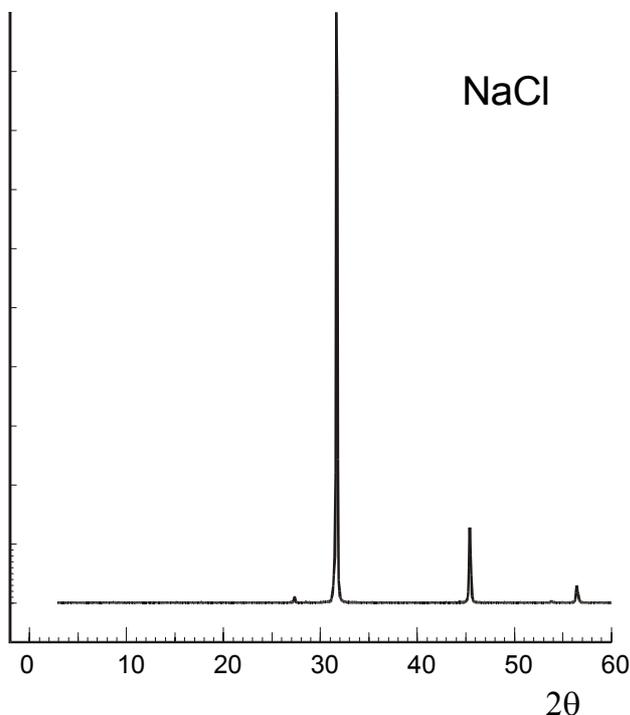
algunos puntos la brechificación podría estar en relación con las fallas, numerosas en varios sectores (Gallegos, 1975). La edad que se le asigna es el Triásico superior.

También la dolomita ha sido reducida a polvo ( $\varnothing < 0,1$  mm), mediante el uso de un mortero de carburo de wolframio. Las proporciones adicionadas de esta fase mineral han sido el 10%.

La *sal* (fig. 8.1.3) ha sido elegida porque algunas de las civilizaciones antiguas que se desarrollaron junto al mar utilizaban agua salada en el amasado de arcillas para la producción de cerámicas y el producto final era de



**Figura 8.1.2.** Diffractograma de la dolomita empleada como aditivo.



**Figura 8.1.3.** Diffractograma de la sal empleada como aditivo.

buen calidad (Rye, 1976). Además, según algunos autores (Butterworth, 1956; Laird & Worcester, 1956), una baja concentración de sal tiene la capacidad de inhibir el fenómeno de rotura por “caliche” en presencia de carbonatos.

Ha sido proporcionada por la empresa Salinera Española S. A. y obtenida por evaporación natural del agua del mar. Las proporciones que se ha mezclado con la materia prima arcillosa han sido el 0,5%.

La *ceniza volante* que se ha usado en esta tesis (fig. 8.1.4) procede del electrofiltro de la central térmica “Los Barrios” de Sevilla. El material de partida era un carbón

sudafricano. El análisis químico de los elementos mayores y en traza presentes en este aditivo se recoge en las tablas 8.1.1 y 8.1.2.

Uno de los problemas derivado de la masiva utilización del carbón en la producción eléctrica, estriba en que su combustión origina residuos sólidos constituidos mayoritariamente por la materia incombustible presente en este material, que puede representar entre el 6 y 20% del carbón que alimenta a la central térmica.

**Tabla 8.1.1.** Elementos mayores presentes en la ceniza volante de la central térmica “Los Barrios” de Sevilla.

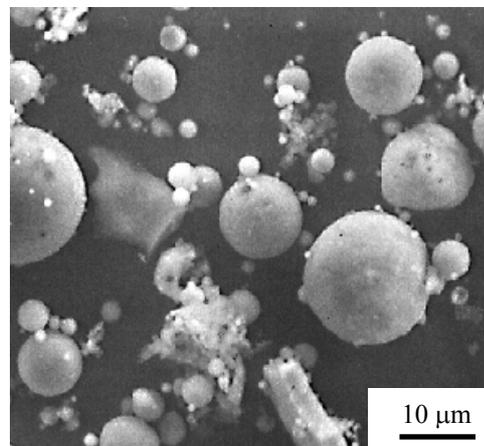
Óxido	%	Óxido	%
SiO <sub>2</sub>	43,42	Na <sub>2</sub> O	0,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,98	K <sub>2</sub> O	0,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	TiO <sub>2</sub>	1,66
MnO	0,05	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,56
MgO	2,09	P. C.	5,03
CaO	9,20		

**Tabla 8.1.2.** Elementos en trazas presentes en la ceniza volante de la central térmica “Los Barrios” de Sevilla.

Elemento	p.p.m.	Elemento	p.p.m.
Mn	436,314	Se	50,094
Be	15,163	Cd	1,057
Ba	2193,263	In	0,335
Sc	43,262	Sb	5,817
V	159,746	Hg	1,028
Cr	145,301	Au	0,327
Co	39,203	Sn	21,976
Ni	72,007	Bi	3,684
Cu	73,534	Tl	1,405
Zn	186,138	Pb	100,499
Y	105,750	U	18,721
Mo	15,035	Th	74,600
As	15,072		

Se conoce como ceniza volante la porción más fina de dicha materia, que se separa de la corriente de gases de combustión en la central termoeléctrica entre el hogar y la chimenea mediante filtros electrostáticos.

La composición genérica de las cenizas volantes es la típica de rocas y suelos, estando relacionada con la geología y minería del yacimiento de carbón. En la mayoría de los casos, los óxidos de Si, Al, Fe, Ca y Na representan el 95 - 99%. El



**Figura 8.1.4.** Microfotografía de SEM de las partículas de ceniza volante.

contenido en SiO<sub>2</sub> puede oscilar entre el 34 y 62%. La extrema finura de las partículas, unido al hecho de que sean mayoritariamente vítreas, hace que tengan excelentes propiedades puzolánicas. Además, ejercen un efecto plastificante y de aumento de resistencia y durabilidad en otros materiales. El tamaño de partícula oscila entre 0,5 y 100 μm con una media de 8 a 30 μm. Son partículas esféricas de color grisáceo, más claro si contienen álcalis, y más oscuro si hay algo de carbón inquemado. La superficie específica varía de 0,25 a 0,65 m<sup>2</sup>/g y la densidad está en torno a 2,0 - 2,9 g/cm<sup>3</sup>. Las características físicas se muestran en la tabla 8.1.3. Las cantidades adicionadas a la pasta arcillosa han sido el 5%.

**Tabla 8.1.3.** Características físicas de las cenizas volantes de la central térmica “Los Barrios” de Sevilla.

Propiedades físicas	
Resistividad (Ω × cm)	1,2 × 10 <sup>12</sup>
Densidad real (g / cm <sup>3</sup> )	2,308
Densidad aparente (g / cm <sup>3</sup> )	0,733
Porosidad	0,682
Superficie específica (m <sup>2</sup> / g)	0,4516
Rugosidad	1,94
Diámetro medio (μm)	11,17

### 8.1.2. Análisis mineralógico-petrográfico de los ladrillos con aditivos

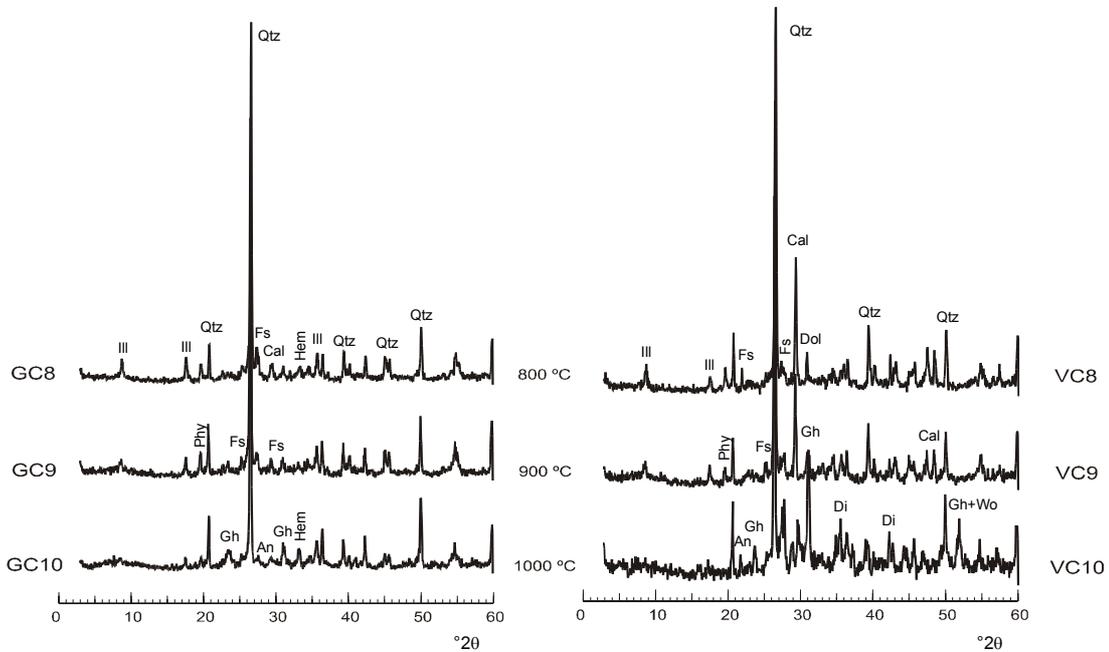
En ambos tipos de materiales cerámicos y para cualquiera de los aditivos seleccionados, las temperaturas de cocción que se decidió aplicar fueron 800, 900 y 1000 °C. Entre otras razones, porque son los márgenes de temperatura más usados en la industria ladrillera.

#### a) DRX

Analizando los ladrillos con calcita (fig.8.1.5), el resultado más evidente es que tanto las muestras de Víznar como las de Guadix siguen teniendo reflexiones de calcita hasta los 900 °C, hecho que no se observaba a los 800 °C en las muestras de Víznar sin aditivos, y sin embargo está caracterizada por un contenido en carbonatos del 20% (tabla 7.3.3 en el apartado 7.3). Recientemente, Lagzdina et al. (1998) han encontrado que la desaparición de los carbonatos puede verificarse a temperaturas más altas (820 °C para la dolomita y 890 °C para la calcita) de lo indicado por Boyton (1980).

En ambas muestras las fases deshidratadas de los filosilicatos (ilita + moscovita) bajan en concentración conforme aumenta la temperatura, pero mientras en Víznar desaparecen a temperaturas superiores a los 900 °C, en Guadix están todavía presentes a los 1000 °C. La gehlenita aparece en ambas muestras a los 900 °C, aunque en proporciones notables únicamente en Víznar, mientras que las reflexiones de diópsido y wollastonita aparecen a los 1000 °C y únicamente en Víznar. Las menores concentraciones en calcita de las muestras de Guadix impiden que se pueda desarrollar wollastonita en cantidad suficiente para poder ser detectada por DRX.

En la tabla 8.1.4 se recogen los resultados del análisis semicuantitativo sobre las muestras VC y GC. Nótese cómo el fundido empieza a desarrollarse antes en las muestras que presentan mayor contenido en carbonatos y, sin embargo, es en el otro grupo donde aparece la mayor proporción de fases no cristalinas a altas temperaturas.



**Figura 8.1.5.** Difractogramas de las muestras de Guadix (GC) y Viznar (VC) con 10% de calcita. Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Ill = ilita; Phyl = filosilicatos; Hem = hematites; Fs = feldespato; An = anortita; Cal = calcita; Dol = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita.

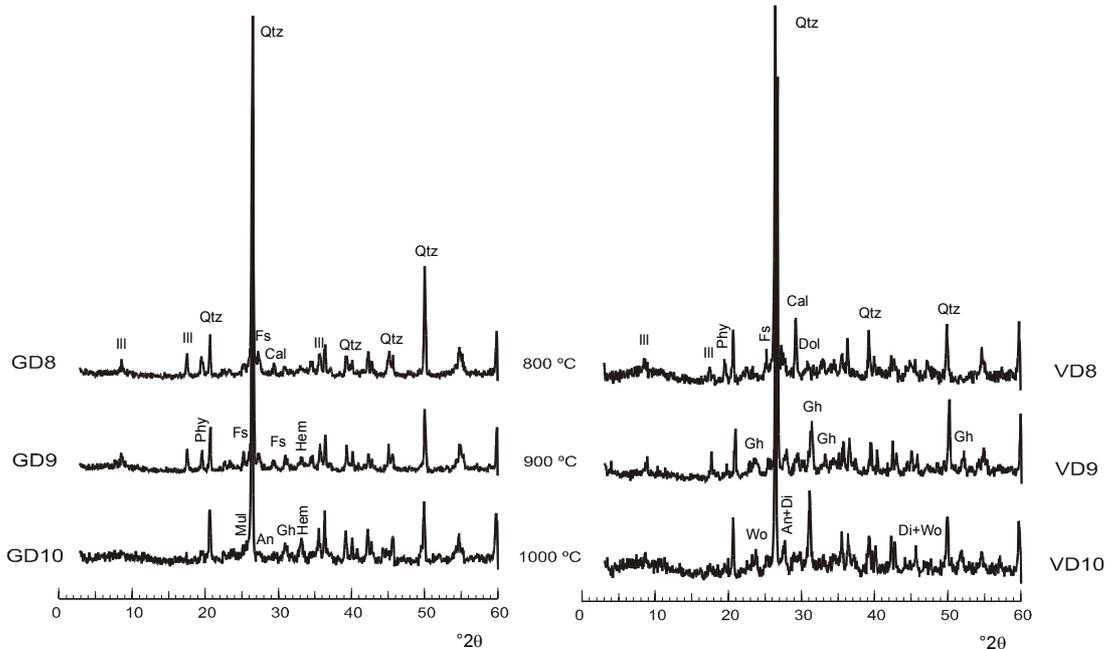
**Tabla 8.1.4.** Análisis semicuantitativo de las muestras de Viznar (V) y Guadix (G) con un 10% (en peso) en calcita (C). Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Phyl = filosilicatos; Fs = feldespatos; Ca = calcita; Do = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Hem = hematites; Mu = mullita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phyl	Fs	Ca	Do	Gh	Di	Wo	Hem	Mu	f
VC	35	30	tr	25	10	-	-	-	-	-	-
VC8	35	35	5	20	5	-	-	-	-	-	tr
VC9	35	30	5	15	-	5	-	-	-	-	10
VC10	35	-	10*	-	-	25	5	5	5	tr	15
GC	45	40	5	10	-	-	-	-	-	-	-
GC8	45	40	5	5	-	-	-	-	<5	-	-
GC9	45	40	5	<5	-	-	-	-	<5	-	tr
GC10	45	20	<5*	-	-	5	-	-	5	tr	20

\* es anortita

También en el caso de los ladrillos con dolomita (fig. 8.1.6) se observa la presencia de carbonatos hasta los 800 °C. En Guadix, aunque no está presente la calcita en la muestra sin cocer, a los 800 y 900 °C se aprecia una pequeña cantidad de este mineral (aproximadamente un 5%, tabla 8.1.5) y no de dolomita. Esto sucede porque el calentamiento causa la descomposición de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  en CaO y MgO, pero el óxido de

calcio posee la capacidad de recarbonatar en un intervalo de tiempo más corto que la periclasa (Webb, 1952). Las cantidades de fundido que se desarrollan en los ladrillos son ligeramente mayores utilizando este aditivo que si es calcita, probablemente debido a que la descomposición de la dolomita empieza a una temperatura más baja que la de la calcita. Igual que en el caso anterior en las muestras de Guadix no se desarrolla ni diópsido ni wollastonita.



**Figura 8.1.6.** Difractogramas de las muestras de Guadix (GD) y Viznar (VD) con 10% de dolomita. Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Ill = ilita; Phyl = filosilicatos; Hem = hematites; Fs = feldespato; An = anortita; Cal = calcita; Dol = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Mul = mullita.

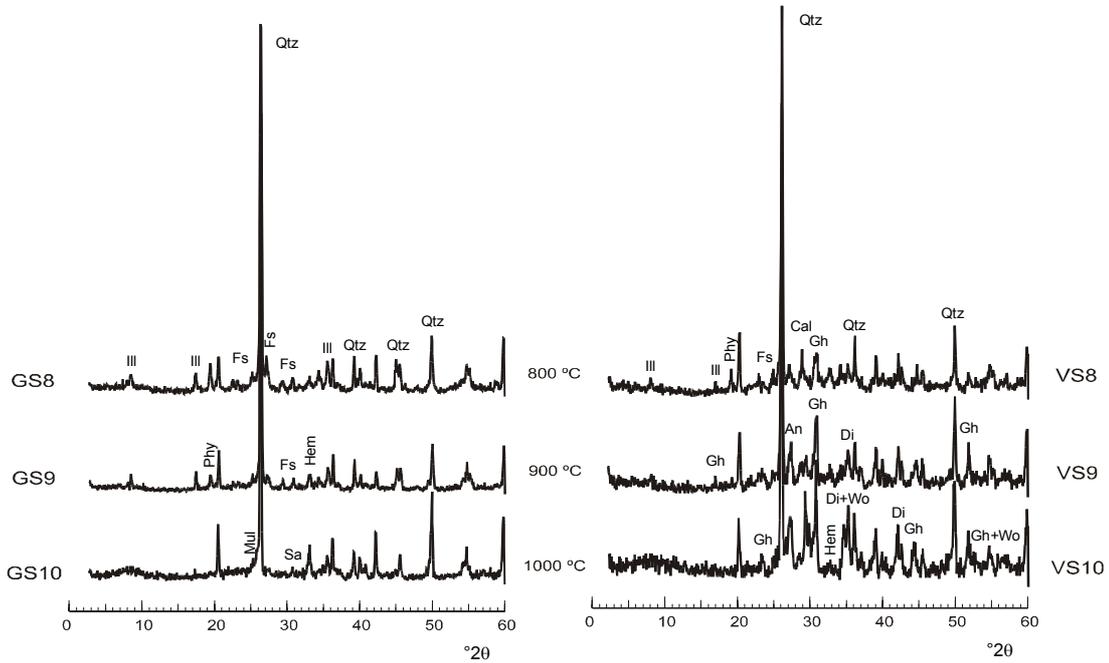
**Tabla 8.1.5.** Análisis semicuantitativo de las muestras de Viznar (V) y Guadix (G) con un 10% (en peso) en dolomita (D). Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Phyl = filosilicatos; Fs = feldespatos; Ca = calcita; Do = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Hem = hematites; Mu = mullita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phyl	Fs	Ca	Do	Gh	Di	Wo	Hem	Mu	f
VD	35	30	tr	15	20	-	-	-	-	-	-
VD8	35	40	5	10	<5	-	-	-	5	-	-
VD9	35	35	5	-	-	10	-	-	5	-	10
VD10	35	-	10*	-	-	20	5	5	5	tr	20
GD	45	40	5	-	10	-	-	-	-	-	-
GD8	45	45	5	<5	tr	-	-	-	-	-	-
GD9	45	40	5	tr	-	<5	-	-	<5	-	-
GD10	45	-	5*	-	-	10	-	-	10	5	25

\* es anortita

La presencia de sal (fig. 8.1.7), aunque adicionada en bajas cantidades (0,5%) favorece el desarrollo de mayores concentraciones de fases minerales como gehlenita, wollastonita y diópsido en Viznar y de mullita en Guadix, así como el desarrollo de

elevadas cantidades de fases no cristalinas, como es el caso de GS10 (tabla 8.1.6). Más intensas que en los casos anteriores son las reflexiones de anortita en Víznar y de sanidina en Guadix.



**Figura 8.1.7.** Difractogramas de las muestras de Guadix (GS) y Víznar (VS) con 0,5% de halita. Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Ill = ilita; Phy = filosilicatos; Hem = hematites; Fs = feldespato; An = anortita; Cal = calcita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Mul = mullita; Sa = sanidina.

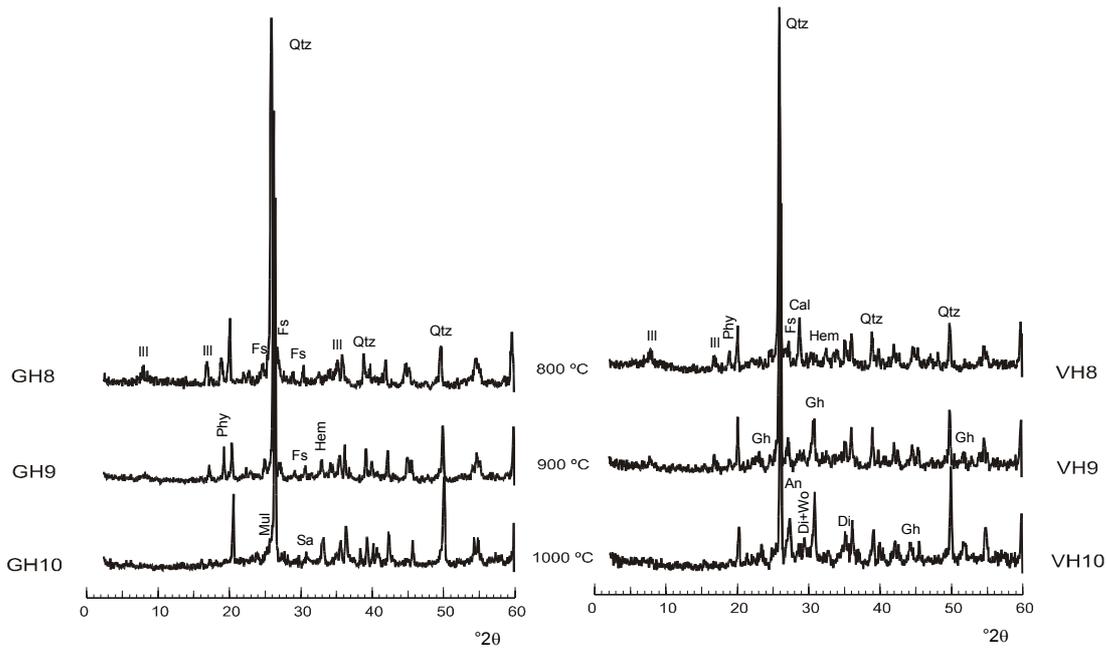
**Tabla 8.1.6.** Análisis semicuantitativo de las muestras de Víznar (V) y Guadix (G) con un 0,5% (en peso) en halita (S). Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Phy = filosilicatos; Fs = feldespatos; Ca = calcita; Do = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Hem = hematites; Mu = mullita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phy	Fs	Ca	Do	Gh	Di	Wo	Hem	Mu	f
VS	40	30	5	15	10	-	-	-	-	-	-
VS8	40	40	5	5	-	5	-	-	5	-	-
VS9	40	-	10*	-	-	15	<5	<5	5	-	20
VS10	40	-	10*	-	-	20	10	10	tr	-	10
GS	50	40	5	-	-	-	-	-	-	-	-
GS8	50	40	5	-	-	-	-	-	<5	-	-
GS9	50	35	<5	-	-	-	-	-	<5	-	5
GS10	50	-	5**	-	-	-	-	-	10	5	30

\* es anortita

\*\* es sanidina

En el caso de la adición de ceniza volante (fig. 8.1.8 y tabla 8.1.7) las composiciones mineralógicas son parecidas a las de los ladrillos sin aditivos. La cantidad de fundido es ligeramente más baja, mientras que suben las concentraciones de diópsido y wollastonita en Víznar y de mullita en Guadix.



**Figura 8.1.8.** Difractogramas de las muestras de Guadix (GH) y Viznar (VH) con 5% de ceniza volante. Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Ill = ilita; Phy = filosilicatos; Hem = hematites; Fs = feldespato; An = anortita; Cal = calcita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Mul = mullita; Sa = sanidina.

**Tabla 8.1.7.** Análisis semicuantitativo de las muestras de Viznar (V) y Guadix (G) con un 5% (en peso) en ceniza volante (H). Leyenda (Krez, 1983): Qtz = cuarzo; Phy = filosilicatos; Fs = feldespatos; Ca = calcita; Do = dolomita; Gh = gehlenita; Di = diópsido; Wo = wollastonita; Hem = hematites; Mu = mullita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phy	Fs	Ca	Do	Gh	Di	Wo	Hem	Mu	f
VH	40	30	5	15	10	-	-	-	-	-	-
VH8	40	40	5	10	tr	-	-	-	5	-	-
VH9	40	35	5	-	-	10	tr	tr	tr	-	10
VH10	40	-	10*	-	-	15	5	5	5	tr	20
GH	50	40	5	-	-	-	-	-	-	-	-
GH8	50	40	5	-	-	-	-	-	5	-	-
GH9	50	40	<5	-	-	-	-	-	<5	-	-
GH10	50	-	5**	-	-	-	-	-	10	5	30

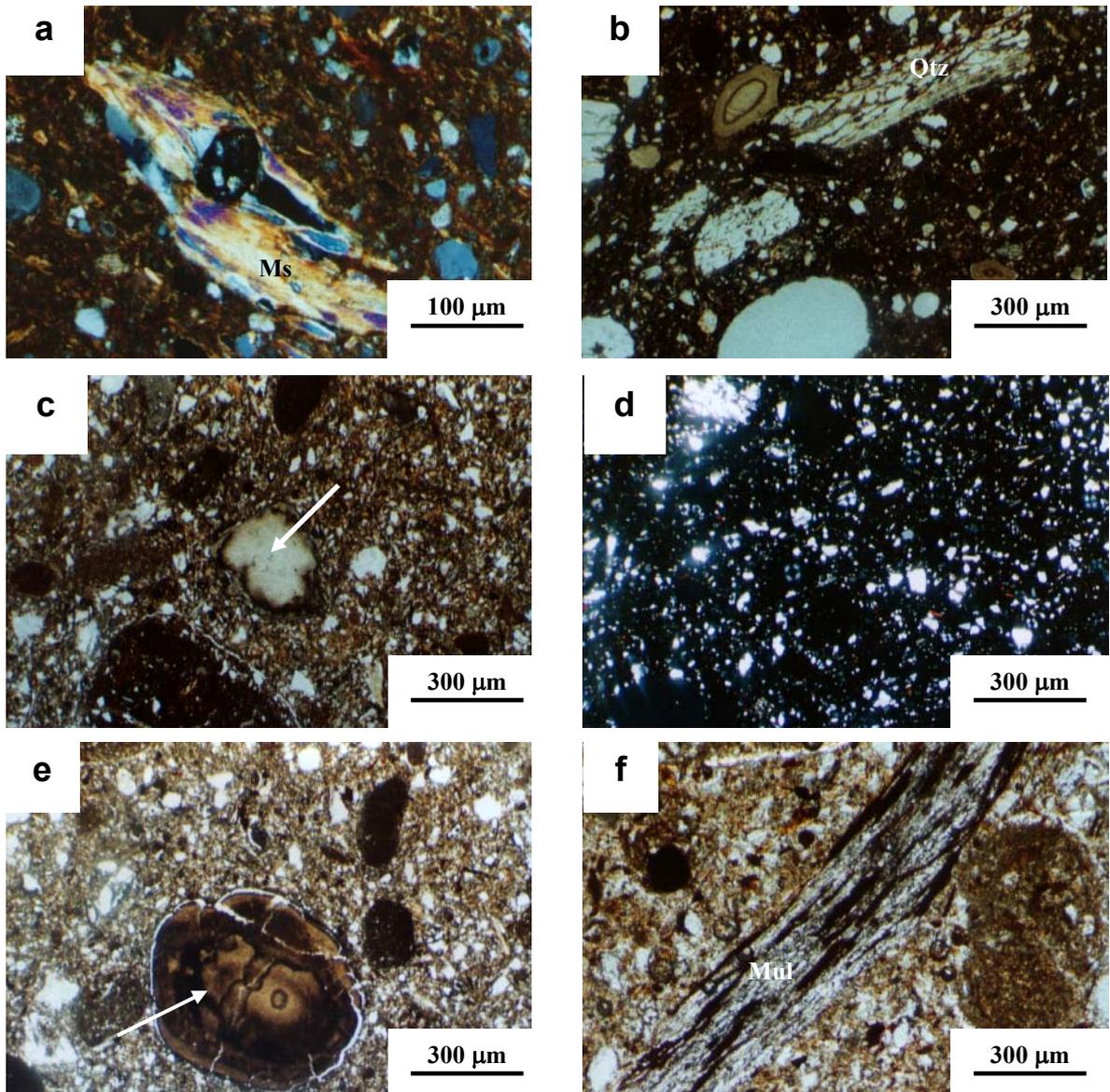
\*es anortita

\*\* es sanidina

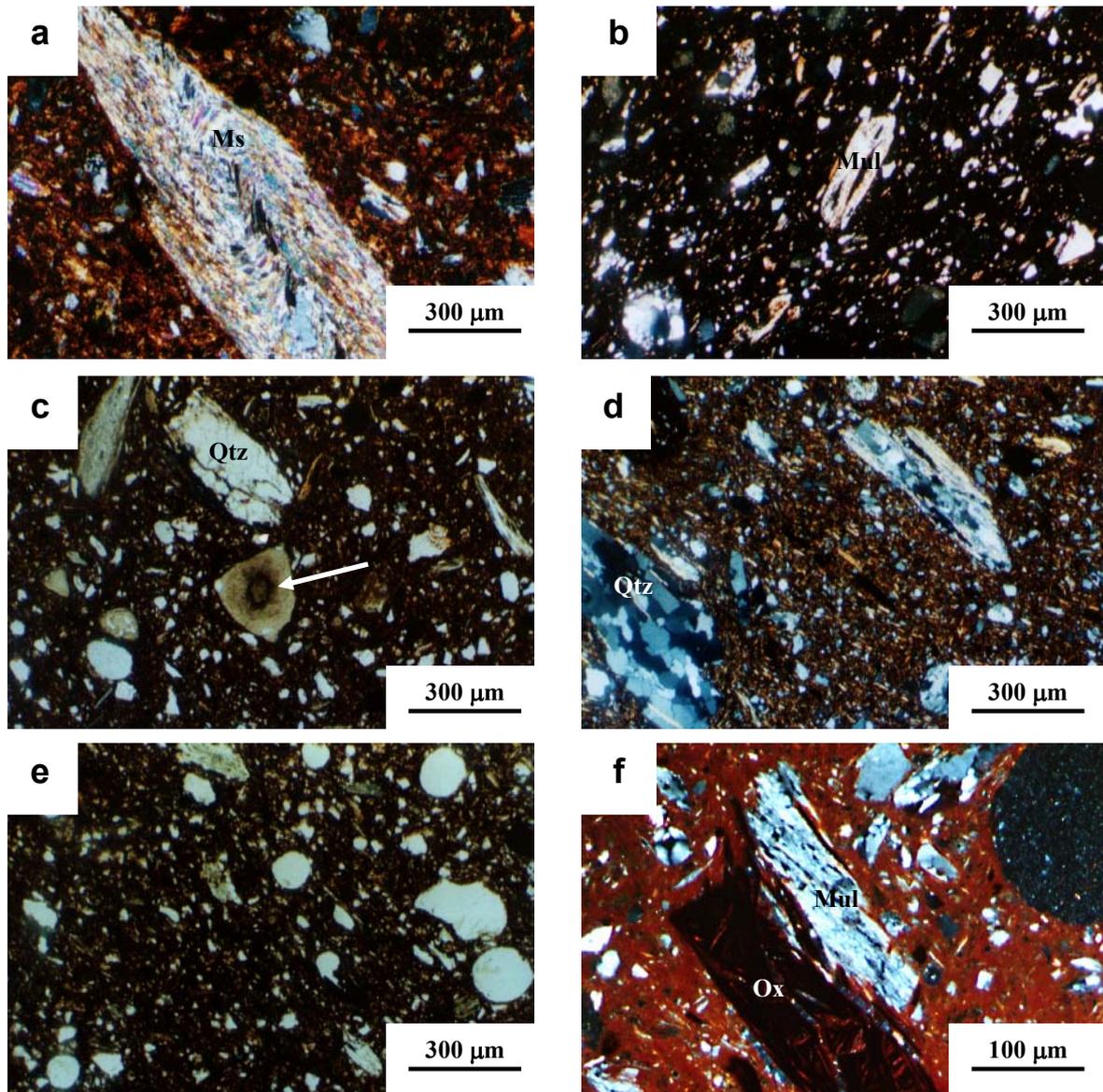
## b) Microscopía óptica

A 800 °C no se observan sensibles diferencias entre los ladrillos cocidos con diferentes aditivos (figs. 8.1.9 y 8.1.10). Todavía los filosilicatos tienen su aspecto típico laminar y están orientados según el aplastamiento de la masa. La cantidad de mullita formada es mínima, con la única excepción de las muestras con sal, donde parece que esta transformación se ha adelantado ligeramente. A la misma temperatura, la calcita y la dolomita se encuentran ya descompuestas, aunque en algunos casos son todavía visibles cristales de calcita esparítica no calcinados, o bien, fragmentos de bioclastos de la calcarenita de S. Pudía. Sólo en Viznar, donde la calcita está presente en granos, se

observa una corona más oscura que rodea estos cristales. Comparando los dos tipos de ladrillos, los de Guadix tienen un color claramente más rojo.



**Figura 8.1.9.** Ladrillos de Víznar: (a) esquisto con granate en ladrillo con calcita cocido a 800 °C (VC8; 10×; dos polarizadores); (b) fragmentos de esquistos con moscovita transformada en mullita y cristales de calcita con bordes más oscuros en ladrillo con dolomita cocido a 900 °C (VD9; 3,2×; dos polarizadores); (c) cristal de calcita en ladrillo preparado con sal y cocido a 800 °C (VS8; 3,2×; dos polarizadores); (d) aspecto de la vitirificación de ladrillo con sal cocido a 1000 °C (VS10; 3,2×; dos polarizadores); (e) partícula de ceniza volante en ladrillo cocido a 1000 °C (VH10; 3,2×; dos polarizadores); (f) mismo ladrillo que el anterior. Se aprecian mullita y óxidos de hierro (VH10; 3,2×; dos polarizadores).



**Figura 8.1.10.** Ladrillos de Guadix: (a) pliegue moscovítico en ladrillo con calcita cocido a 800 °C (GC8; 3,2×; dos polarizadores); (b) total sustitución de moscovita por mullita en ladrillo de la misma composición que el anterior cocido a 1000 °C (GC10; 3,2×; dos polarizadores); (c) grano de calcita con bordes de color más oscuro en ladrillo con dolomita cocido a 800 °C (GD8; 3,2×; dos polarizadores); (d) orientación de los filosilicatos y de los fragmentos de esquistos en ladrillo con sal cocido a 800 °C (GS8; 3,2×; dos polarizadores); (e) textura de ladrillo de la misma composición que el anterior cocido a 1000 °C (GS10). Nótese la forma redonda de los poros (3,2×; dos polarizadores); (f) mullita y óxido de hierro en ladrillo preparado con ceniza volante y cocido a 1000 °C (GH10; 10×; dos polarizadores).

A 900 °C no ocurre ningún cambio apreciable, si se excluye una mayor vitrificación de la masa. Esta asume un alto grado de vitrificación a los 1000 °C y las muestras con sal presentan, además, poros con forma perfectamente redonda. A esta temperatura se reconocen sólo los granos de esquistos, aunque la moscovita presente en ellos se haya transformado completamente en mullita. En los ladrillos que tenían añadida ceniza volante, aún se pueden observar las partículas con formas esféricas de este material.

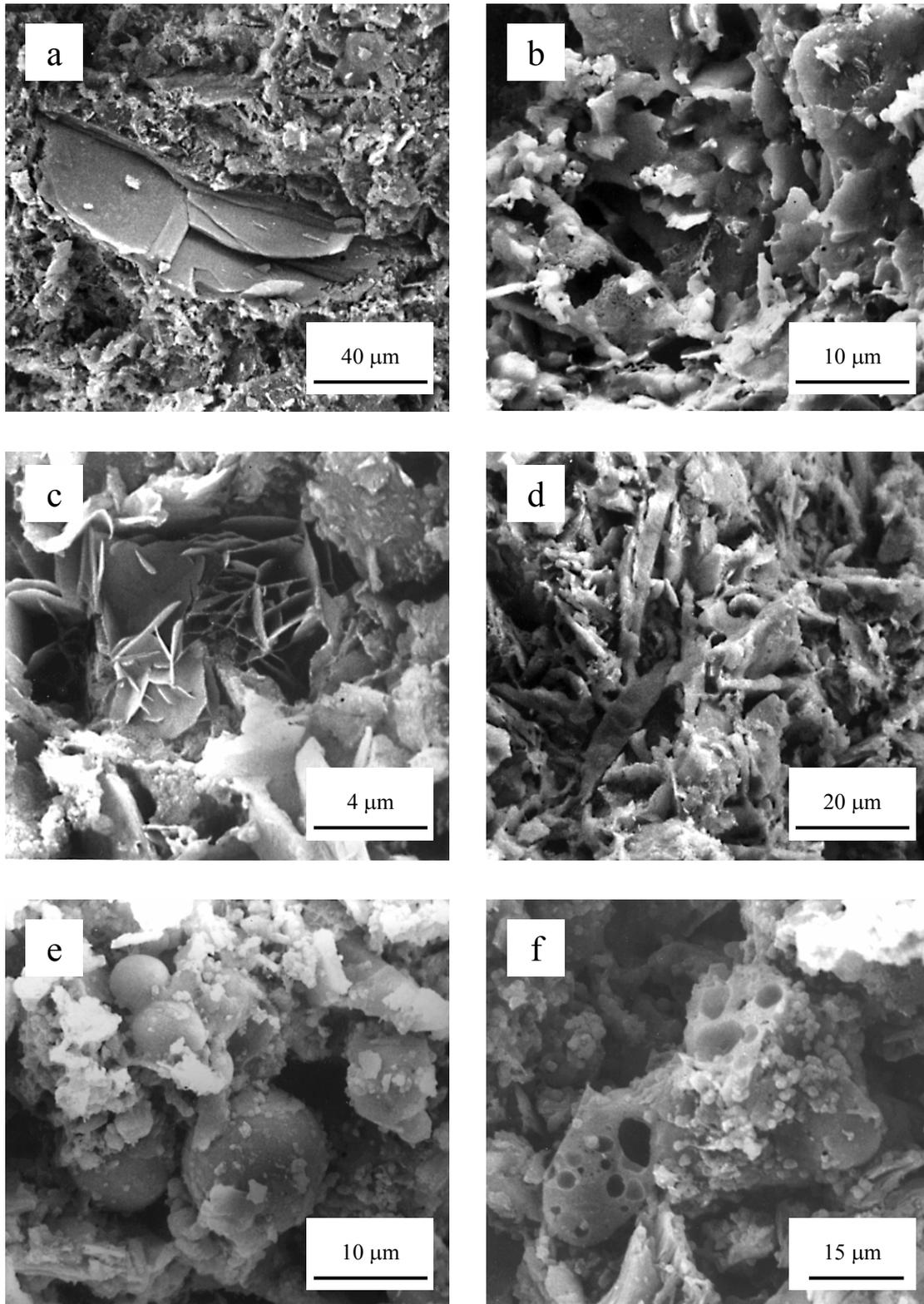
c) SEM

A 800 °C se observa, en las muestras donde se había añadido calcita (VC y GC), superficies irregulares y poros de forma irregular y de bordes angulosos (fig. 8.1.12a). El contacto entre las partículas es muy limitado. A esa temperatura los filosilicatos están deshidratados, las láminas pierden la disposición plano-paralela y asumen una morfología en “rosetas”. A 900 °C los poros siguen teniendo morfología angulosa, aunque los filosilicatos empiecen a unirse entre sí. Se observan todavía con claridad cristales de feldespato (fig. 8.1.11a). A 1000 °C las superficies aparecen un poco más suaves al aumentar el grado de vitrificación (fig. 8.1.11b).

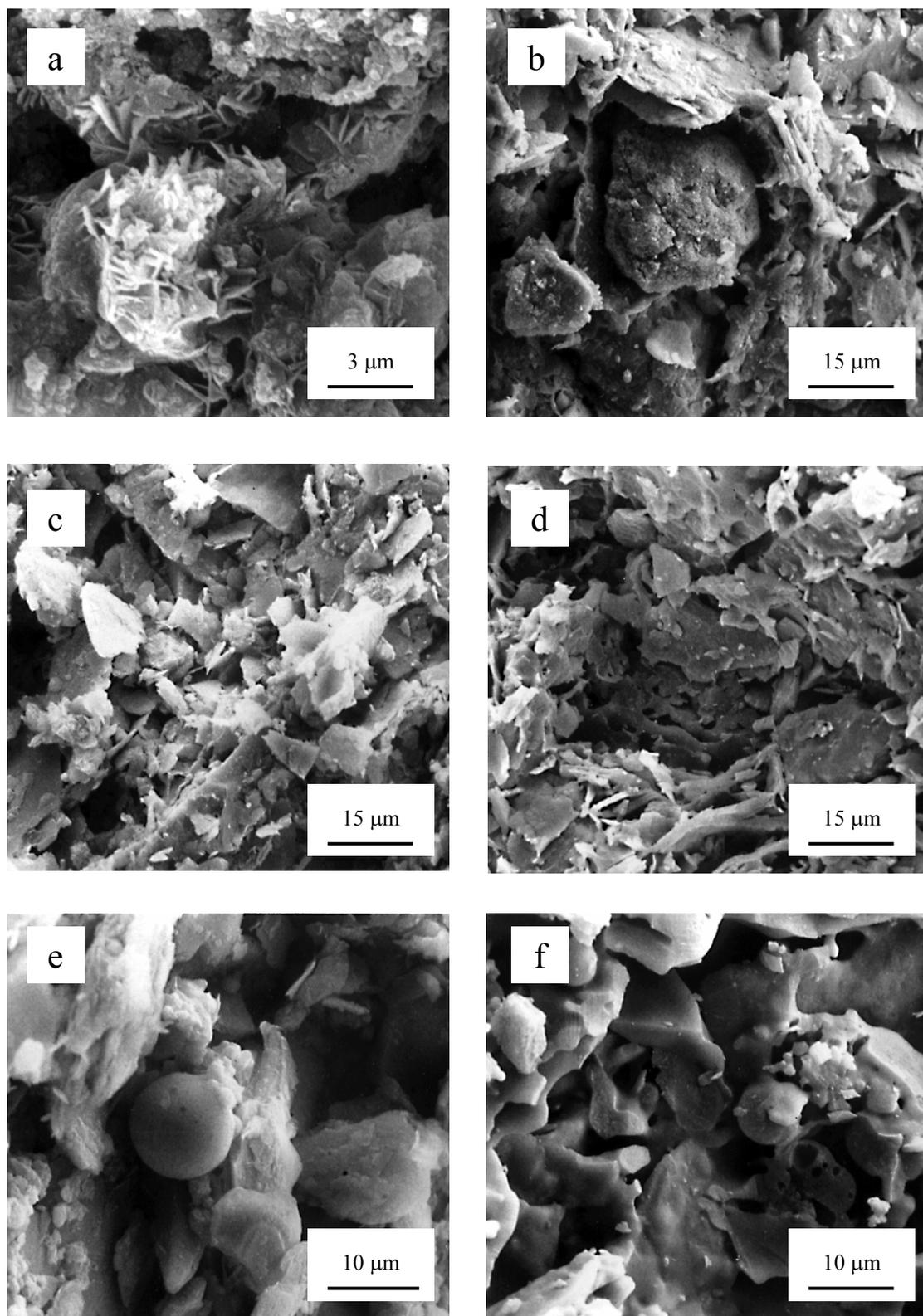
El comportamiento es parecido cuando a la arcilla se le añade dolomita (VD y GD). A 800 °C son bien visibles las láminas de filosilicatos deformadas en rosetas (fig. 8.1.11c), el contacto entre las partículas es limitado y la superficie de las muestras es irregular. A esta temperatura se observan también pequeños granos de portlandita que proceden de antiguos cristales de calcita (fig. 8.1.12b). Es evidente el aumento de volumen que debe haberse ocasionado durante la transformación del cristal de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Una visión en detalle de estos minerales, muestra una textura botroidal. A 900 y 1000 °C el comportamiento es parecido a lo observado en las muestras con calcita (fig. 8.1.12c). Está claro que la presencia de carbonatos impide el desarrollo de una elevada cantidad de fundido en las muestras cocidas a 1000 °C, lo que ya fue observado por Tite y Maniatis (1975b), especialmente si se consideran los ladrillos de Guadix comparados con las mismas muestras cocidas sin aditivos.

Las muestras a las que se había añadido un 0,5% de NaCl (VS y GS) presentan una evolución del grado de vitrificación más acentuado que en los casos anteriores. Si a 800 °C no se observa ninguna modificación, ya a los 900 °C hay indicios de vitrificación (contacto entre partículas y superficies más lisas), aunque son todavía reconocibles los cristales de feldespato. A 1000 °C los poros asumen formas más redondas y la deformación de los minerales es más evidente (figs. 8.1.11d y 8.1.12d). Stimmell et al. (1982) observaron cómo el NaCl rebaja la temperatura de inicio de sinterización en ladrillos con carbonatos. En efecto, en el sistema ternario  $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$ , los eutécticos del sistema se hallan a temperaturas de 690 y 640 °C (Niggli, 1919).

Las muestras con ceniza volante (VH y GH) están caracterizadas, en todo el intervalo de temperaturas, por la presencia de pequeñas esferas ricas en Ca, Si, Al, Fe y Ti (figs. 8.1.11e y 8.1.12e). Al aumentar la temperatura, la superficie de los ladrillos se constituye por una matriz continua de fase vítrea y los poros asumen formas esféricas (figs. 8.1.11f y 8.1.12f). Nótese, sin embargo, cómo las partículas de ceniza volante no funden, aunque la temperatura alcance los 1000 °C.



**Figura 8.1.11.** Microfotografía de SEM de las muestras de Víznar: con calcita (VC) cocidas a 900 (a) y 1000 °C (b); con dolomita (VD) a 800 (c); con sal (VS) a 1000 °C (d); con ceniza volante (VH) a 900 °C (e y f).



**Figura 8.1.12.** Microfotografía de SEM de las muestras de Guadix: con calcita (GC) cocidas a 800 (a); con dolomita (GD) a 800 (b) y 1000 °C (c); con sal (GS) a 1000 °C (d); con ceniza volante (GH) a 800 (e) y 1000 °C (f).

## 8.2. Ensayos físicos

### 8.2.1. Ensayos hídricos

Las muestras de Víznar y Guadix siguen, en líneas generales, un comportamiento opuesto cuando están sometidas al ensayo de absorción libre de agua (figs. 8.2.1 y 8.2.2). En efecto, cualquiera que sea el aditivo empleado, las muestras de Guadix de más alta temperatura absorben menos agua y se destacan claramente de las otras curvas de absorción. En Víznar, al contrario, las muestras de 1000 °C absorben siempre la mayor cantidad de agua.

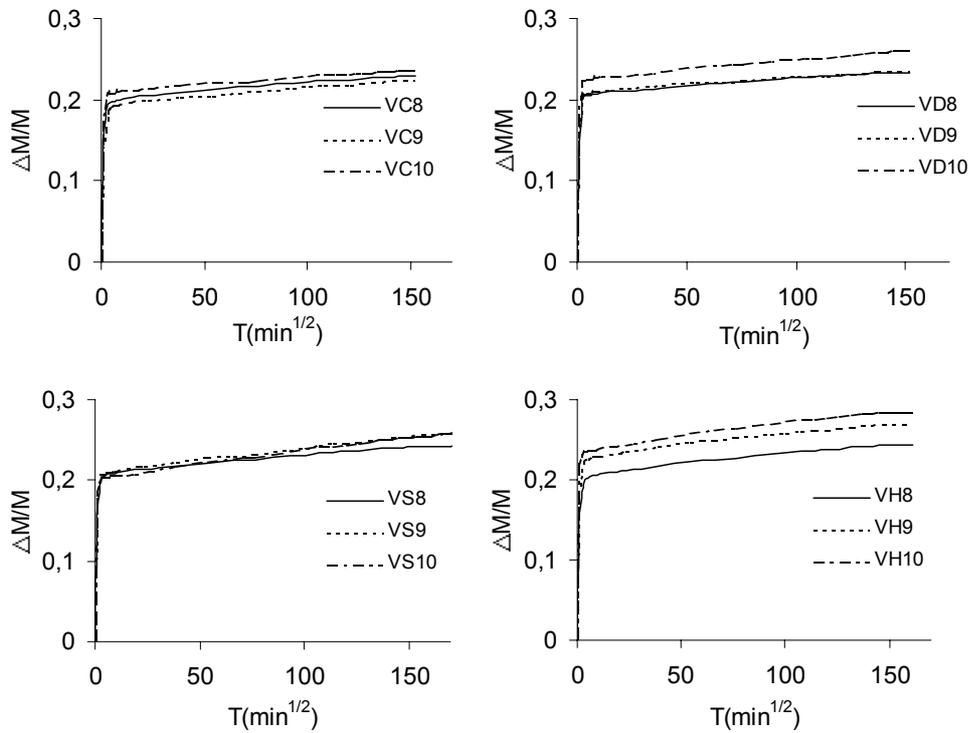
En detalle, en las muestras de Víznar la menor absorción se observa en los ladrillos que tienen añadida calcita (VC). Además, tanto en este grupo como en las muestras con sal (VS) las diferencias entre 800, 900 y 1000 °C son mínimas. Los valores de Al son los más altos (24,38% a 28,56%, tabla 8.2.1.1) con el uso de ceniza volante (VH). Comparando estos datos con los de las muestras sin aditivos (tabla 7.4.1), se aprecia que el comportamiento es bastante parecido, con la sola excepción de VC debido a su menor contenido en agua.

Los valores de absorción libre de agua (Al) más bajos de Guadix pertenecen a los ladrillos a los que se ha añadido sal, GS (Al está comprendido entre 17,89% y 23,41%, tabla 8.2.1.2). Los diagramas de las muestras con calcita (GC) y dolomita (GD) se parecen y las curvas están muy próximas entre sí. Los ladrillos con ceniza volante (GH) abarcan el mayor rango de variación entre los valores de Al (21,00% a 27,17%). Estos resultados, comparados con los de las muestras sin aditivos (tabla 7.4.2), evidencian un grado diferente de absorción, especialmente para la muestras cocidas a 1000 °C: el valor de Al de la muestra G10 no llega al 15%.

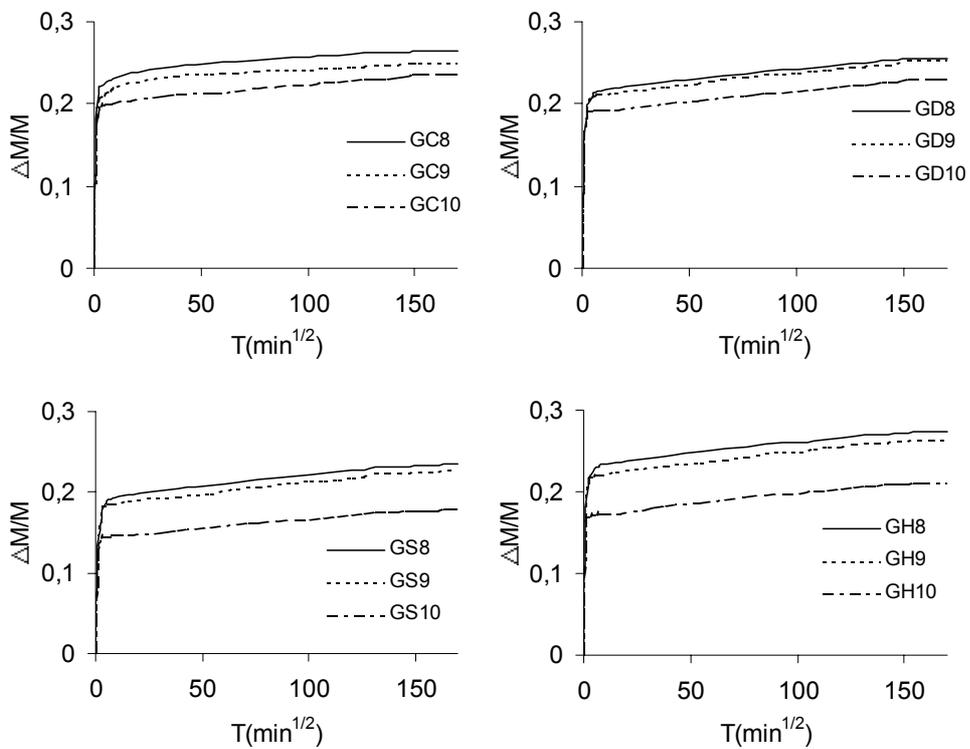
En cuanto al ensayo de desorción libre de agua, las curvas de los diagramas de Víznar y Guadix (figs. 8.2.3 y 8.2.4) no presentan el mismo aspecto; mientras en Guadix la pérdida en peso es gradual a lo largo de todo el ensayo, en Víznar, la pendiente acusa una sensible disminución de sus valores en escalones. Se observa que el periodo de velocidad de secado constante es más largo en Guadix y en las muestras VS, mientras el periodo de velocidad de secado decreciente es más extenso en los restantes ladrillos de Víznar.

En Víznar es curioso el comportamiento de VC9 y VD9, dado que en la desorción presentan una progresión rectilínea, indicando una pérdida constante pero lenta del agua. Las muestras de 1000 °C son las que, al finalizar el ensayo, retienen menos agua. Comparando los diferentes aditivos, los ladrillos con sal (VS) pierden con mayor rapidez el agua. En efecto, los valores del índice de desorción (Cd, tabla 8.2.1) son más bajos si

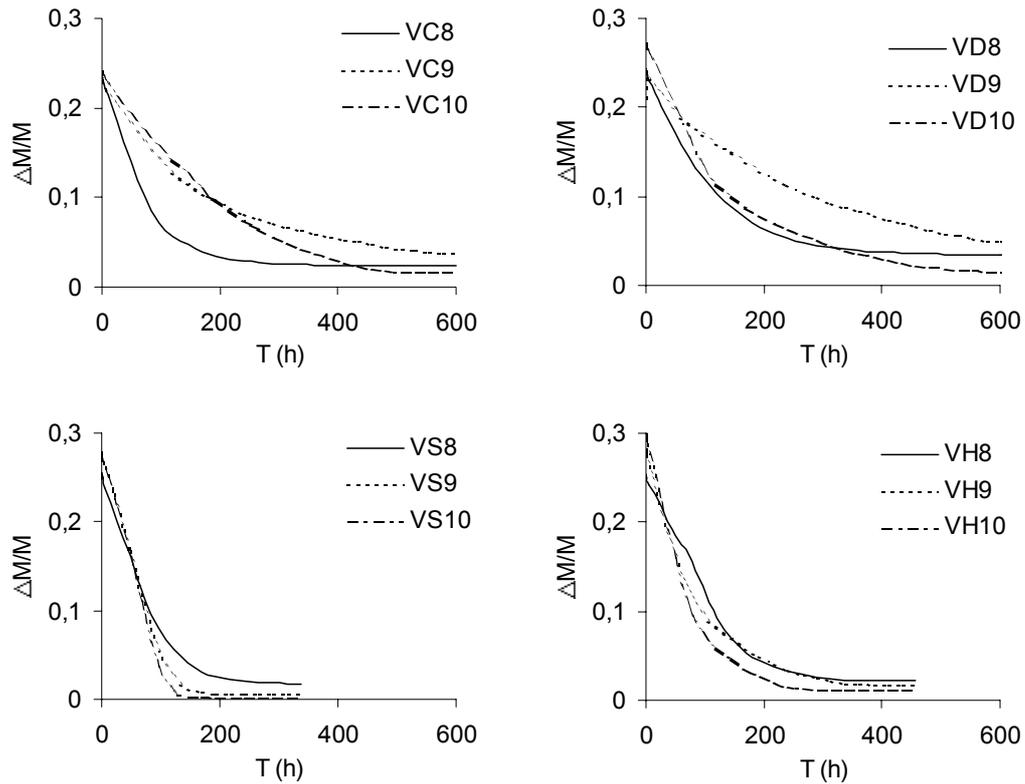
son comparados con las otras muestras. VH posee un comportamiento parecido al caso anterior, aunque las velocidades de desorción son un poco más altas.



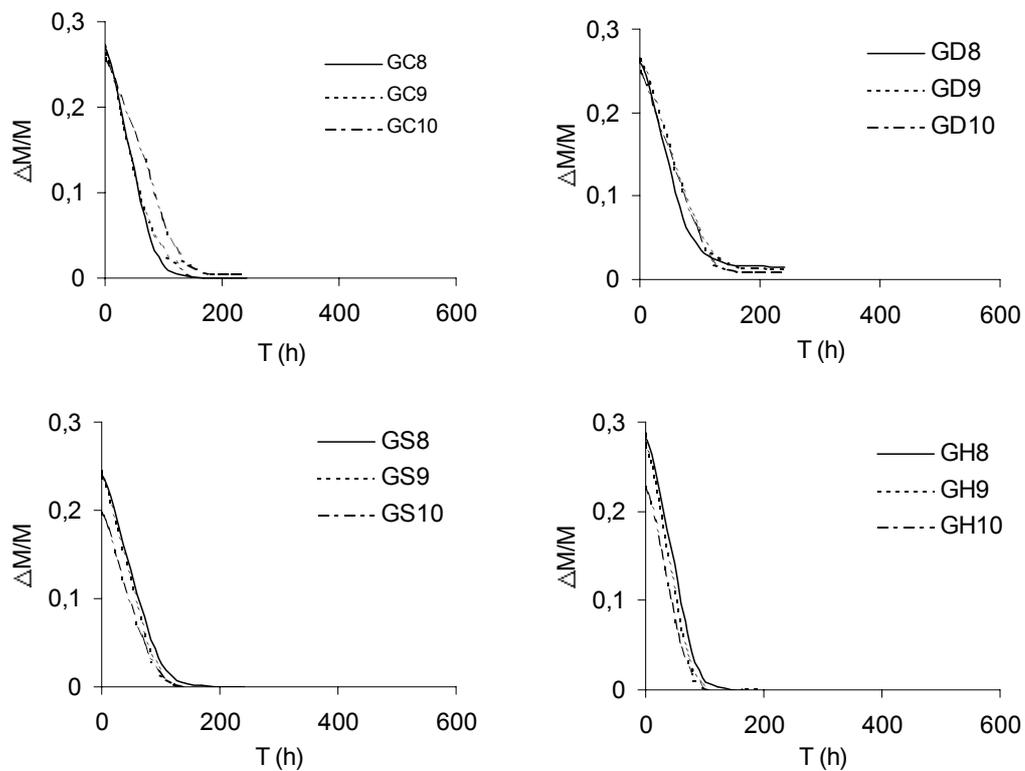
**Figura 8.2.1.** Absorción libre versus raíz cuadrada del tiempo de los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH).



**Figura 8.2.2.** Absorción libre versus raíz cuadrada del tiempo de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH).



**Figura 8.2.3.** Desorción versus tiempo (en h) de los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH).



**Figura 8.2.4.** Desorción versus tiempo (en h) de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH).

En Guadix GS y GH presentan un comportamiento parecido aunque la pérdida en peso es más acentuada en la segunda. En GD se solapan las curvas, mientras en GC destaca la muestra de 1000 °C por una pérdida más lenta del agua. De todas formas, las muestras preparadas con ceniza volante y con sal pierden con mayor rapidez el agua, mientras las que tienen añadida dolomita lo hacen más lentamente (Cd, tabla 8.2.2).

Estos resultados son comparables con los de las muestras sin aditivos en cuanto que la tendencia es la misma.

**Tabla 8.2.1.** Parámetros hídricos de los ladrillos de Víznar. *H* = contenido de humedad relativa; *Al* = absorción libre; *Af* = absorción forzada; *Ca* = coeficiente de absorción; *Cd* = índice de desorción; *S* = saturación; *Pa* = porosidad abierta; *Ip* = índice de porosidad; *D<sub>A</sub>* = densidad aparente; *D<sub>R</sub>* = densidad real; *C* = capilaridad; *Cc* = coeficiente de capilaridad; *A* = ascensión por capilaridad.

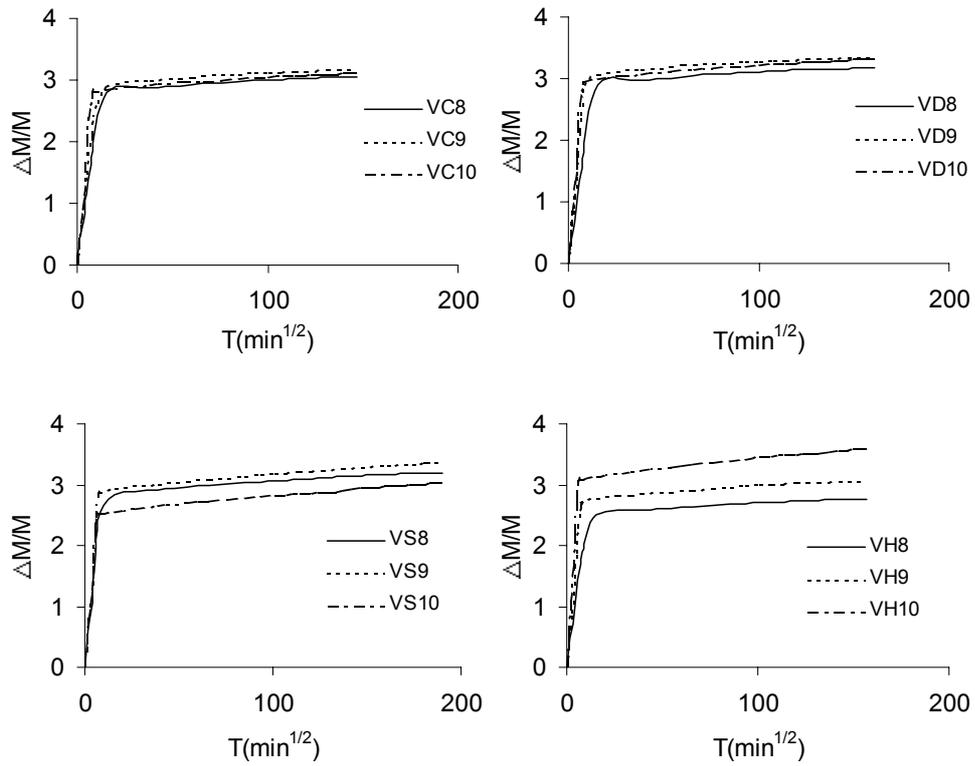
	VC8	VC9	VC10	VD8	VD9	VD10
H (%)	0,81	0,73	0,30	0,96	0,70	0,27
Al (%)	22,90	22,40	23,59	23,35	23,54	26,03
Af (%)	23,35	22,64	23,72	23,76	23,65	26,54
Ca	0,093	0,086	0,103	0,095	0,100	0,110
Cd	0,237	0,446	0,404	0,341	0,533	0,349
S (%)	91,06	91,12	95,42	91,82	93,71	91,07
Pa (%)	38,44	36,57	37,35	38,64	37,89	41,12
Ip	0,63	0,58	0,60	0,63	0,61	0,70
D <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,65	1,61	1,57	1,62	1,60	1,55
D <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,68	2,55	2,51	2,65	2,58	2,63
C (%)	2,93	3,29	3,01	2,82	3,16	3,29
Cc (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,23	0,30	0,39	0,22	0,36	0,44
A (cm min <sup>-1/2</sup> )	0,67	0,88	1,13	0,63	1,00	1,38
	VS8	VS9	VS10	VH8	VH9	VH10
H (%)	0,46	0,21	0,07	0,70	0,20	0,18
Al (%)	24,33	25,95	26,09	24,38	27,08	28,56
Af (%)	24,80	26,83	27,28	24,80	27,59	29,43
Ca	0,098	0,103	0,101	0,092	0,106	0,116
Cd	0,220	0,156	0,135	0,288	0,237	0,184
S (%)	89,47	85,22	81,96	89,62	89,90	87,96
Pa (%)	39,54	41,99	42,01	38,50	41,31	43,82
Ip	0,66	0,72	0,73	0,63	0,70	0,87
D <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,59	1,57	1,54	1,55	1,50	1,42
D <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,64	2,70	2,65	2,53	2,55	2,65
C (%)	3,41	3,55	3,27	3,11	3,15	3,49
Cc (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,31	0,41	0,43	0,25	0,37	0,54
A (cm min <sup>-1/2</sup> )	0,92	1,21	1,50	0,84	1,17	1,58

Por lo que atañe a la capilaridad, en Víznar (fig. 8.2.5), con la sola excepción de VS8, los ladrillos de 800 °C absorben menos agua al finalizar el ensayo. Las gráficas de VC y VD tienen el mismo aspecto y valores parecidos. El rango más amplio de absorción por capilaridad pertenece a VH (C está comprendido entre 2,76% y 3,58%, tabla 8.2.1). La velocidad de succión capilar (A, tabla 8.2.1) aumenta conforme aumenta la temperatura de cocción.

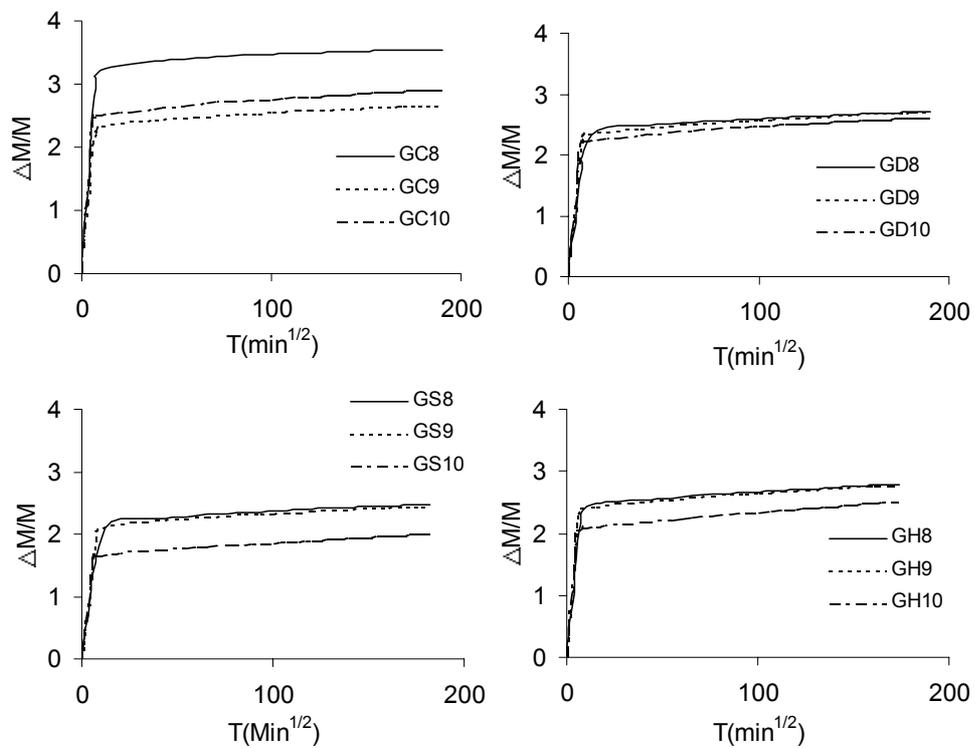
En Guadix, el comportamiento es prácticamente opuesto dado que, excepto GC10, las muestras de más alta temperatura son las que absorben menos agua, y las de 800 °C las que absorben más (fig. 8.2.6). Comparando los 4 diagramas, GS absorbe las menores cantidades de agua y GD se caracteriza por tener las tres curvas sobreimpuestas. Como en Víznar, la velocidad de absorción ( $A$ , tabla 8.2.2) aumenta con la temperatura de cocción.

**Tabla 8.2.2.** Parámetros hídricos de los ladrillos de Guadix.  $H$  = contenido de humedad relativa;  $A_l$  = absorción libre;  $A_f$  = absorción forzada;  $C_a$  = coeficiente de absorción;  $C_d$  = índice de desorción;  $S$  = saturación;  $P_a$  = porosidad abierta;  $I_p$  = índice de porosidad;  $D_A$  = densidad aparente;  $D_R$  = densidad real;  $C$  = capilaridad;  $C_c$  = coeficiente de capilaridad;  $A$  = ascensión por capilaridad.

	GC8	GC9	GC10	GD8	GD9	GD10
H (%)	0,39	0,23	0,11	0,41	0,18	0,12
$A_l$ (%)	26,13	24,85	23,36	25,31	24,93	22,71
$A_f$ (%)	27,16	26,17	25,58	26,10	26,35	24,86
$C_a$	0,110	0,103	0,098	0,097	0,097	0,095
$C_d$	0,108	0,119	0,166	0,168	0,181	0,169
$S$ (%)	91,49	89,93	83,84	88,41	85,70	82,21
$P_a$ (%)	42,08	40,79	39,54	40,33	40,90	39,75
$I_p$	0,73	0,69	0,66	0,68	0,69	0,66
$D_A$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,55	1,56	1,54	1,56	1,55	1,60
$D_R$ (g cm <sup>-3</sup> )	2,68	2,63	2,56	2,62	2,62	2,66
$C$ (%)	3,59	3,01	3,19	3,37	3,18	3,02
$C_c$ (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,42	0,38	0,47	0,25	0,31	0,38
$A$ (cm min <sup>-1/2</sup> )	1,19	1,32	1,63	0,94	1,19	1,50
	GS8	GS9	GS10	GH8	GH9	GH10
H (%)	0,25	0,10	0,03	0,29	0,10	0,04
$A_l$ (%)	23,41	22,65	17,89	27,17	26,22	21,00
$A_f$ (%)	24,25	23,75	19,88	28,58	27,69	22,57
$C_a$	0,079	0,086	0,072	0,106	0,107	0,085
$C_d$	0,130	0,115	0,108	0,107	0,092	0,089
$S$ (%)	85,96	84,00	78,44	86,82	85,53	82,76
$P_a$ (%)	38,49	38,16	34,22	42,30	41,73	37,29
$I_p$	0,63	0,62	0,52	0,73	0,72	0,60
$D_A$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,59	1,61	1,72	1,48	1,51	1,65
$D_R$ (g cm <sup>-3</sup> )	2,58	2,60	2,62	2,57	2,59	2,64
$C$ (%)	2,96	3,14	2,58	3,39	3,36	3,03
$C_c$ (g cm <sup>-2</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,22	0,24	0,29	0,30	0,38	0,46
$A$ (cm min <sup>-1/2</sup> )	0,88	1,00	1,63	1,07	1,50	1,88



**Figura 8.2.5.** Capilaridad versus raíz cuadrada del tiempo de los ladrillos de Vizar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH).



**Figura 8.2.6.** Capilaridad versus raíz cuadrada del tiempo de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH).

En relación a los otros parámetros hídricos, es preciso advertir acerca del mayor contenido en agua por saturación (S) que pueden retener las muestras de Guadix con aditivos (tabla 8.2.2), si comparamos con las muestras sin aditivos y cocidas a la misma temperatura (tabla 7.4.2), lo que indica también valores más altos de porosidad (Pa). Recordar que los parámetros hídricos más bajos pertenecen a GS. Además, el incremento de temperatura no causa una sensible variación en los valores de Pa que oscilan alrededor del 40%, especialmente en GC y GD, mientras que en los ladrillos sin aditivos bajan del 40% a 800 °C al 30% a 1000 °C. En Víznar, los ladrillos con calcita y con dolomita, presentan valores de S y Pa parecidos a las muestras sin aditivos, mientras son sensiblemente más altos en VS y VH. Se consigue llegar hasta un 78% de agua por saturación en VH10.

Los mejores comportamientos hídricos se han observado en muestras de Víznar con calcita (VC) y en muestras de Guadix con sal (GS). Así, VC posee los valores más bajos de absorción por inmersión (Al y Af) y por saturación (S), pero el ascenso por capilaridad se sitúa en la media de las otras medidas. Lo mismo puede decirse del coeficiente de absorción (Ca) y el índice de desorción (Cd) está entre los más altos, y por tanto su comportamiento es uno de los peores. En este último caso, los mejores resultados se han observado en VS. En Guadix la diferencias son más marcadas con respecto a Víznar. Efectivamente GS absorbe las menores cantidades de agua tanto por inmersión como por capilaridad y posee los valores más bajos de saturación. Además, las velocidades de absorción (Ca) son las más bajas registradas. Lo mismo puede decirse del índice de desorción (Cd) cuyos valores son peores comparándolos con GH. La adición de sal contribuye notablemente a la mejora de los ladrillos, ya que cambia totalmente la textura de las muestras generando más fundido.

En resumen, usando la materia prima de Guadix y en función de la temperatura, los ladrillos cocidos a 1000 °C son los mejores, y en el caso de las arcillas de Víznar, los ladrillos de 800 °C son los que presentan mejor calidad frente a los ensayos hídricos.

### *8.2.2. Porosimetría de inyección de mercurio*

En las tablas 8.2.3 y 8.2.4 están resumidos los valores de porosimetría de las muestras de Guadix y Víznar.

Confrontando ambos grupos, los resultados son muy parecidos y no se observa una evolución clara en función de la temperatura.

En Víznar, en general, los poros son un poco más pequeños que en Guadix. El pico máximo de radio de poro está comprendido entre  $10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$ . Las muestras con carbonatos (figs. 8.2.7 y 8.2.8) son las que más se desplazan hacia los poros de menor

tamaño (VD8 es el caso extremo). En los ladrillos con sal (VS, fig. 8.2.9) y con ceniza volante (VH, fig. 8.2.10) disminuyen ligeramente los poros  $< 1 \mu\text{m}$  a costa de los más grandes. Se observa, asimismo, una tendencia general a incrementarse el valor de la porosidad con la temperatura de cocción.

**Tabla 8.2.3.** Valores de porosimetría de los ladrillos de Víznar con aditivos.  $A_s$  = superficie específica de los poros ( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $D_A$  = densidad aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $D_R$  = densidad real ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $P_t$  = porosidad total (%).

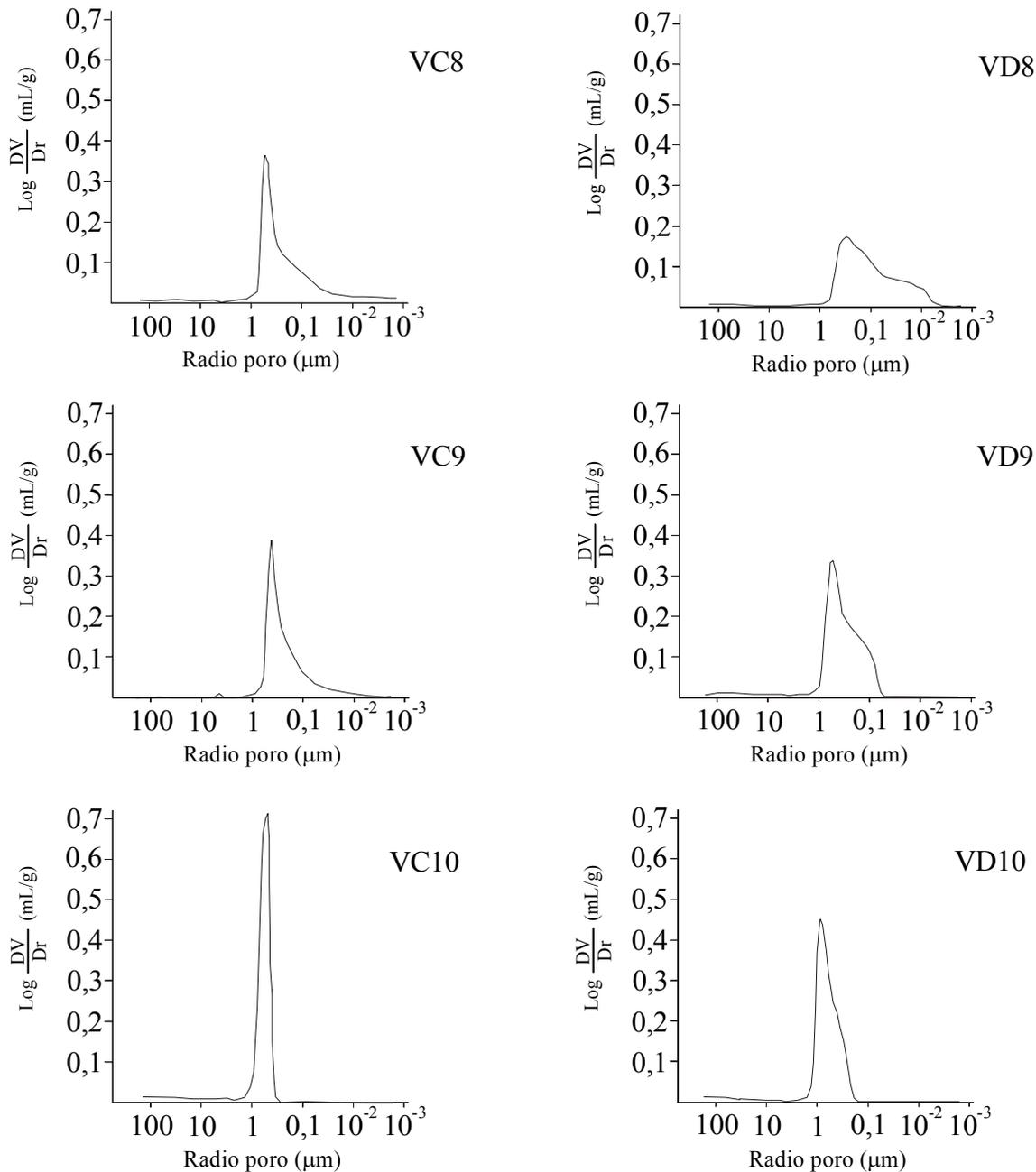
		$A_s$	$D_A$	$D_R$	$P_t$
VC	800	8,00	1,78	2,76	35,25
	900	7,28	1,76	2,71	34,95
	1000	0,75	1,57	2,32	32,37
VD	800	8,10	1,71	2,56	33,05
	900	1,64	1,62	2,49	35,00
	1000	0,81	1,59	2,47	35,38
VS	800	0,78	1,63	2,38	31,84
	900	0,69	1,60	2,39	32,97
	1000	5,26	1,58	2,44	35,12
VH	800	1,05	1,60	2,32	31,30
	900	1,42	1,56	2,39	34,95
	1000	4,35	1,56	2,33	33,12

**Tabla 8.2.4.** Valores de porosimetría de los ladrillos de Guadix con aditivos.  $A_s$  = superficie específica de los poros ( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $D_A$  = densidad aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $D_R$  = densidad real ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $P_t$  = porosidad total (%).

		$A_s$	$D_A$	$D_R$	$P_t$
GC	800	1,09	1,58	2,33	32,05
	900	0,69	1,60	2,49	35,93
	1000	1,53	1,58	2,33	32,14
GD	800	1,16	1,56	2,44	35,91
	900	1,48	1,62	2,36	31,17
	1000	0,76	1,61	2,36	31,70
GS	800	1,63	1,61	2,38	32,63
	900	0,90	1,71	2,70	36,65
	1000	3,70	1,81	2,74	33,82
GH	800	0,89	1,53	2,43	37,13
	900	1,13	1,56	2,30	31,84
	1000	3,20	1,85	2,57	28,11

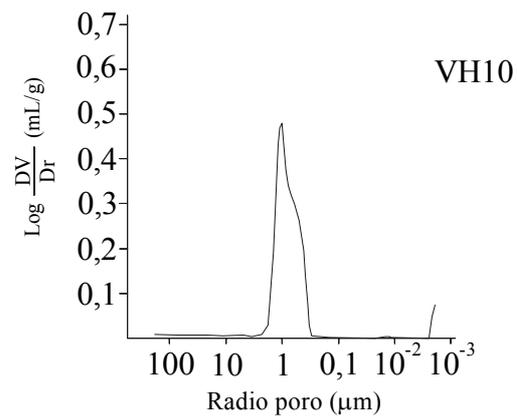
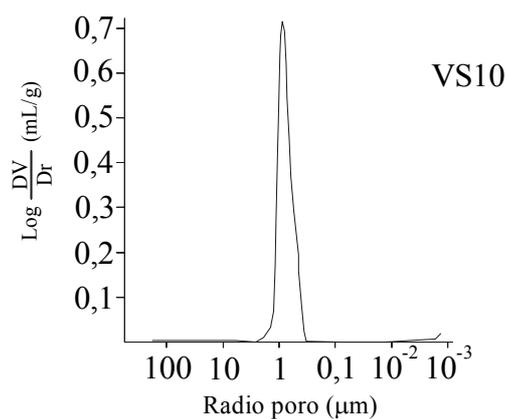
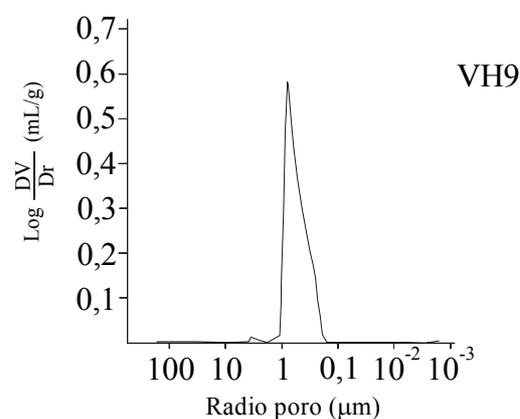
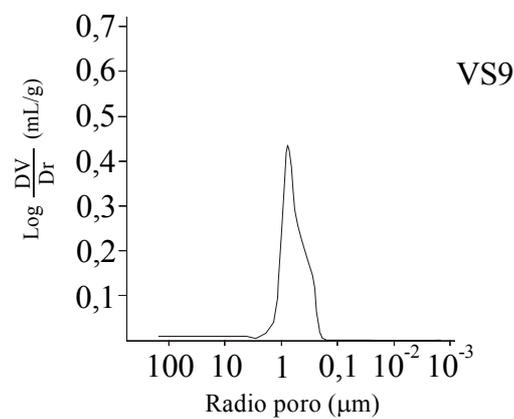
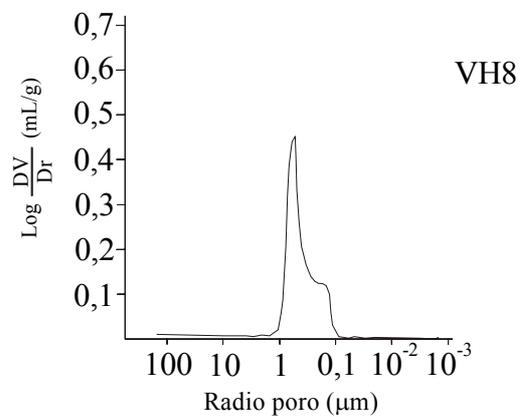
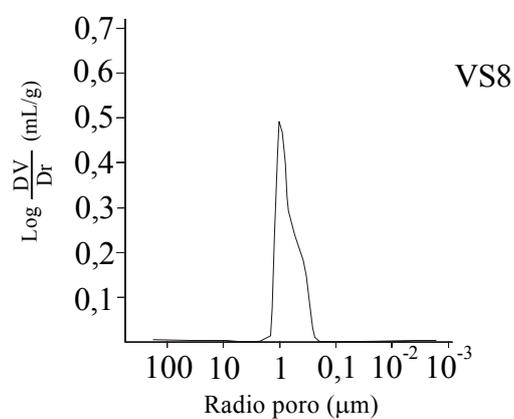
En Guadix, la mayoría de los poros tienen radio de  $1 \mu\text{m}$ . La única excepción la constituye GH9 que presenta poros ligeramente mayores. Conforme sube la temperatura de cocción, no se observan cambios en las muestras con carbonatos (GC y GD, figs. 8.2.11 y 8.2.12) ni tampoco en las que se ha añadido ceniza volante (GH, fig. 8.2.14), mientras que los ladrillos preparados con sal (GS, fig. 8.2.13) manifiestan, aunque de forma ligera, un aumento en la proporción de poros de mayor tamaño. Esto está de acuerdo con lo observado por Stimmell et al. (1982). Según estos autores la adición de sal a los ladrillos, aunque sea en pequeña cantidad, contribuye al desarrollo de poros más grandes a costa de los más pequeños, desplazando las curvas prométricas hacia valores mayores.

Comparando estos resultados con los de las muestras sin aditivos (figs. 7.4.3 y 7.4.4), no se observan diferencias sustanciales. Nótese, sin embargo, cómo los valores de densidad ( $D_A$  y  $D_R$ ) así como los de la porosidad ( $P_a$ ) calculados mediante absorción de agua son casi siempre más altos que con la porosimetría de inyección de mercurio, un hecho que han puesto de manifiesto otros autores, analizando diferentes tipos de materiales de construcción (Whiteley et al., 1977); el aserto es válido para ambos grupos (Viznar y Guadix) y para cualquier aditivo, con la excepción de los ladrillos que se han cocido adicionándoles NaCl y únicamente en el caso de la densidad.



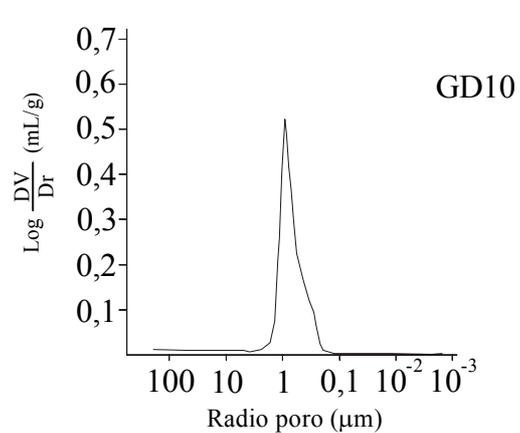
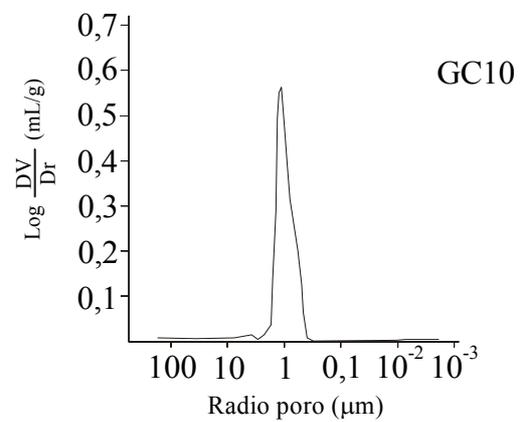
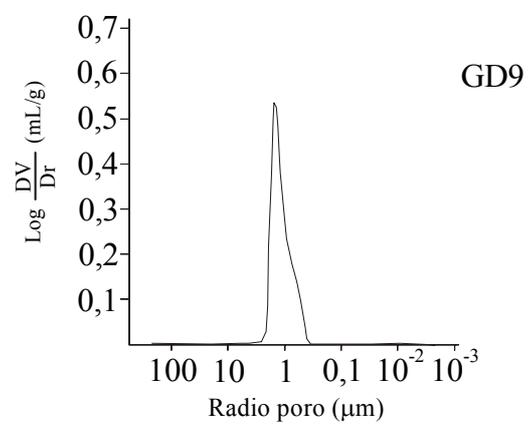
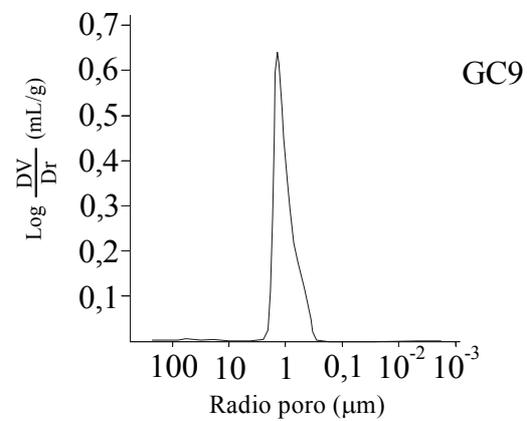
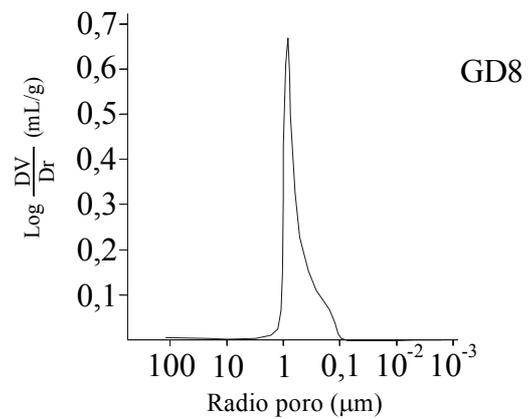
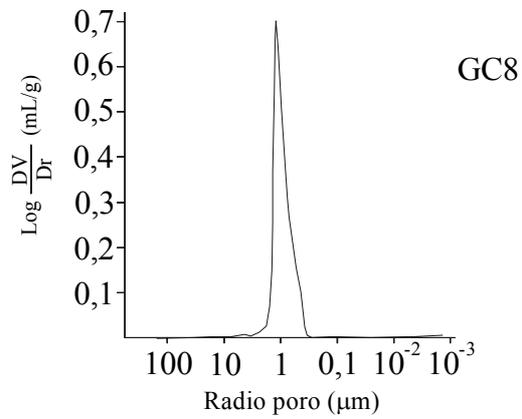
**Figura 8.2.7.** Curvas porométricas de los ladrillos de Viznar con calcita, cocidos entre 800 y 1000 °C.

**Figura 8.2.8.** Curvas porométricas de los ladrillos de Viznar con dolomita, cocidos entre 800 y 1000 °C.



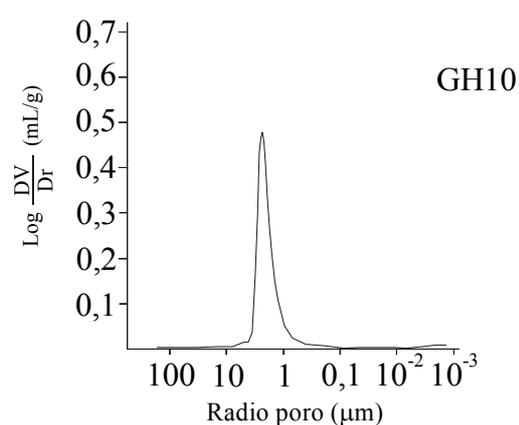
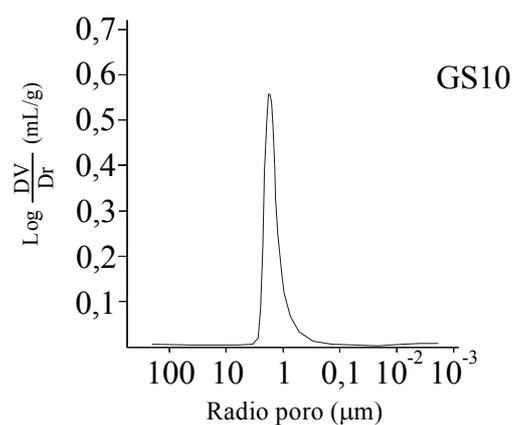
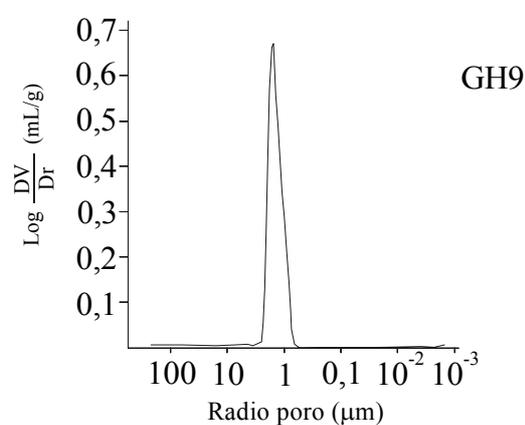
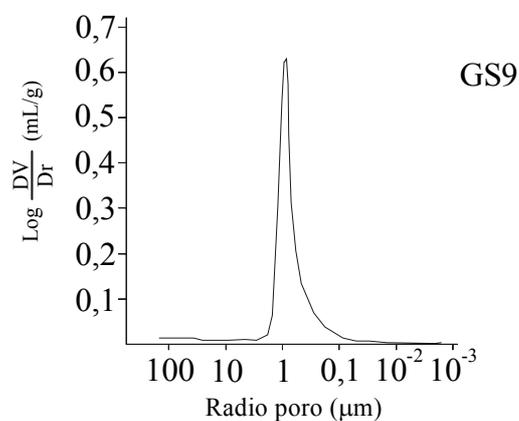
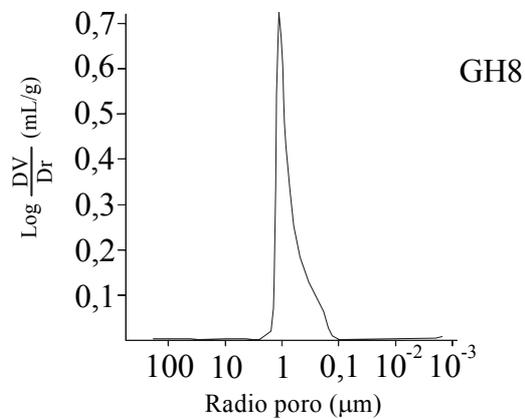
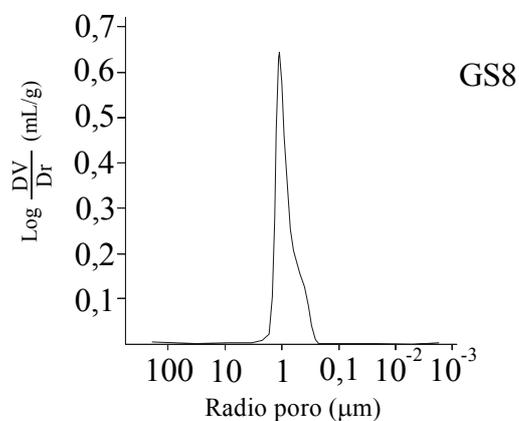
**Figura 8.2.9.** Curvas porométricas de los ladrillos de Víznar con sal, cocidos entre 800 y 1000 °C.

**Figura 8.2.10.** Curvas porométricas de los ladrillos de Víznar con ceniza volante, cocidos entre 800 y 1000 °C.



**Figura 8.2.11.** Curvas porométricas de los ladrillos de Guadix con calcita, cocidos entre 800 y 1000 °C.

**Figura 8.2.12.** Curvas porométricas de los ladrillos de Guadix con dolomita, cocidos entre 800 y 1000 °C.

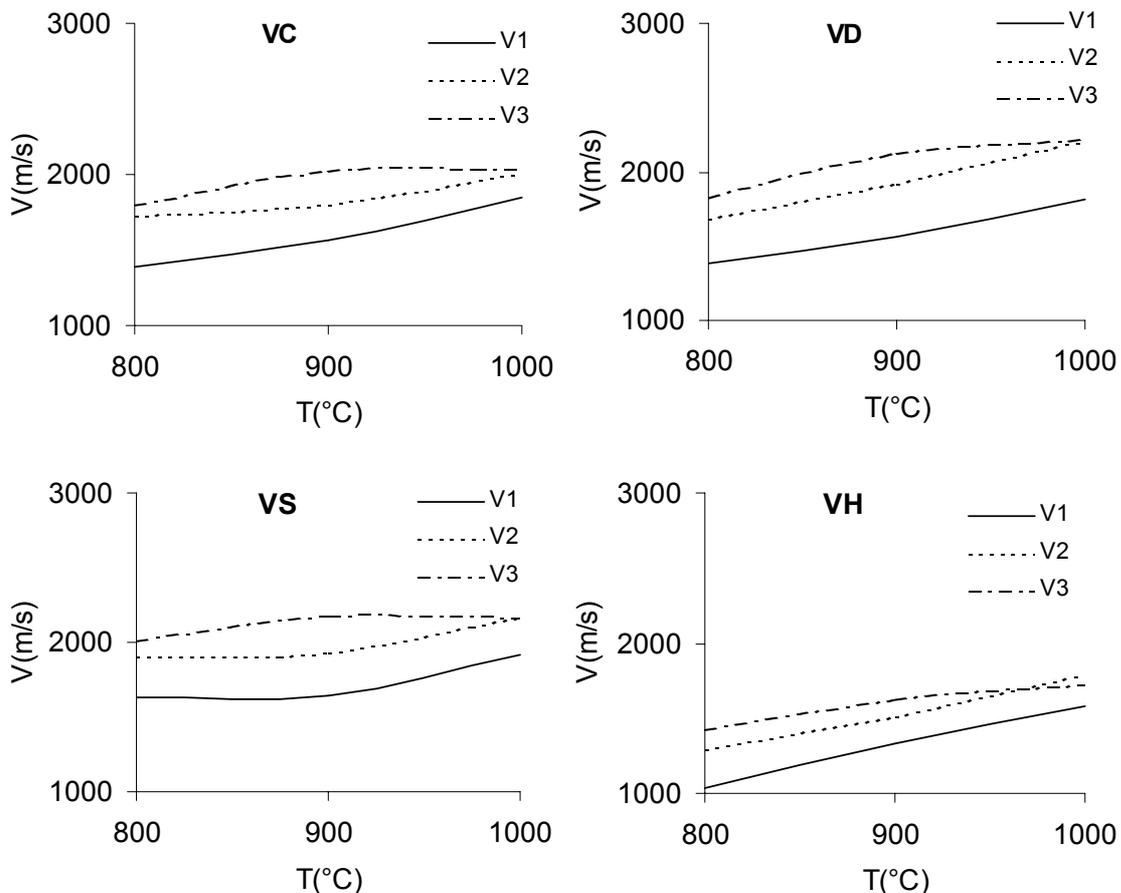


**Figura 8.2.13.** Curvas porométricas de los ladrillos de Guadix con sal, cocidos entre 800 y 1000 °C.

**Figura 8.2.14.** Curvas porométricas de los ladrillos de Guadix con ceniza volante, cocidos entre 800 y 1000 °C.

### 8.2.3. Ultrasonidos

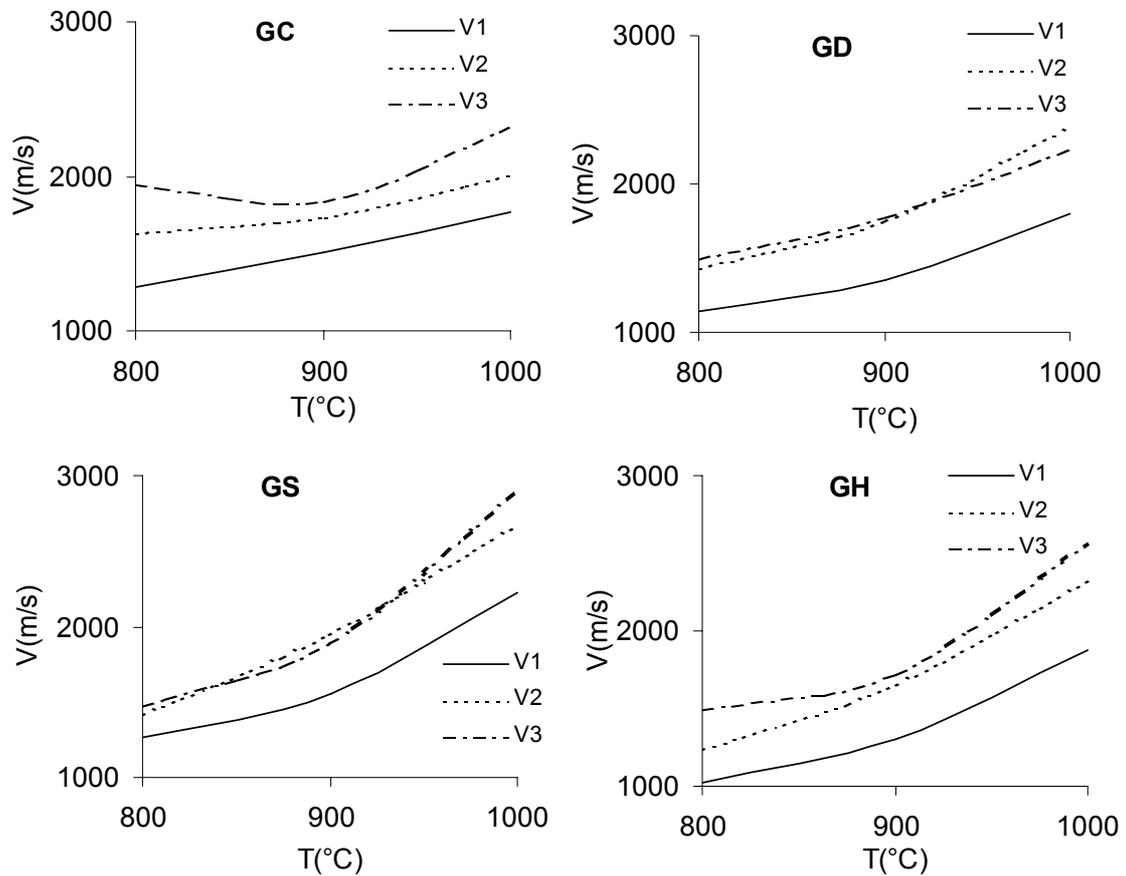
En Víznar, transcurridas 24 horas desde la cocción, las gráficas de los ultrasonidos de todas las muestras son similares (fig. 8.2.15).  $V_{P1}$  (dirección perpendicular a la “tabla”) es siempre la velocidad menor,  $V_{P2}$  (dirección perpendicular al “canto”) es inferior a  $V_{P3}$  (dirección perpendicular a la “testa”) a 800 y 900 °C para luego alcanzarla (o sobrepasarla como en el caso de VH a 1000 °C). Los valores de velocidad más altos pertenecen a las muestras con sal (VS), aunque sus valores de porosidad abierta (Pa) son, generalmente, más altos en los ensayos hidrostáticos; este hecho se debería a que el NaCl favorece el desarrollo de poros grandes (estructura celular).



**Figura 8.2.15.** Medida de la velocidad de propagación de ultrasonidos en los ladrillos de Víznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) después de un día de la cocción.

En el caso de los ladrillos de Guadix, un día después de finalizar la cocción, todos los diagramas, en general, se parecen (fig. 8.2.16) como ya ocurría en Víznar, aunque son evidentes algunas diferencias; en efecto,  $V_{P1}$  tiene sistemáticamente los valores más bajos, mientras  $V_{P2}$  y  $V_{P3}$  casi se solapan. Generalmente  $V_{P3}$  es mayor que  $V_{P2}$ . Las respuestas con velocidades de ultrasonidos más altas pertenecen, igual que en Víznar, a los ladrillos que tienen añadido sal (GS); los demás grupos dan resultados similares. GC8 se aleja de la pauta por las mayores velocidades en  $V_{P2}$  y  $V_{P3}$ .

La velocidad para cualquier dirección que se considere se incrementa con la temperatura de cocción. Este es un aspecto que también advertíamos en los ladrillos sin aditivos y está relacionado con el mayor desarrollo de vitrificación de las piezas cerámicas.



**Figura 8.2.16.** Medida de la velocidad de propagación de ultrasonidos en los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) después de un día de la cocción.

Las velocidades de ultrasonidos son más altas en Víznar cuando las temperaturas son bajas, y en Guadix cuando la temperatura sube, indicando para este último tipo de material arcilloso una mayor vitrificación a altas temperaturas. Además, es una constante que en Víznar no se observe casi variación en  $V_{P3}$  entre 900 y 1000 °C. Las velocidades más bajas corresponden a  $V_H$ , posiblemente porque, como se ha observado en microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, existen superficies de despegue entre las pequeñas partículas esféricas de las cenizas volantes y la masa del ladrillo. Esa morfología esférica obstaculiza una buena unión con el vidrio y los restantes componentes de la probeta.

Comparando los resultados de las tablas 8.2.5 y 8.2.6 con los de las tablas 7.4.5. y 7.4.6, se observa que la presencia de aditivos tiende a reducir la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas especialmente a altas temperaturas (900 y 1000 °C), excepto

cuando se ha adicionado sal. Los valores más bajos, en ambos grupos, se encuentran cuando el aditivo empleado es ceniza volante.

**Tabla 8.2.5.** Velocidades de propagación de los ultrasonidos (en m/s) y valores de anisotropía en Víznar con aditivos después de 1 día.

		V <sub>P1</sub>	V <sub>P2</sub>	V <sub>P3</sub>	ΔM	Δm
<b>VC</b>	800	1384	1724	1797	21,38	4,15
	900	1559	1796	2028	18,46	12,17
	1000	1842	2017	2039	9,17	1,11
<b>VD</b>	800	1381	1678	1823	21,09	8,26
	900	1564	1922	2126	22,72	10,07
	1000	1810	2210	2216	18,22	0,27
<b>VS</b>	800	1634	1909	2008	16,55	5,07
	900	1638	1926	2180	20,21	12,38
	1000	1919	2169	2166	11,46	0,16
<b>VH</b>	800	1041	1290	1426	23,37	9,98
	900	1326	1507	1633	15,53	7,97
	1000	1579	1788	1726	10,12	3,52

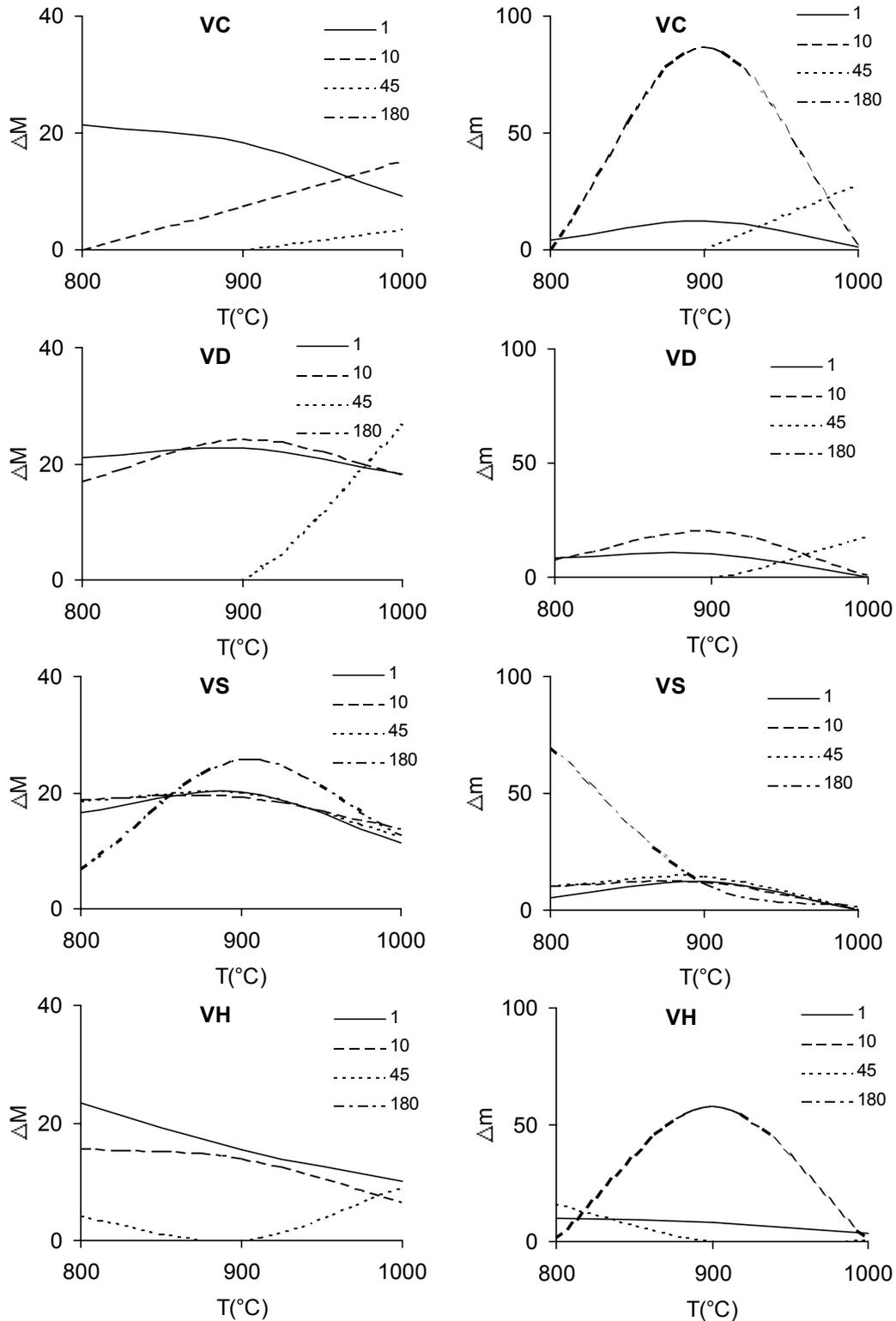
**Tabla 8.2.6.** Velocidades de propagación de los ultrasonidos (en m/s) y valores de anisotropía en Guadix con aditivos después de 1 día.

		V <sub>P1</sub>	V <sub>P2</sub>	V <sub>P3</sub>	ΔM	Δm
<b>GC</b>	800	1285	1638	1950	28,38	17,42
	900	1507	1737	1834	15,61	5,39
	1000	1763	2006	2326	18,64	14,78
<b>GD</b>	800	1144	1440	1498	22,14	3,93
	900	1350	1748	1774	23,37	1,49
	1000	1799	2385	2234	22,10	6,53
<b>GS</b>	800	1270	1416	1472	12,02	3,85
	900	1554	1951	1892	19,13	3,07
	1000	2224	2671	2901	20,18	8,28
<b>GH</b>	800	1024	1236	1492	24,90	18,80
	900	1304	1654	1724	22,82	4,13
	1000	1871	2331	2567	23,61	9,63

Las anisotropías  $\Delta M$  y  $\Delta m$  no dan información tan significativa en las medidas realizadas después de un día (tablas 8.2.5 y 8.2.6) como a lo largo de 6 meses (figs. 8.2.17, 8.2.18 y 8.2.19, 8.2.20). Se puede señalar simplemente que, en función de la composición, las muestras con sal (GS y VS) son las que menores cambios sufren, probablemente debido al mayor grado de vitrificación alcanzado, y que, en función de la temperatura, las cocidas a 900 °C son la que tienen el mayor rango de oscilación. Los valores de las muestras cocidas a esta temperatura (900 °C), llamativamente, son los más dispares; así, en Guadix, los mínimos valores de anisotropía relativa se presentan a dicha temperatura, mientras que en las muestras de Víznar es lo opuesto, los valores mayores de  $\Delta m$  son los de 900 °C.

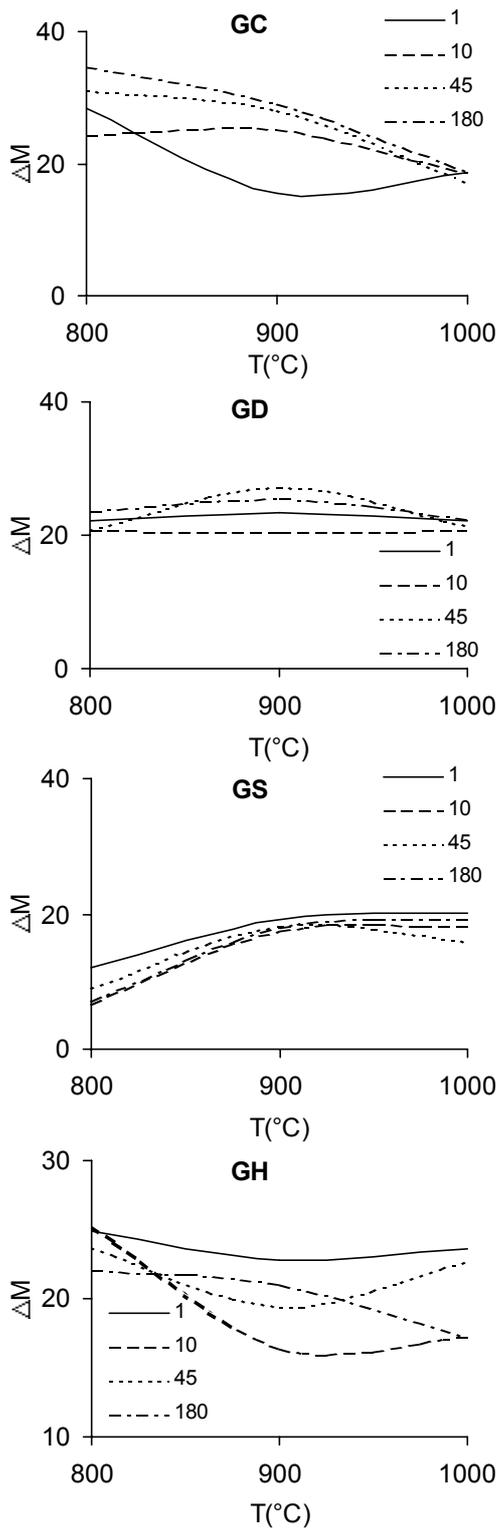
Con el transcurso de los días, la evolución es diferente entre los distintos tipos de materiales arcillosos. Mientras en Víznar es evidente una progresiva disminución de la

velocidad (figs. 8.2.21, 8.2.22, 8.2.23, 8.2.24), en Guadix sigue manteniéndose constante a lo largo de los días (figs. 8.2.25, 8.2.26, 8.2.27, 8.2.28).

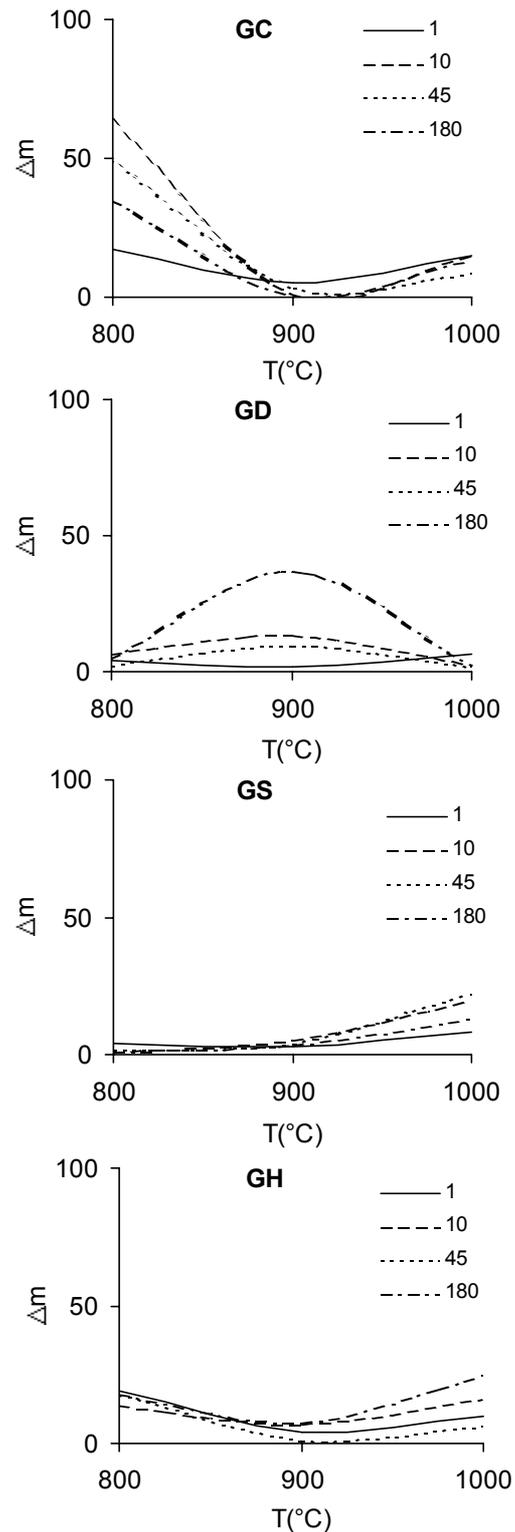


**Figura 8.2.17.** Anisotropía total ( $\Delta M$ ) versus temperatura ( $^{\circ}C$ ) de los ladrillos de Vinar calculada a diferentes intervalos de tiempo: 1, 10, 45, 180 días.

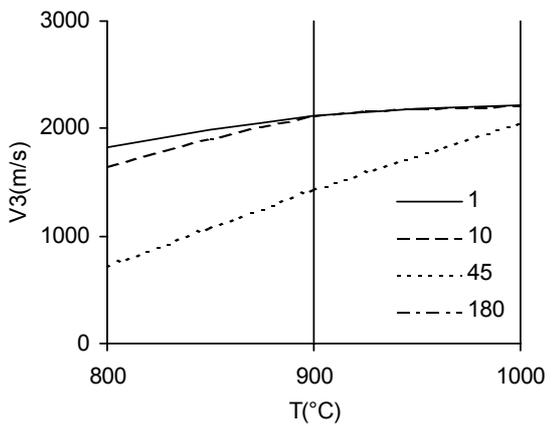
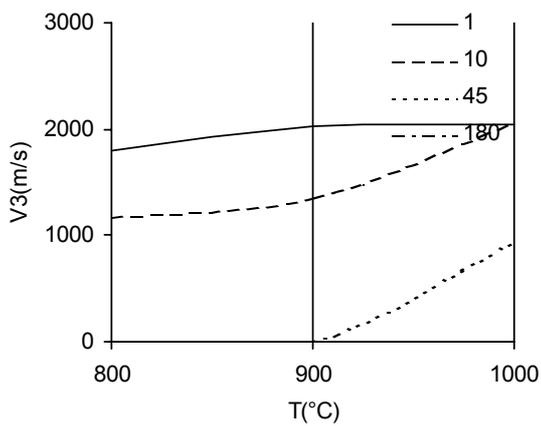
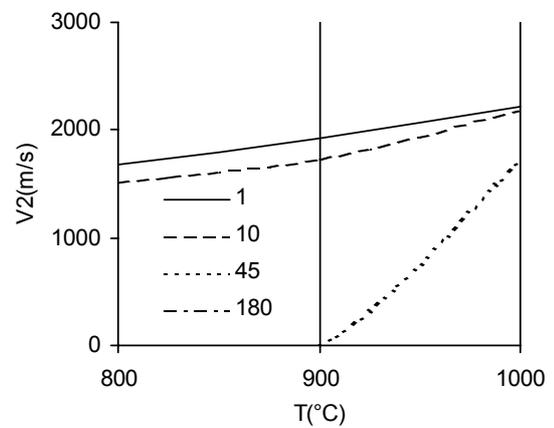
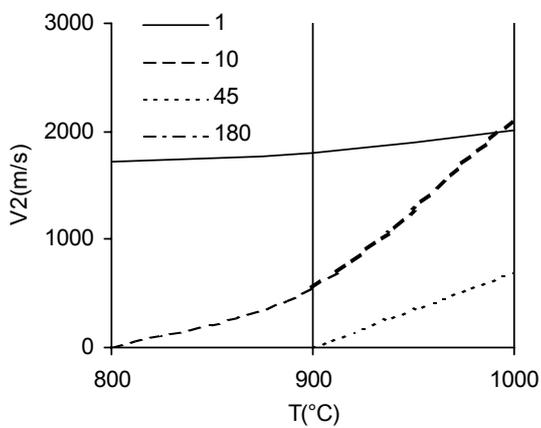
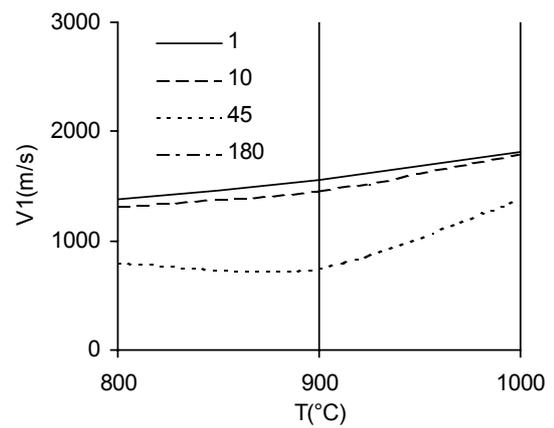
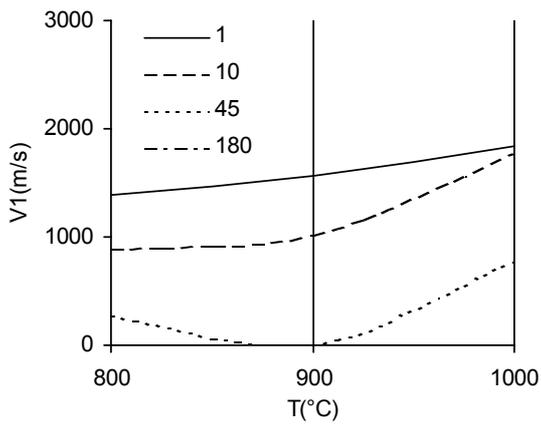
**Figura 8.2.18.** Anisotropía parcial ( $\Delta m$ ) versus temperatura ( $^{\circ}C$ ) de los ladrillos de Vinar calculada a diferentes intervalos de tiempo: 1, 10, 45, 180 días.



**Figura 8.2.19.** Anisotropía total ( $\Delta M$ ) versus temperatura (en  $^{\circ}\text{C}$ ) de los ladrillos de Guadix calculada a diferentes intervalos de tiempo: 1, 10, 45, 180 días.

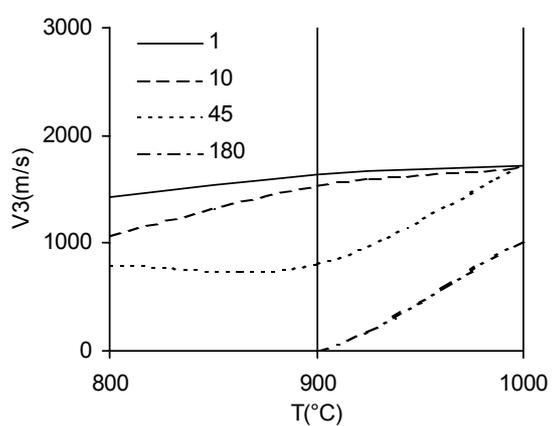
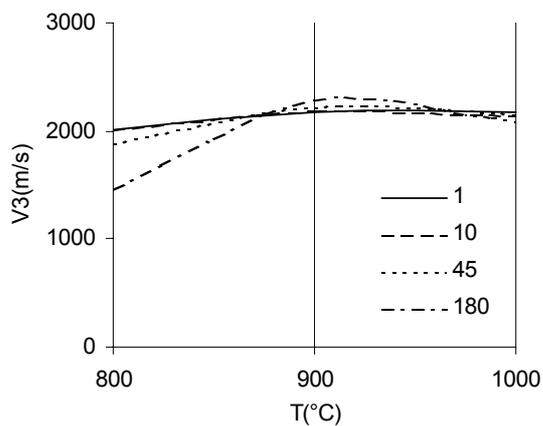
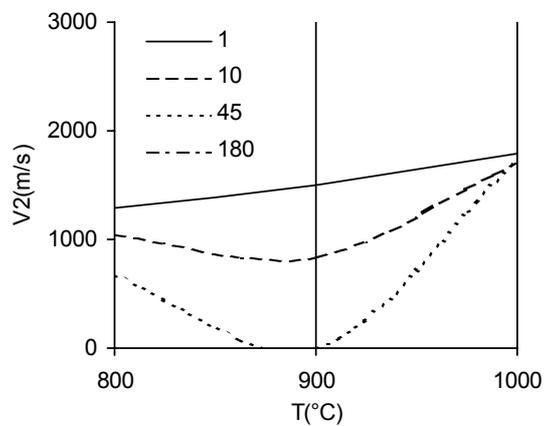
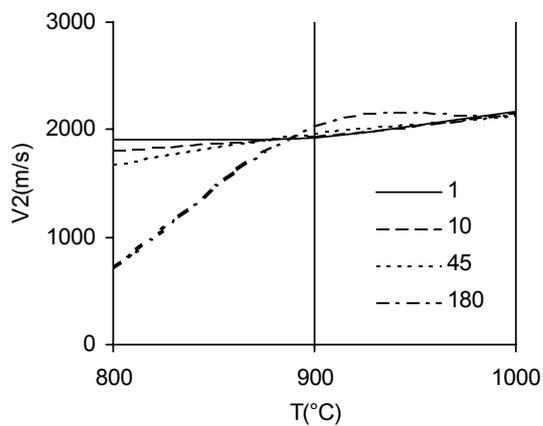
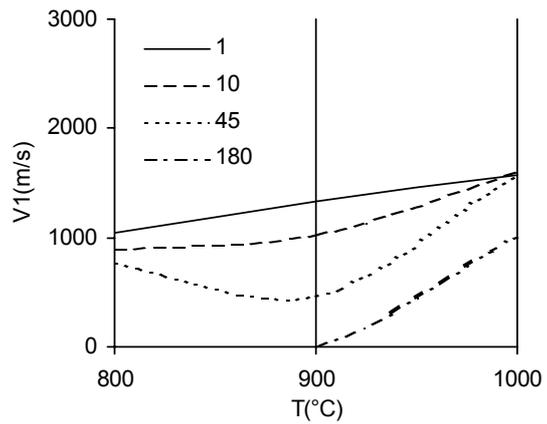
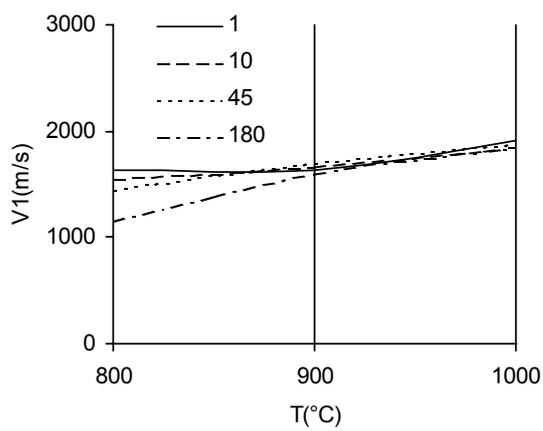


**Figura 8.2.20.** Anisotropía parcial ( $\Delta m$ ) versus temperatura (en  $^{\circ}\text{C}$ ) de los ladrillos de Guadix calculada a diferentes intervalos de tiempo: 1, 10, 45, 180 días.



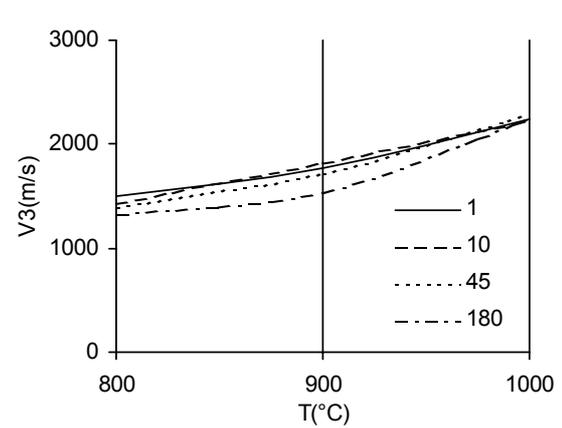
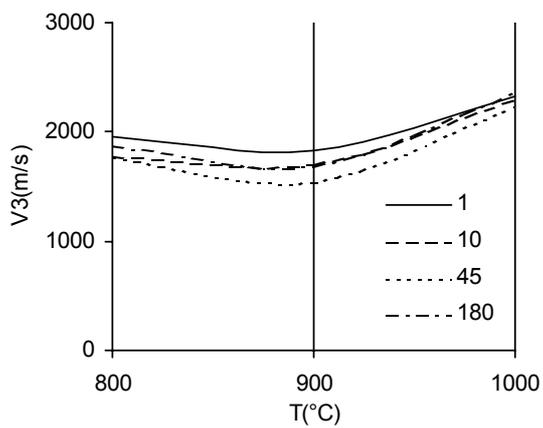
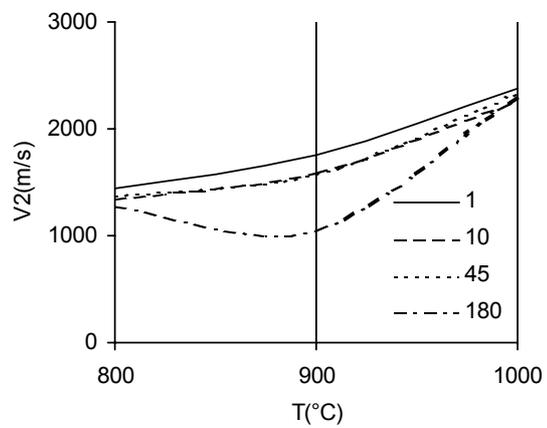
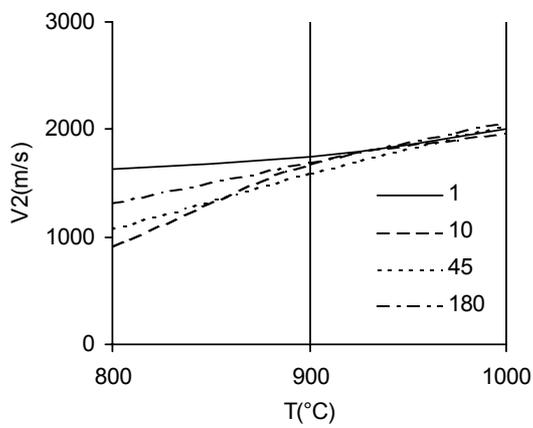
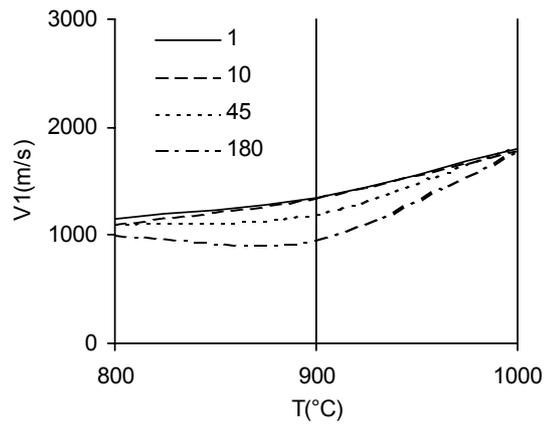
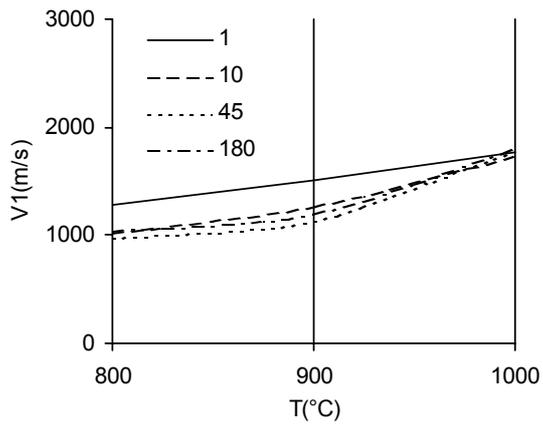
**Figura 8.2.21.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Víznar con calcita (VC). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

**Figura 8.2.22.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Víznar con dolomita (VD). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.



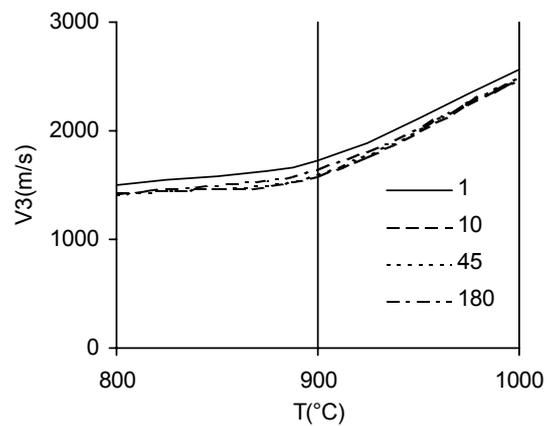
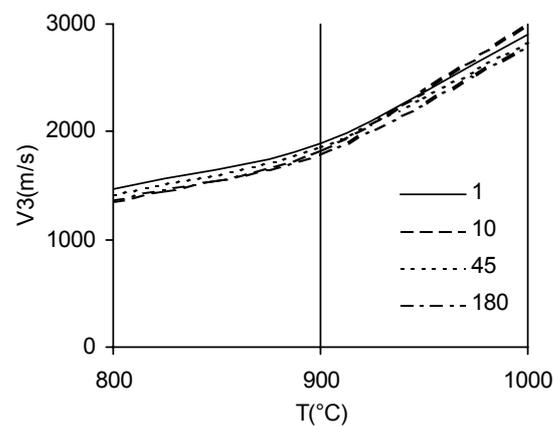
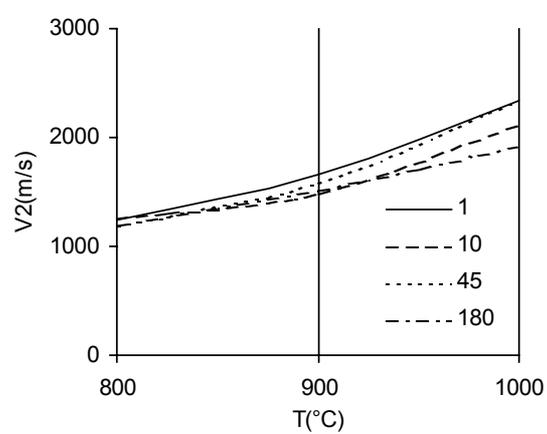
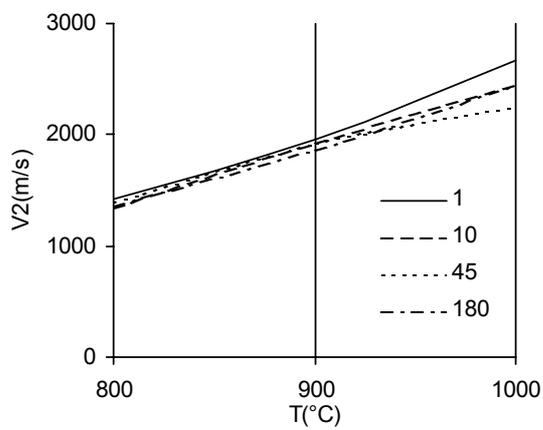
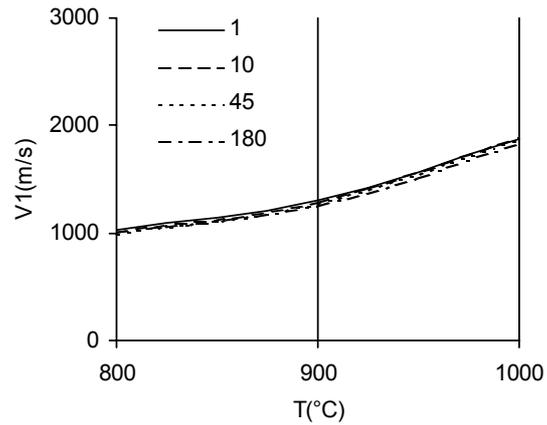
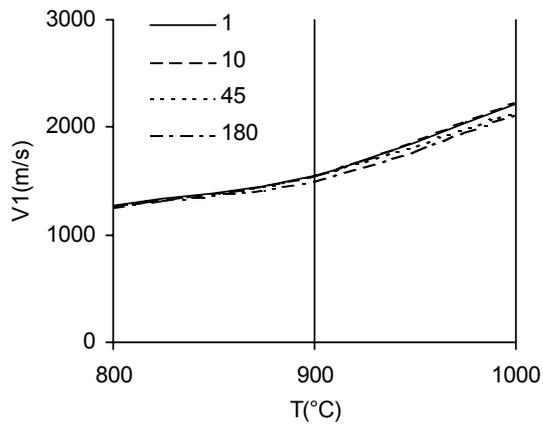
**Figura 8.2.23.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Víznar con sal (VS). Los diagramas muestran la velocidad ( $V1$ ,  $V2$  o  $V3$ ) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

**Figura 8.2.24.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Víznar con ceniza volante (VH). Los diagramas muestran la velocidad ( $V1$ ,  $V2$  o  $V3$ ) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.



**Figura 8.2.25.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Guadix con calcita (GC). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

**Figura 8.2.26.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Guadix con dolomita (GD). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.



**Figura 8.2.27.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Guadix con sal (GS). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

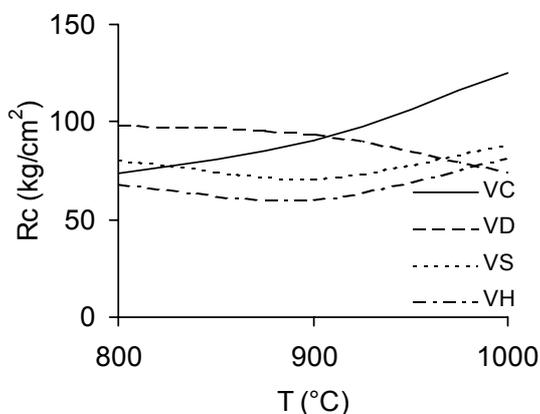
**Figura 8.2.28.** Medida de ultrasonidos a intervalos de tiempo (1, 10, 45 y 180 días) durante 6 meses en los ladrillos de Guadix con ceniza volante (GH). Los diagramas muestran la velocidad (V1, V2 o V3) en m/s versus la temperatura de cocción en °C.

Más en detalle, en Víznar, VS es el grupo que resiste a la fisuración por un tiempo más prolongado, aunque después de 6 meses, acusa una disminución de la velocidad a 800 °C. Los demás grupos (VC, VD y VH) no consiguen llegar a los 6 meses sin fisurarse, por lo que no fue posible efectuar las medidas. La temperatura crítica a la que se producen los mayores cambios es la de 900 °C. Sólo VS es comparable con las muestras sin aditivos (fig. 7.4.4), consiguiendo incluso mayores velocidades de impulsos ultrasónicos en el caso de VS9 y VS10. En Guadix, GS y GH son los grupos que no modifican sus características elásticas con el paso del tiempo. Las pequeñas diferencias se deben a límites instrumentales y a la heterogeneidad de los materiales. En GC y todavía más en GD, las ondas ultrasónicas pierden velocidad especialmente a los 900 °C. GS es el grupo que presenta, en general, los valores más altos de velocidades a lo largo de todo el ensayo (son los más altos también si los comparamos con el conjunto de las muestras sin aditivos, fig. 7.4.5), mientras las muestras con carbonatos, los más bajos.

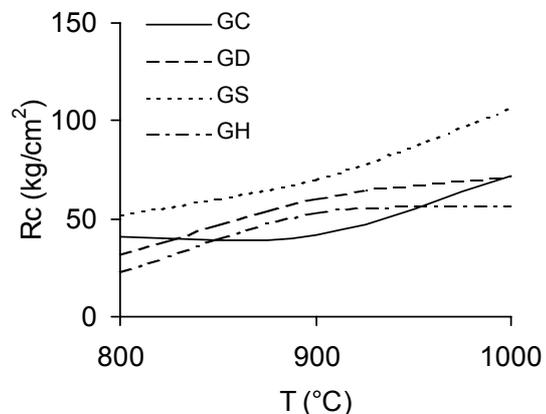
En resumen, los mejores resultados en los ensayos con ultrasonidos se obtienen usando la sal como aditivo tanto en los ladrillos de Guadix como en los de Víznar (GS y VS).

#### 8.2.4. Ensayos mecánicos

Las medidas se han obtenido a 24 horas desde la finalización de la cocción de las piezas cerámicas. En líneas generales, los valores de resistencia a la compresión uniaxial son más altos si aumenta la temperatura de cocción (figs. 8.2.29 y 8.2.30). Agrupando los ladrillos según la temperatura de cocción, se observa que a 800 °C las mayores resistencias se han medido en las muestras de Víznar; las diferencias que se presentan entre los dos materiales arcillosos se reducen a 900 °C, aunque siguen mostrando mejor comportamiento los ladrillos de Víznar con respecto a los de Guadix. A 1000 °C sólo en el caso de las muestras con sal los valores de Guadix superan los de Víznar (GS > VS).



**Figura 8.2.29.** Resistencia a la compresión uniaxial de los ladrillos de Víznar cocidos entre 800 y 1000 °C. Rc (kg/cm<sup>2</sup>) versus T (°C).



**Figura 8.2.30.** Resistencia a la compresión uniaxial de los ladrillos de Guadix cocidos entre 800 y 1000 °C. Rc (kg/cm<sup>2</sup>) versus T (°C).

Las resistencias más altas las muestran VC10 (125,18 kg/cm<sup>2</sup>) y GS10 (106,59 kg/cm<sup>2</sup>) y las más bajas a VH9 (60,40 kg/cm<sup>2</sup>) y GH8 (23,44 kg/cm<sup>2</sup>).

Comparando estos resultados con los de las muestras sin aditivos (fig. 7.4.7) es visible cómo las diferencias son mínimas a 800 °C; van aumentando (en detrimento de los ladrillos con aditivos) conforme aumenta la temperatura de cocción. Esto ocurre especialmente en el caso de las muestras de Guadix, donde las partículas de ceniza volante no actúan como elementos de conexión y la adición de carbonatos (más en el caso de la dolomita que de la calcita) parece impedir el desarrollo de una elevada vitrificación.

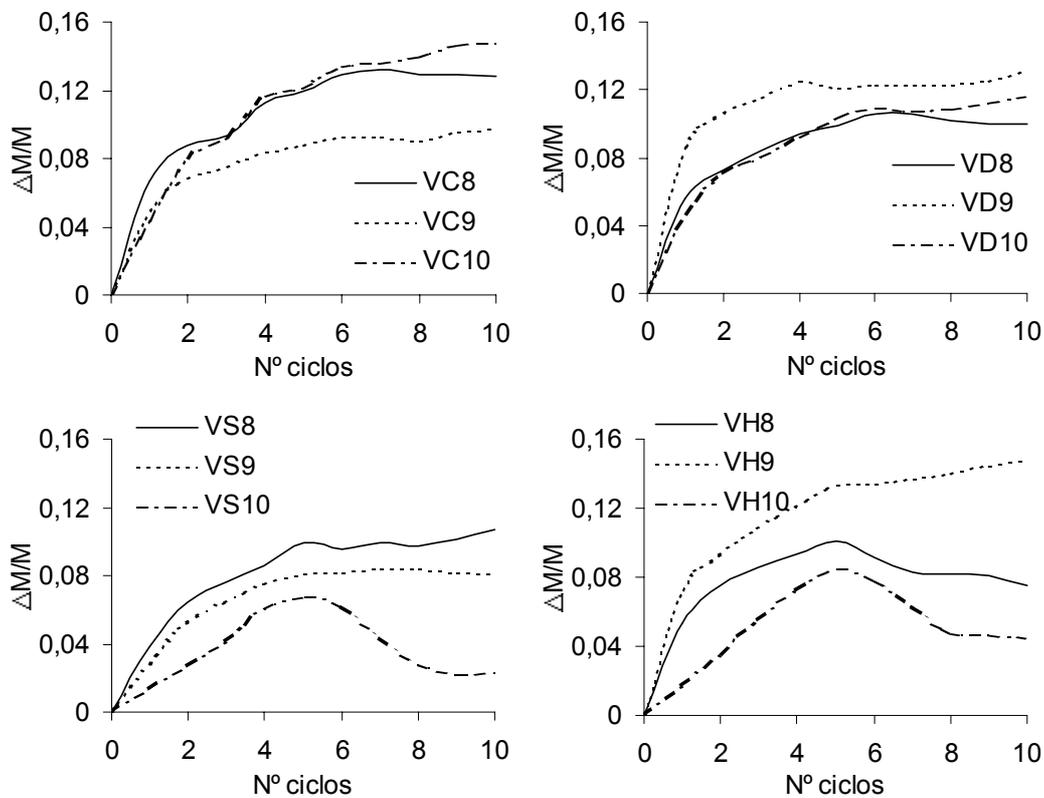
En resumen, los mejores resultados los proporcionan GS en Guadix y VC y, en menor medida VS, en Víznar.

### 8.3. Ensayos de alteración

El ensayo de cristalización de sales causa un fuerte deterioro en los ladrillos de Guadix, que se manifiesta en una elevada pérdida de material (en particular los cocidos a 800 °C), mientras esto no ocurre en las muestras de Víznar (tabla 8.3.1).

**Tabla 8.3.1.** Pérdida de peso (en %) de los ladrillos de Víznar y Guadix con aditivos cocidos entre 800 y 1000 °C en el ensayo de cristalización de sales (una vez lavados).

	800 °C	900 °C	1000 °C		800 °C	900 °C	1000 °C
VC	6,0	5,0	0	GC	14,5	1,5	2,5
VD	8,0	0	7,8	GD	8,0	3,0	5,0
VS	0	2,7	1,5	GS	33,0	20,5	3,4
VH	1,5	0	2,5	GH	39,0	25,5	9,0



**Figura 8.3.1.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Víznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) sometidos a ensayos de cristalización de sales.

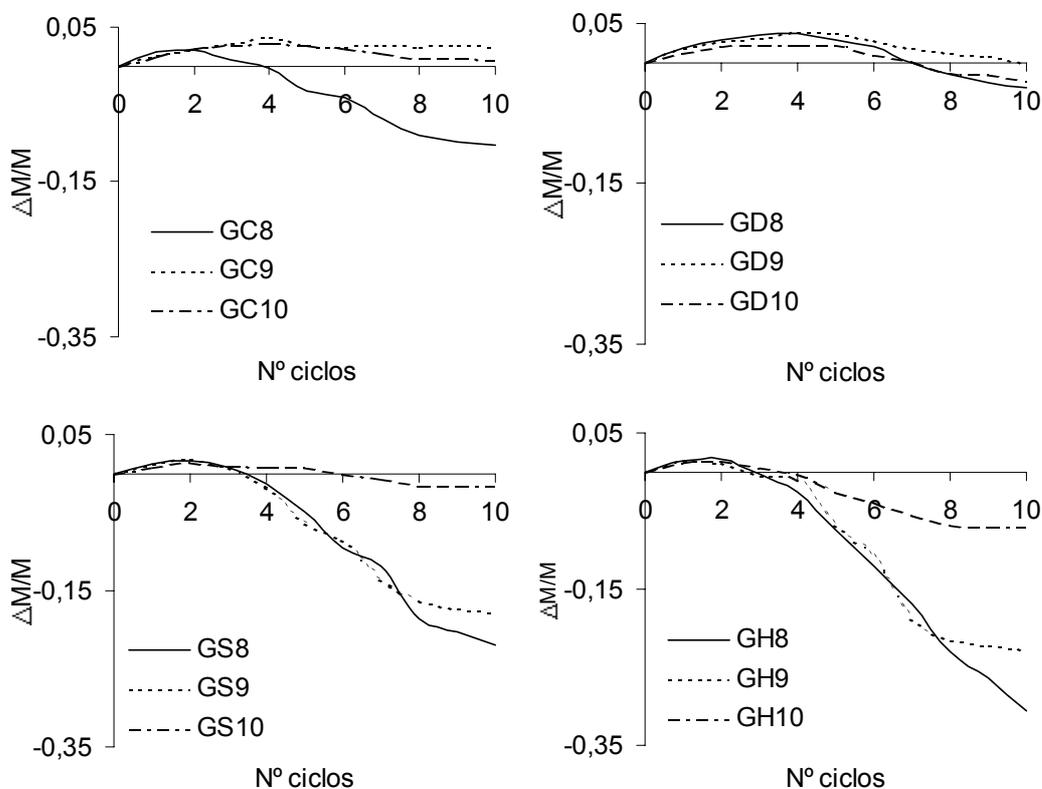
En las muestras de Víznar, como antes se ha dicho, las respuestas a este ensayo son mejores que las de Guadix y se observan notables diferencias al comparar las gráficas anteriores. Observando la tabla 8.3.1, parece ser que los ladrillos con sal (VS) y con ceniza volante (VH) son los que resisten mejor al ensayo de cristalización de sales, aunque no se pueda decir que al aumentar la temperatura, las condiciones de resistencia aumenten; en realidad, la fig. 8.3.1 evidencia como la pérdida de material se produce a saltos más acentuados que en Guadix especialmente para las muestras VS10, VH9 y

VH10 debido a la ruptura de las mismas durante el ensayo, como se aprecia en la fig. 8.3.2.

En Guadix (fig. 8.3.3), los peores resultados se han obtenido cuando se ha usado sal (GS) o ceniza volante (GH), mientras en el caso de los carbonatos (GC y GD), la cocción a 900 °C permite obtener resultados óptimos frente a las sales. De todas formas, con el incremento de la temperatura de cocción, aumenta la resistencia que oponen los ladrillos a las presiones ejercidas por el sulfato sódico dentro de sus poros. La pérdida de peso es gradual a lo largo de los 10 ciclos, de forma similar a lo que se observaba en las muestras sin aditivos (fig. 7.5.1), aunque aquellos ladrillos sufrían menores daños. Según Kuchitsu et al. (1999), la cocción a elevada temperatura reduce la conductividad hidráulica de los ladrillos que es responsable del



**Figura 8.3.2.** Aspecto de la fisuración y de las eflorescencias superficiales de sales de un ladrillo de Vizar (VH9) después del ensayo de cristalización de sales.

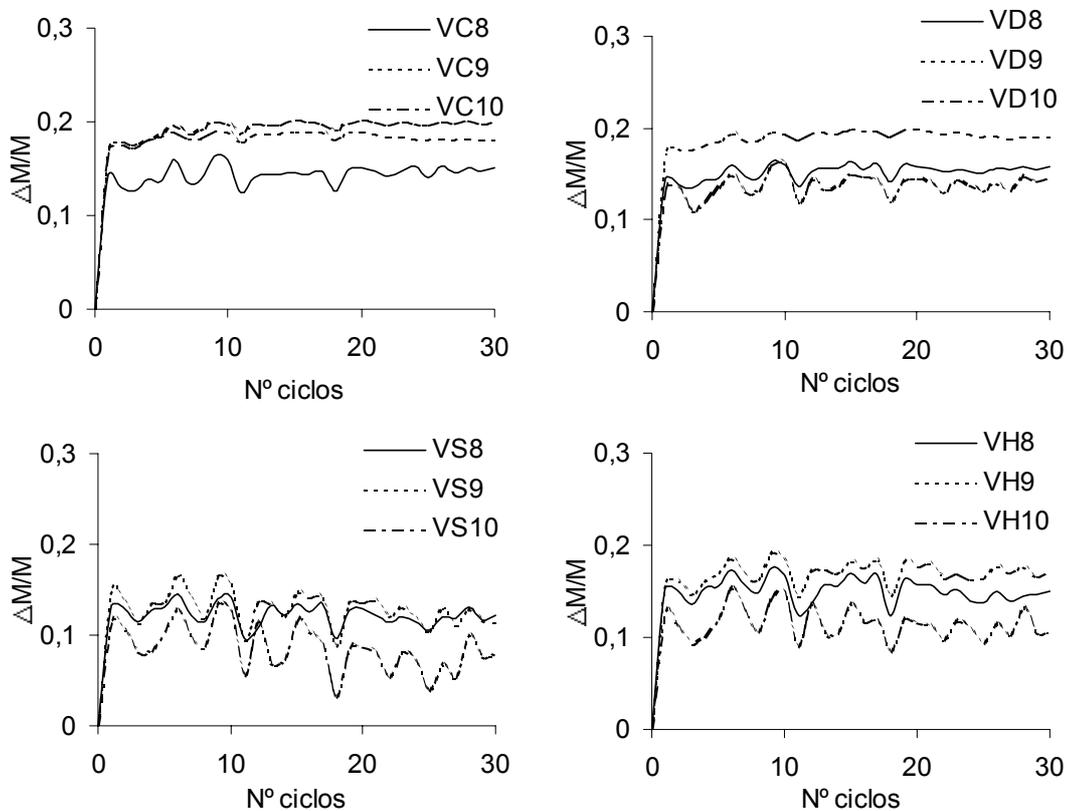


**Figura 8.3.3.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) sometidos a ensayos de cristalización de sales.

transporte de las sales en su interior. La reducción de la conductividad hidráulica se debe, al desarrollo de mayores cantidades de fundido conforme crece la temperatura de cocción (tablas 8.1.4, 8.1.5, 8.1.6 y 8.1.7) y a la formación de poros redondos poco comunicados (estructura celular; Tite y Maniatis, 1975a).

En cuanto al ensayo de humedad-sequedad, los resultados son muy parecidos a los de las muestras sin aditivos (fig. 7.5.2) y, en todos los casos, los 30 ciclos de envejecimiento acelerado se han revelado insuficientes para alterar de forma significativa las muestras.

En Viznar (fig. 8.3.4), las oscilaciones son mayores que en Guadix (fig. 8.3.5) y en ambos casos los ladrillos cocidos a 1000 °C tienen el menor incremento en peso,

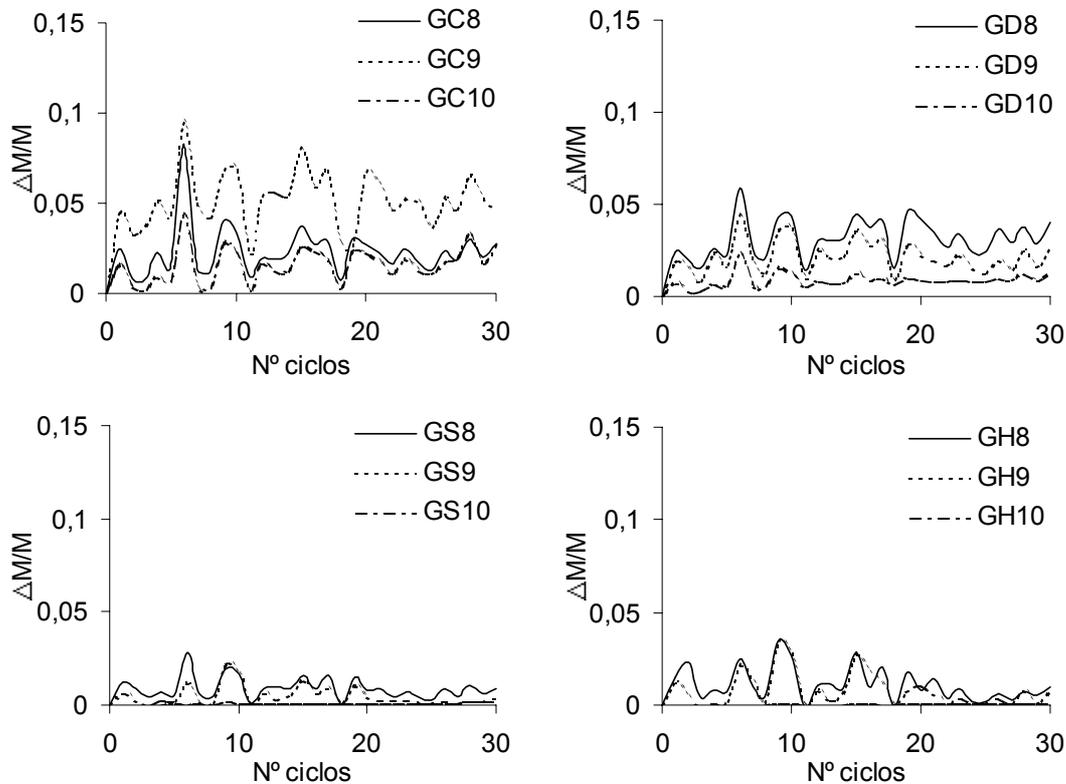


**Figura 8.3.4.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) sometidos a ensayos de humedad-sequedad.

excepto VC10. En función del tipo de aditivo empleado, en Guadix las muestras con sal (GS) y después las de ceniza volante (GH) sufren poco las oscilaciones térmicas. Lo mismo ocurre en Viznar con VC y VD, aunque en todos los casos se observa un sustancial incremento en peso en las fases iniciales del ensayo.

Finalmente, el ensayo de hielo-deshielo proporciona resultados parecidos en Viznar y Guadix como es visible en los diagramas de las figs. 8.3.6 y 8.3.7. Sin embargo,

Guadix sufre una pérdida de material más alta con respecto a Víznar, especialmente cuando las muestras están cocidas a 800 y 900 °C.



**Figura 8.3.5.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) sometidos a ensayos de humedad-sequedad.

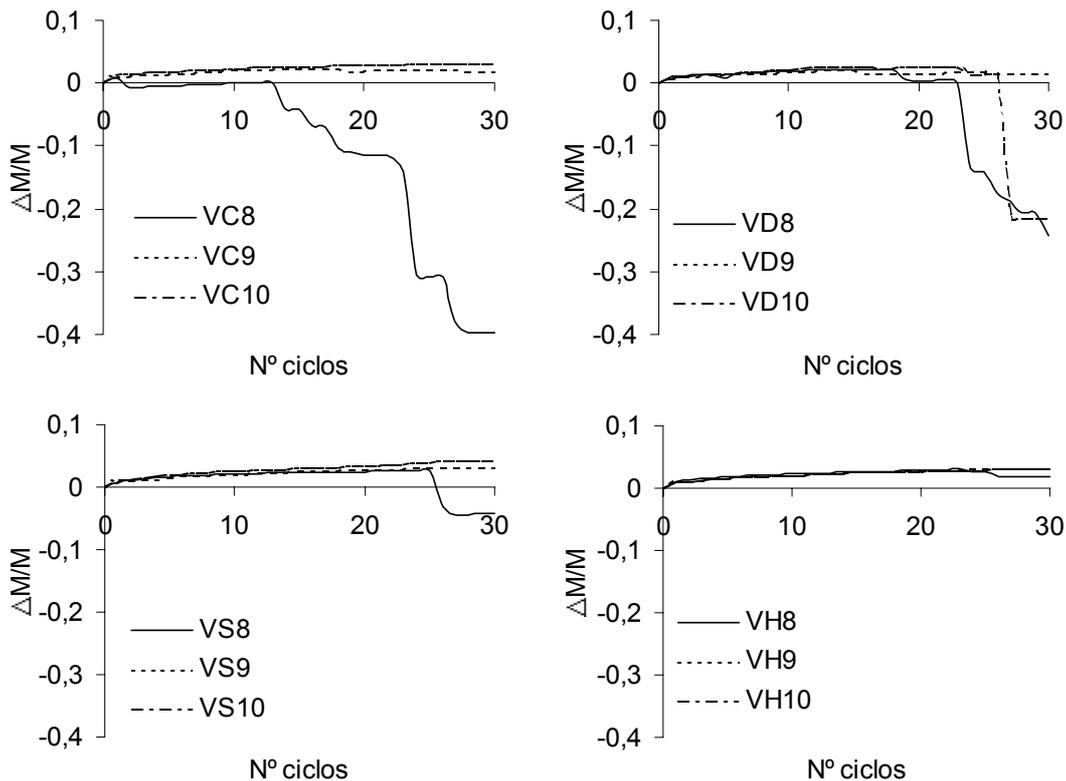
En Víznar, VC8 es la muestra que ha perdido la mayor cantidad de material (42%) al final del ensayo, aunque esa pérdida comienza a la mitad del número de ciclos del ensayo. La pérdida de material no es en ningún caso gradual, sino que procede por saltos más o menos marcados. VD8 sufre una seria rotura en el ciclo 24 aunque había ya empezado a fisurarse en el ciclo 19. VS8 se fisura casi al finalizar el ensayo (ciclo 26). Al aumentar la temperatura de cocción mejoran las condiciones para resistir las presiones ejercidas por el hielo, y además, las probetas preparadas con dolomita y cocidas a 1000 °C (VD10) son las únicas, de esta temperatura, que se rompen (ciclo 27).

**Tabla 8.3.2.** Pérdida de peso (en %) de los ladrillos de Vízary Guadix con aditivos cocidos entre 800 y 1000 °C en el ensayo de hielo-deshielo.

	800 °C	900 °C	1000 °C		800 °C	900 °C	1000 °C
VC	42,0	1,0	0	GC	58,5	19,5	17,0
VD	26,0	0	24,0	GD	22,0	17,0	23,5
VS	24,0	18,0	18,0	GS	85,0	28,0	12,0
VH	19,0	19,0	20,0	GH	74,0	28,5	15,5

En Guadix, tal como ocurría en Víznar, conforme aumenta la temperatura, mejoran las condiciones de resistencia de las probetas. En efecto, excepto GD10, que se rompe parcialmente en el ciclo 24, los ladrillos cocidos a 1000 °C aguantan mejor con pocos deterioros los 30 ciclos del experimento si se comparan con los demás (especialmente los de 800 °C). Y curiosamente las probetas que tienen añadida dolomita (GD) son las que tienen mejor comportamiento, mientras los demás grupos sufren considerables pérdidas de fragmentos en el caso de otras temperaturas (GS8 llega hasta un 85% en peso de material perdido, tabla 8.3.2).

Se puede advertir cómo, mientras en GC8 la pérdida de material se efectúa a saltos bien marcados (ciclos 10, 16 y 21), en GS8 y GH8 las probetas empiezan a fracturarse ya al 2° y 1° ciclo, respectivamente y siguen perdiendo fragmentos hasta el ciclo 24 cuando se parten por la mitad. En GS y GH se observa también una parcial fragmentación de las muestras cocidas a 900 °C.

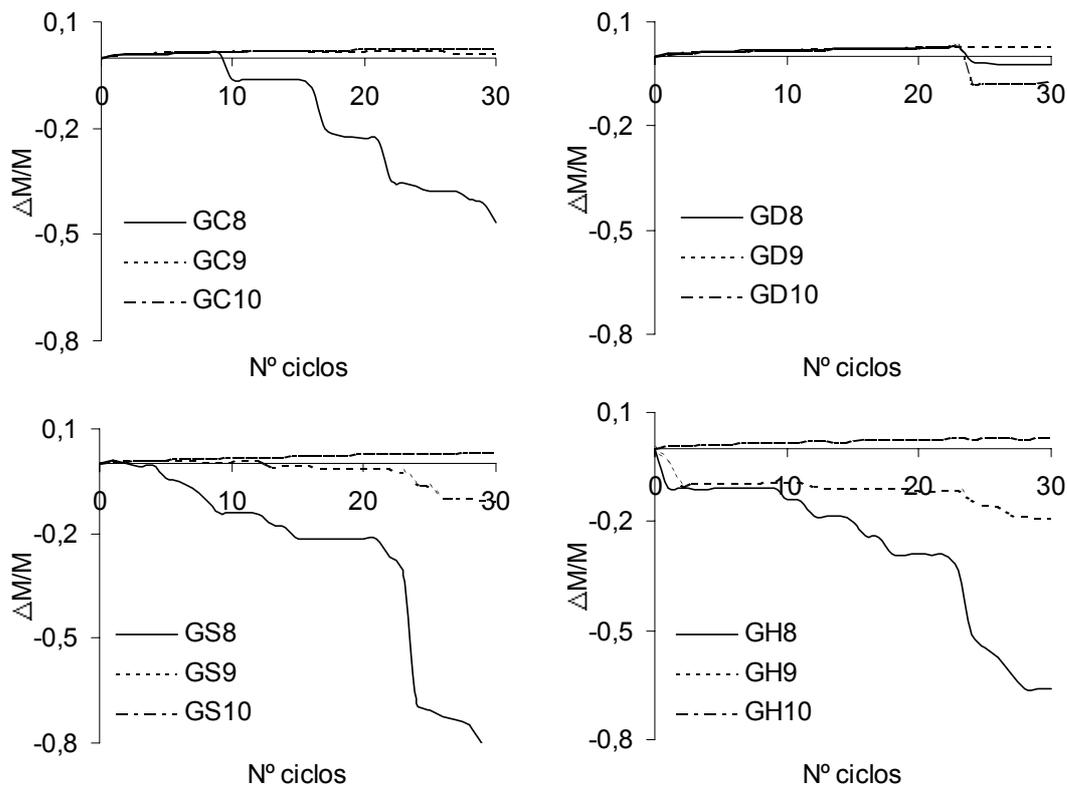


**Figura 8.3.6.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Víznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) sometidos a ensayos de hielo-deshielo.

En este último ensayo, las respuestas mejores pertenecen a GC y sobre todo GD en Guadix y VC y VH en Víznar, pero los resultados no consiguen ser mejores si son confrontados con los de las muestras sin aditivos. Todo lo contrario, ya que en éstos

(tabla 7.5.2) la pérdida de peso para estos mismos márgenes de temperatura, no alcanzaba el 1% en peso.

En resumen, las respuestas de los ladrillos a los ensayos de envejecimiento acelerado no son unívocas, sino dependen del tipo de ensayo. De manera que, si el deterioro se debe a la cristalización de sales o a las heladas, es decir a la presión que ejercen los cristales de sales o de hielo en el interior del sistema poroso, GD y VS resisten mejor. Si el deterioro viene condicionado por la alternancia de humedad y sequedad, aunque todos los grupos no sufren daños apreciables, GS, VC y VD responden mejor a las variaciones de contenido de humedad.



**Figura 8.3.7.** Evolución de la pérdida de peso de los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) sometidos a ensayos de hielo-deshielo.

#### 8.4. Colorimetría

Se midió el color de las muestras crudas así como de las cocidas entre 800 y 1000 °C. En las tablas 8.4.1 y 8.4.2 están representados los resultados obtenidos mediante esta técnica en ladrillos con aditivos de Víznar y Guadix.

**Tabla 8.4.1.** Medidas de colorimetría de las probetas crudas y cocidas de Víznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH). Leyenda: L\* = luminosidad; a\* y b\* = coordenadas cromáticas; C\* = color; H° = ángulo de matiz; Y = luminosidad; x e y = coordenadas cromáticas.

	L*	a*	b*	C*	H°	Y	x	y
VC	59,67	+0,22	+11,90	11,90	89,0	27,77	0,3424	0,3484
VD	58,25	+0,24	+11,10	11,10	88,8	26,24	0,3409	0,3468
VS	58,41	+0,33	+11,69	11,69	88,5	26,40	0,3426	0,3483
VH	59,26	+0,19	+11,39	11,39	89,1	27,31	0,3411	0,3472
VC8	57,29	+11,92	+20,42	23,64	59,8	25,23	0,3925	0,3581
VC9	60,44	+11,82	+20,46	23,62	60,0	28,62	0,3889	0,3568
VC10	62,83	+10,56	+20,36	22,93	62,6	31,39	0,3837	0,3569
VD8	57,33	+11,18	+19,28	22,28	59,9	25,27	0,3876	0,3561
VD9	59,77	+12,21	+20,07	23,49	58,7	27,88	0,3894	0,3557
VD10	61,83	+11,32	+20,61	23,51	61,3	30,21	0,3869	0,3571
VS8	55,44	+13,88	+21,34	25,45	57,0	23,36	0,4016	0,3587
VS9	59,06	+12,66	+21,00	24,52	58,9	27,10	0,3936	0,3577
VS10	60,51	+11,81	+21,73	24,73	61,6	28,70	0,3922	0,3599
VH8	57,30	+12,53	+21,45	24,84	59,8	25,23	0,3966	0,3598
VH9	57,90	+13,82	+22,24	26,18	58,2	25,86	0,4008	0,3598
VH10	59,92	+13,10	+21,55	25,21	58,7	28,04	0,3951	0,3581

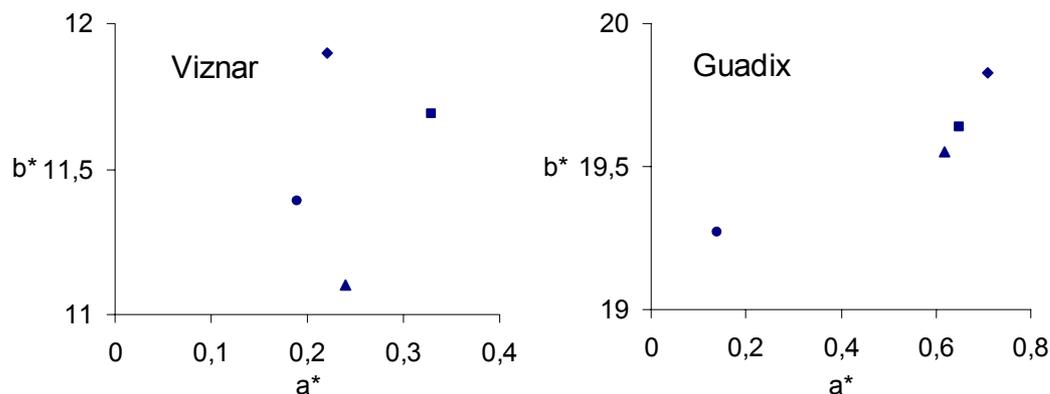
**Tabla 8.4.2.** Medidas de colorimetría de las probetas crudas y cocidas de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH). Leyenda: L\* = luminosidad; a\* y b\* = coordenadas cromáticas; C\* = color; H° = ángulo de matiz; Y = luminosidad; x e y = coordenadas cromáticas.

	L*	a*	b*	C*	H°	Y	x	y
GC	57,78	+0,71	+19,83	19,84	88,0	25,74	0,3659	0,3706
GD	56,54	+0,62	+19,55	19,55	88,2	24,46	0,3659	0,3708
GS	55,45	+0,65	+19,64	19,65	88,2	23,37	0,3670	0,3719
GH	57,09	+0,14	+19,27	19,27	89,7	25,03	0,3636	0,3703
GC8	54,18	+19,21	+24,49	31,12	52,0	22,15	0,4244	0,3598
GC9	53,88	+18,82	+23,34	29,98	51,2	21,86	0,4207	0,3576
GC10	54,81	+19,17	+23,39	30,24	50,7	22,76	0,4202	0,3569
GD8	55,02	+19,12	+24,93	31,41	52,6	22,96	0,4241	0,3606
GD9	56,03	+19,29	+25,65	32,09	53,1	23,95	0,4249	0,3616
GD10	52,91	+19,69	+24,85	31,70	51,7	20,97	0,4286	0,3605
GS8	53,57	+19,46	+26,80	33,11	54,1	21,57	0,4326	0,3652
GS9	54,52	+20,86	+27,72	34,69	53,1	22,48	0,4367	0,3649
GS10	50,54	+20,43	+23,55	31,17	49,1	18,88	0,4307	0,3572
GH8	54,51	+19,53	+26,99	33,31	54,2	22,46	0,4316	0,3651
GH9	56,31	+20,59	+28,81	35,41	54,5	24,23	0,4359	0,3669
GH10	52,21	+20,75	+25,16	32,61	50,5	20,34	0,4332	0,3600

Si se considera la luminosidad (L\*), es evidente que todas las muestras de Víznar son más luminosas que las de Guadix. Calcita y ceniza volante son los aditivos que proporcionan los valores de luminosidad más altos en ambos tipos de materiales arcillosos. Tras la cocción, en Guadix se reduce la luminosidad y en Víznar se mantiene

constante o aumenta. Además, en Guadix, excepto GC9, las muestras cocidas a 900 °C son las más luminosas, mientras en Víznar  $L^*$  crece conforme aumenta la temperatura.

En cuanto a la cromaticidad, en las muestras sin cocer (fig. 8.4.1), los ladrillos de Víznar tienen valores de  $a^*$  y  $b^*$  más bajos que los de Guadix, aunque todas las probetas son grisáceas; sólo GH se acerca un poco a las medidas de Víznar. De todos modos, las diferencias entre Víznar y Guadix no se deben tanto a las “cantidades de tonalidad de rojo” (Rock-Color-Chart de Goddard et al., 1979) dado que  $a^*$  es muy próximo a cero, como a  $b^*$  (tonalidades amarillas), que es siempre más alto en Guadix.

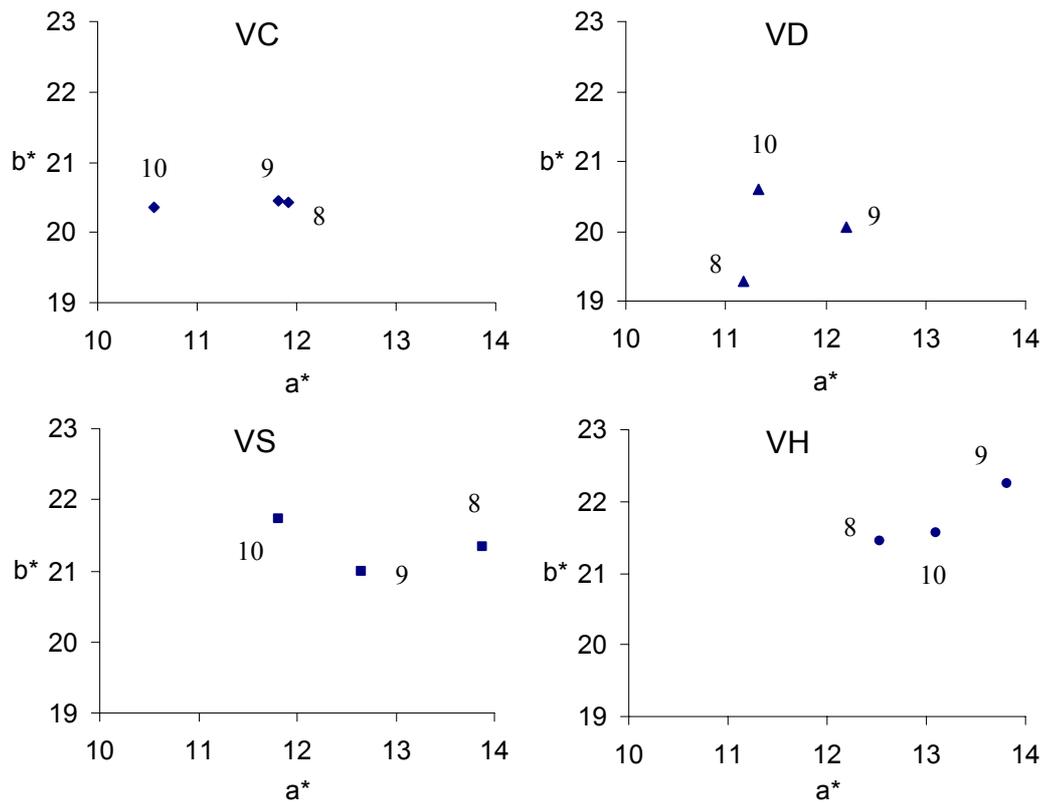


**Figura 8.4.1.** Valores de cromaticidad de las muestras crudas de Víznar y Guadix. Leyenda: ◆ = calcita; ▲ = dolomita; ■ = sal; ● = ceniza volante.

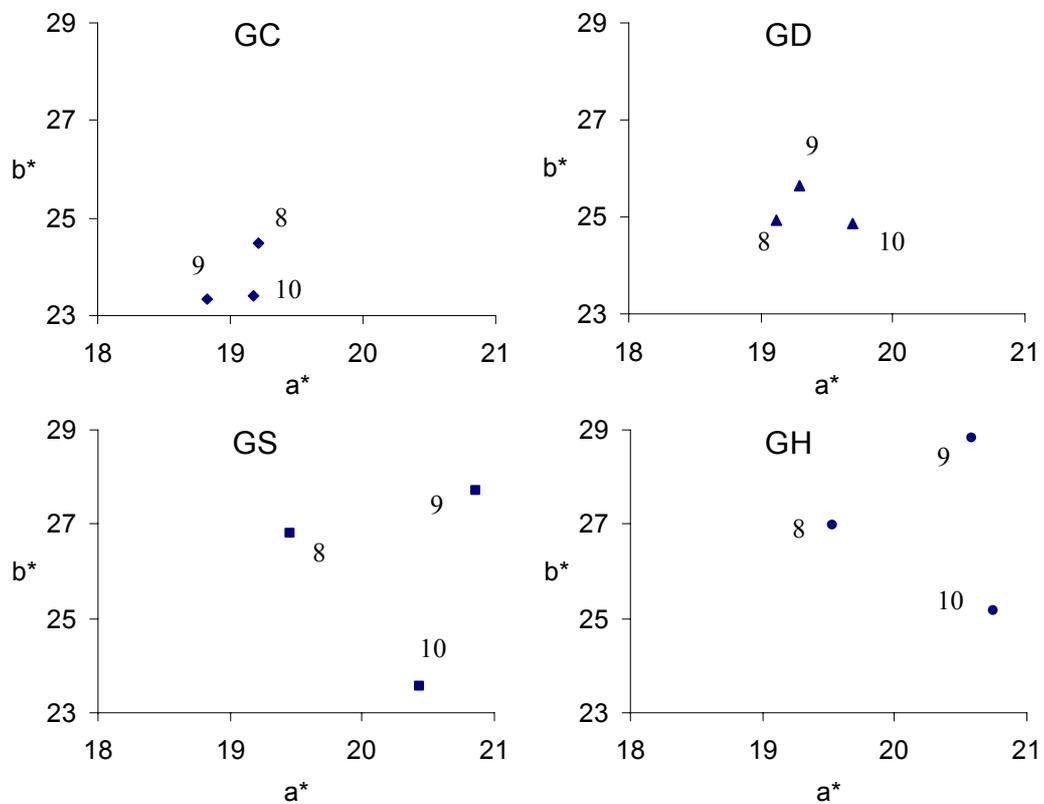
Una vez cocidas, es evidente la evolución de todas las muestras hacia colores rojo-amarillentos y sustancialmente se mantienen inalteradas las diferencias entre los dos tipos de materiales arcillosos (figs. 8.4.2 y 8.4.3). En función del tipo de aditivo empleado, las muestras con sal (VS y GS) y con ceniza volante (VH y GH) muestran los valores más altos de  $a^*$  y  $b^*$ , es decir son más fuertes de tono en contraposición con los demás grupos cuyos colores están cerca del área gris.

La temperatura es un elemento que condiciona la modificación del color, sin embargo no se observa una tendencia clara en función de este parámetro.

En comparación con los ladrillos sin aditivos, las muestras de Guadix presentan valores parecidos, mientras las de Víznar son más luminosas pero menos coloreadas.



**Figura 8.4.2.** Valores de cromaticidad de las muestras de Viznar con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH). 8 = 800 °C; 9 = 900 °C; 10 = 1000 °C.



**Figura 8.4.3.** Valores de cromaticidad de las muestras de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH). 8 = 800 °C; 9 = 900 °C; 10 = 1000 °C.



# *Capítulo 9*

## Tratamientos



## **9. TRATAMIENTOS**

Con frecuencia nos encontramos que los materiales de construcción de los edificios históricos se encuentran en avanzado estado de deterioro ya que existe una fuerte agresión del ambiente (Torf y Van Griegen, 1997). Al intervenir en el Patrimonio Arquitectónico se pretende no sólo frenar este deterioro, sino también ofrecer soluciones de conservación para que los materiales sean capaces de soportar las agresiones del ambiente durante un periodo de tiempo razonable (Alessi et al., 1989; Esbert et al., 1991; Heathcote, 1995; Ren y Kagi, 1995).

Ya en la antigüedad se intentaba proteger del deterioro a los edificios y a las esculturas. En aquel entonces era común sustituir las partes dañadas por otras nuevas, pero también con frecuencia se aplicaban productos hidrofugantes, como la cera de abeja o aceites vegetales, sobre las esculturas (Rossi Manaresi, 1975). Fue con la llegada de la era industrial cuando se intensificó la exigencia de proteger los monumentos de las nuevas formas de deterioro. El desarrollo de la industria química proporcionó una amplia variedad de productos razonablemente aptos para contener el deterioro de los monumentos (Lazzarini y Laurenzi Tabasso, 1986).

Entre los tratamientos de tipo químico distinguimos productos de consolidación y de protección, y ambos tipos pueden ser a su vez de naturaleza inorgánica, orgánica u organosilíceo. Para evaluar la eficacia e inocuidad de los tratamientos, antes de aplicarlos en los edificios conviene realizar una serie de ensayos sobre probetas de un material similar. La profundidad de penetración del tratamiento depende de las características del mismo y del tiempo de contacto entre el producto y el material. Puede ser conveniente medir la cantidad de producto absorbido por las probetas, para tener una indicación del consumo previsto en la aplicación real. Una vez tratadas, las probetas deben dejarse secar, entendiendo con esto la evaporación del disolvente y la polimerización del producto activo. Durante esta fase puede controlarse el peso de las probetas para ver la dinámica del proceso de secado, y determinar cuando se alcanza peso constante (Villegas, 1996).

Las variables relacionadas con la impregnación de las probetas y que determinan la idoneidad del tratamiento son: compatibilidad física con el material pétreo, profundidad de penetración, incremento de peso de las probetas, variación de la porosidad, morfología de la película del producto sobre las superficies de las muestras, variación del color y aspecto superficial con el envejecimiento, resistencia a los agentes de alteración y reversibilidad de los productos.

## **1) Consolidación**

Con el termino consolidación se entiende un tratamiento destinado a mejorar las características de cohesión y adhesión entre los elementos que constituyen el material pétreo. Como consecuencia se mejorará la resistencia mecánica del material mientras que en el interior será más difícil la presencia de agua o de soluciones salinas. En concreto aumentará la resistencia a los procesos de alteración, y cuanto mayor sea la profundidad de penetración, más eficaz será el tratamiento.

Desde un punto de vista teórico es deseable que un consolidante rellene más o menos completamente los poros del material pétreo, pero en la práctica es difícil que esto ocurra. Es más probable que la penetración no sea homogénea y que queden zonas con mayor porosidad donde pueda llegar el agua. Y si el agua no se evapora debido a la drástica reducción en la porosidad, se desarrollarán fisuras y desplazados, perdiéndose tanto la zona superficial consolidada como parte del material infrayacente.

En la práctica es muy difícil establecer para cada material cuál es el valor de porosidad ideal que se debe alcanzar una vez que se aplique el consolidante. Además, los consolidantes no deben modificar el color y brillo del material, tampoco deben facilitar la aportación de elementos nocivos (sales).

Para la aplicación de estos productos en los edificios los dos métodos más comunes son: aplicación con pincel y aplicación con pulverizador. El problema está en lograr una buena profundidad de penetración. Con muestras de laboratorio se prefieren otros tipos de aplicaciones: tratamiento por inmersión y tratamiento por inmersión en vacío.

Se han desarrollado aún pocos trabajos sobre el uso de consolidantes en productos de arcilla cocida (Alessandrini y Peruzzi, 1979). En las fábricas de ladrillo es importante tener en cuenta la variabilidad de los ladrillos, ya que productos y métodos de tratamiento válidos para ladrillos de baja porosidad no son eficaces para ladrillos con una porosidad alta.

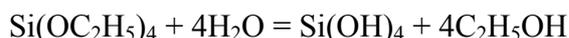
Los consolidantes inorgánicos poseen la ventaja frente a los consolidantes orgánicos, de su similitud con los componentes del ladrillo, resistiendo mejor, en general, a la acción de la intemperie. Sin embargo, sus características mecánicas son inferiores a las de los orgánicos y es difícil lograr una buena penetración del tratamiento.

En el caso de los ladrillos estudiados en esta memoria se aplicó el método de la inmersión completa, a presión y temperatura ambiente. El nivel de la solución se hizo subir gradualmente para conseguir que el aire contenido en las muestras saliese con mayor facilidad.

Los productos consolidantes elegidos fueron el Rurewall Coat 20 y el Paraloid B72, que son, respectivamente, un compuesto orgánico a base de silicio (a) y una resina acrílica (b).

(a) Silicatos orgánicos. Los compuestos a base de silicio no son productos químicos polimerizados, es decir, no se trata de materias plásticas. En presencia de agua se hidrolizan dando lugar a la formación de sílice hidratada que precipita como material amorfo (gel de sílice) y puede unirse, mediante fuerzas de tipo electrostático, a los retículos polares de los minerales que constituyen el material lapídeo, o bien puede enlazarse con grupos hidroxílicos de estos minerales.

En el caso del silicato de etilo, el subproducto es el alcohol etílico, sustancia volátil y no nociva, que no crea ningún problema después de la aplicación:



Por otro lado, el proceso de hidrólisis está influenciado por la humedad ambiental, que podría alterarla. La naturaleza y la concentración del catalizador condicionan la velocidad de hidrólisis y, como consecuencia, influyen en el resultado final. De todas formas, están formulados para que la reacción no sea demasiado rápida lo que impediría una buena penetración del producto.

En general, se considera que la hidrólisis se completa después de tres semanas de la aplicación del tratamiento, aunque medidas hechas después de esa fecha indican que el efecto consolidante sigue aumentando (Laurenzi Tabasso y Santamaria, 1985). Todavía no está claro si este fenómeno se debe a una ulterior reacción por hidrólisis o bien a policondensación y deshidratación.

Los silicatos orgánicos tienen sólo capacidad consolidante y ningún efecto protector.

(b) Resinas acrílicas. Son sustancias termoplásticas obtenidas por polimerización del ácido acrílico, del metacrílico y sus derivados. El ácido acrílico deriva del etileno por sustitución de un hidrogeno con un grupo carboxílico  $-\text{COOH}$ , mientras que el ácido metacrílico deriva del etileno por sustitución de dos átomos de hidrogeno, vinculados al mismo átomo de carbono, con un grupo metílico  $-\text{CH}_3$  y uno carboxílico  $-\text{COOH}$ .

La mayoría de las resinas acrílicas tienen una buena resistencia al envejecimiento y a la luz. Además el poder de adhesión es bueno debido a la polaridad de las moléculas. El problema principal es la profundidad de penetración. No suelen superar 0,5-1 cm de

profundidad. Además, suelen perder su efecto de consolidación en contacto prolongado con el agua.

## 2) Protección

El objetivo de la protección superficial del ladrillo o de cualquier otro material de construcción es disminuir la velocidad de los procesos de alteración o reducir la probabilidad de que estos se produzcan. La protección se puede efectuar interviniendo sobre el ambiente, cambiando sus condiciones (Amoroso y Fassina, 1983), o bien aplicando un producto químico hidrofugante a la superficie del material. Estos tratamientos repelen el agua y con ella los productos de alteración que esta suele llevar disueltos o en suspensión (Berti, 1979). Generalmente se trata de productos incoloros que no alteran el aspecto de la piedra.

En la elección de protectores hay que elegir los que confieren al material una buena hidrorrepelencia y que posean una optima estabilidad química. Las técnicas de aplicación de los productos hidrofugantes son las mismas que se han comentado para los consolidantes. También en este caso se ha elegido para los ensayos la inmersión total de las probetas a presión y temperatura ambiente.

El producto hidrofugante elegido fue: Tegosivin HL100 que es una resina de silicona (c).

(c) Resinas de silicona. Son siloxanos preparados por hidrólisis y policondensación que forma a una red tridimensional (producto termoestable). La policondensación se termina con la evaporación del disolvente. Los hidrofugantes están caracterizados por presentar un alcoxi-siloxano, donde los grupos alquílicos, no hidrolizables, confieren hidrorrepelencia al producto final.

## 3) Consolidación y protección

Existen productos consolidantes que, en función de su composición química, poseen características de hidrorrepelencia. De esta forma irá reduciéndose la penetración del agua en forma líquida y de vapor y serán menos probables los procesos físicos y químicos de alteración que se desarrollan en su presencia.

Aunque es posible obtener mediante un solo producto el efecto consolidante e hidrofugante, hay que subrayar que las finalidades de la consolidación son bastante diferentes de la protección.

El producto elegido fue: Estel 1100 que es un silicato orgánico con polisiloxanos (d).

(d) Silicato orgánico con polisiloxanos. En este caso a la cadena polimérica de gel de sílice  $\text{Si(OH)}_4$  se añaden varias unidades siloxánicas hidrófobas, lo que permite obtener en las superficies tratadas una acción hidrorrepelente eficaz, preservándolas de la degradación debida a los agentes atmosféricos. Las moléculas de polisiloxanos se disponen de manera que la parte polar se adhiere a las paredes de los cristales, de modo que el capilar se reviste por grupos no polares  $\text{CH}_3$ , no hidrófilos y que actúan como barrera impermeable al agua.

## 9.1. Esquema de los productos

En la tabla 9.1 se recogen esquematizadas las características de los productos utilizados.

*Tabla 9.1. Esquema de los productos empleados.*

Producto	Propiedades	Dilución (%)	Datos del fabricante
Rurewall Coat 20	Consolidante	-	éster de sílice
Paraloid B72	Consolidante	5	copolímero de etilo metacrilato
Tegosivin HL100	Hidrofugante	10	oligómero de siloxano etoxifuncional
Estel 1100	Consolidante + Hidrofugante	-	éster etílico del ácido silícico y polisiloxano oligomérico

- diluido en disolventes orgánicos por el fabricante

Seguidamente, se proporcionan las características de cada producto, basados en la información de las casas comerciales que los suministran.

### *Rurewall Coat 20*

Caracterización química: éster de sílice disuelto en disolventes orgánicos.

Es un producto líquido monocomponente, no tóxico, de fácil utilización, especialmente indicado para la consolidación de superficies lapídeas alteradas. Explica su acción reaccionando con el SiO<sub>2</sub> contenido en el mortero de cemento, en los ladrillos y en la piedra natural. El producto de esta reacción es la sílice amorfa que al depositarse en los poros del material aumenta la compactación y la resistencia mecánica de este último.

El consumo de este producto depende del poder de absorción del soporte. En líneas generales es de 0,5-1,5 l/m<sup>2</sup>. El producto reacciona con la humedad atmosférica; es indispensable cerrar herméticamente el recipiente después del uso. En general, es suficiente una sola aplicación; en casos excepcionales puede ser necesario repetir el tratamiento; en tal caso se procede a la siguiente aplicación después de transcurrido 2-3 semanas de la precedente. El producto en exceso puede ser eliminado antes de su endurecimiento con paño empapado de solvente orgánico mineral (gasolinas).

Rurewall Coat 20 puede ser aplicado a temperaturas entre 10 °C y 25 °C. Estas temperaturas deben ser aseguradas durante todo el periodo de secado. No se debe aplicar el producto en caso de lluvia. Es importante no exponer la superficie a tratar a irradiación solar directa. El producto completa su reacción después de cuatro semanas con una temperatura ambiente de +20 °C y una humedad relativa de 40-50%.

Las características generales del producto son: elevada penetración en los poros del material lapídeo, secado completo sin la formación de sustancias pegajosas, formación de un material mineral estable a los rayos ultravioleta, ausencia de efectos filmógenos, buena permeabilidad al vapor de agua y no produce variaciones cromáticas sobre el material lapídeo tratado.

#### *Paraloid B72*

Caracterización química: copolímero de etilo metacrilato.

El Paraloid B72 se utiliza en la conservación de obras de arte desde los años 50, como adhesivo para la consolidación y como barniz. Numerosos ensayos han demostrado que se puede considerar como una de las resinas más estables para la conservación de obras de arte (Lazzarini, 1979). Se suministra en forma sólida.

En cualquier trabajo de restauración, la concentración de la solución es lo que determina el éxito de la intervención. Debido a la variedad de porosidad de los objetos, es aconsejable trabajar con concentraciones bajas y, si es necesario, repetir las aplicaciones. Una concentración más elevada podría provocar una saturación indeseable sobre la superficie del objeto tratado. En base a datos previos (Sebastián et al., 1999) se ha utilizado una concentración del 5%.

Otro problema que se presenta es el de la retención del solvente, especialmente cuando se utilizan disolventes de velocidad de evaporación lenta sobre superficies porosas. En estas condiciones, el tiempo de secado se prolonga, y en algunos casos transcurrirán días o semanas antes de que el disolvente se haya evaporado del todo. Solamente en este momento se podrá juzgar el efecto de la consolidación. Los excesos o brillos de resina pueden ser eliminados con tolueno.

Las características generales del producto son: formación de películas transparentes resistentes a la decoloración, incluso a altas temperaturas, durabilidad, elevada flexibilidad, estabilidad química, resistencia a los aceites minerales, vegetales y grasas, resistencia al agua, alcohol y ácidos. Se ha comprobado, sin embargo, que las características de hidrorrepelencia del producto bajan sensiblemente cuando la piedra permanece en contacto con el agua por tiempos superiores a las 100 horas (Charola et al, 1985).

#### *Tegosivin HL100*

Caracterización química: oligómero de siloxano etoxifuncional exento de disolventes (en el producto de fábrica), de bajo peso molecular.

Este producto se usa para la hidrofugación y tratamiento de superficies de materiales porosos como el ladrillo, piedra arenisca, piedra calcárea y hormigón ligero.

Tegosivin HL100 debe ser diluido para obtener soluciones impregnantes listas para su empleo. La aplicación de la solución se realiza sobre el material limpio y seco. La dilución del producto puede hacerse con “white spirit” o con etanol, ambos exentos de agua. Para la elaboración de soluciones impregnantes se recomienda una dilución del 10% en peso en los solventes antes mencionados. Aún en concentraciones más altas no hay una reducción apreciable de la difusión del vapor de agua, de modo que no afectan a la transpiración de los muros tratados. La velocidad de penetración que puede alcanzarse depende del poder de absorción del material. Sólo puede conseguirse una efectividad alta, si la profundidad de la penetración del impregnante es suficientemente grande.

La velocidad de secado depende de las condiciones externas, en especial de la temperatura ambiente. Generalmente el secado se completa aproximadamente en 8 días.

Las características generales del producto son: fuerte reducción de la absorción de agua, protección eficaz contra la lluvia y desperfectos causados por la humedad, prevención contra la formación de eflorescencias de sales solubles y una perfecta conservación de la transpiración del muro, reducción de la conductividad térmica y, con ello, un mejor aislamiento.

#### *Estel 1100*

Caracterización química: éster etílico del ácido silícico y polisiloxano oligomérico.

Es un producto consolidante con propiedades hidrorrepelentes para piedras naturales, indicado para la restauración de materiales pétreos de naturaleza silícea y carbonática, así como ladrillos, según el fabricante.

La superficie que se debe tratar debe estar seca, libre de eventuales eflorescencias de sales y la temperatura ambiente debe estar comprendida entre 10 y 25 °C. La superficie a tratar no debe estar expuesta a la radiación directa del sol durante al menos 24 horas. El producto completa su reacción después de 4 semanas con temperatura ambiente de 20 °C y humedad relativa del 40-50%.

Las características generales del producto son: no genera subproductos secundarios perjudiciales, es uniformemente absorbido por la piedra y alcanza todo el material alterado, uniéndolo a la parte sana más interna, deja el material tratado permeable al vapor de agua, permanece inalterado el aspecto exterior de la piedra evitando formaciones de manchas o películas brillantes y no amarillea bajo la acción de los rayos ultravioletas.

*9.1.1. Valoración de la eficacia de los tratamientos*

Los productos de tratamiento que se encuentran en el mercado reúnen los requisitos necesarios para cumplir la finalidad para la cual han sido fabricados. Sin embargo, debido a la heterogeneidad de los materiales sobre los que se aplican, no siempre alcanzan el mismo grado de idoneidad y eficacia.

Los criterios que suelen utilizarse para valorar en el laboratorio la idoneidad de los tratamientos están basados en medidas de propiedades físicas, en estudios morfológicos y en la valoración del comportamiento de la muestra frente a ensayos de envejecimiento acelerado, entre otros.

Las medidas de las propiedades físicas se refieren al color y a la porosidad eficaz con agua y con mercurio. El estudio morfológico se refiere al análisis mediante microscopio electrónico de barrido de la distribución y profundidad de penetración del tratamiento. Los ensayos de envejecimiento acelerado son ciclos de cristalización de sales, ciclos de humedad-sequedad y ciclos de hielo-deshielo.

## 9.2. Incremento de peso tras la aplicación de los tratamientos

Para establecer la eficacia de los productos de tratamiento (consolidación y/o protección) en materiales cerámicos, se han seleccionado los ladrillos de Víznar y Guadix con aditivos y cocidos a 800, 900 y 1000 °C.

En las tablas 9.2.1 y 9.2.2 se representa el aumento en peso de las probetas de Guadix y Víznar después de ser sometidas a la impregnación de los productos elegidos por inmersión completa durante 10 minutos. Este aumento se debe a la penetración y posterior polimerización de los productos.

**Tabla 9.2.1.** Incremento de peso (en %) de los ladrillos de Víznar después de ser sometidos a los tratamientos de consolidación y/o hidrofugación.

	Rurewall Coat 20	Paraloid B72	Tegosivin HL100	Estel 1100
VC8	4,83	1,68	2,42	6,13
VC9	5,22	1,62	2,86	5,14
VC10	5,27	1,77	3,50	9,48
VD8	4,36	2,14	2,79	4,31
VD9	3,64	1,81	2,62	4,60
VD10	5,53	1,87	3,94	7,63
VS8	6,00	2,10	3,53	6,25
VS9	7,15	1,49	3,21	6,44
VS10	6,41	1,35	3,48	7,17
VH8	6,88	2,19	3,59	5,55
VH9	8,46	1,69	3,89	8,22
VH10	8,80	1,84	3,68	7,97

**Tabla 9.2.2.** Incremento de peso (en %) de los ladrillos de Guadix después de ser sometidos a los tratamientos de consolidación y/o hidrofugación.

	Rurewall Coat 20	Paraloid B72	Tegosivin HL100	Estel 1100
GC8	5,59	1,46	2,64	7,01
GC9	4,11	1,36	2,55	6,03
GC10	2,51	0,96	2,59	7,76
GD8	4,89	1,78	2,67	3,65
GD9	5,40	1,34	2,84	6,02
GD10	8,14	1,37	2,58	9,13
GS8	6,04	1,30	2,37	6,45
GS9	6,14	1,14	2,68	7,05
GS10	5,51	0,94	2,30	6,58
GH8	7,92	1,23	2,75	8,77
GH9	8,36	1,43	3,03	7,91
GH10	8,13	1,34	2,65	8,09

Analizando ambas tablas, es evidente que la cantidad de Paraloid B72 que se introduce en el interior de las probetas es relativamente baja. Otros valores bajos se observan en los ladrillos tratados con Tegosivin HL100. Los valores más altos se advierten en los casos del Rurewall Coat 20 y Estel 1100, probablemente porque penetran más fácilmente y en mayor cantidad y, también, debido a un mayor peso específico.

Considerando los dos grupos independientemente, en la mayoría de los casos Víznar absorbe más cantidades de producto que Guadix, aunque las diferencias son siempre mínimas. En función del aditivo empleado, no se observan diferencias significativas.

### 9.3. Ensayos hídricos

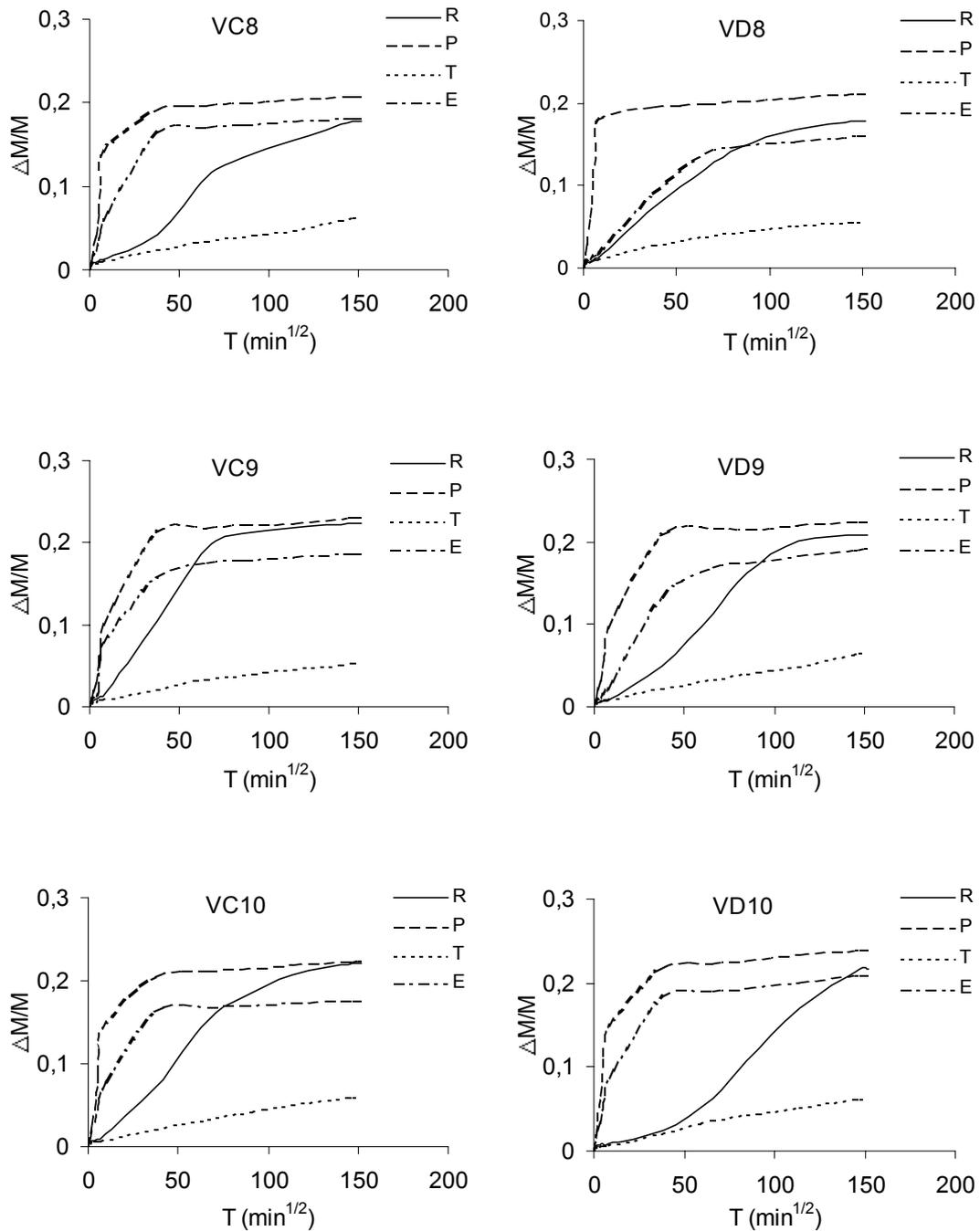
Los ensayos de absorción evidencian cómo las muestras tratadas con Tegosivin HL100 (T) son las que absorben menos agua con respecto a los demás productos. Este era un resultado previsible dadas sus propiedades hidrorrepelentes. No obstante, la curva que describe el ensayo parece indicar que los valores de absorción no consiguen estabilizarse plenamente, sino que indican una lenta pero continua pérdida de las propiedades del producto. En tan sólo dos ocasiones (GH10 y parcialmente en GS10) el Tegosivin se ve superado por el Rurewall Coat 20 (R), que ofrece mejores resultados. Siendo un consolidante, lo único que hace este producto es cerrar los poros disminuyendo así la absorción (y ocasionando problemas en los ladrillos cuando están sometidos a ensayos de cristalización de sales, como se verá más adelante). Una característica constante del Rurewall es su buena respuesta frente al agua hasta alcanzar las 200 horas. Después se verifica una repentina subida de los valores de absorción en todas las probetas, lo que denota una pérdida de algunas características del consolidante. Los peores valores de absorción pertenecen al Estel 1100 (E) y al Paraloid B72 (P). El primero, además de ser un consolidante es también hidrofugante, y por lo tanto consigue alcanzar unos datos de absorción menores que el Paraloid. Eso se refleja en la menor inclinación de la pendiente del Estel con respecto al Paraloid en todos los ensayos de absorción libre de agua.

Más en detalle, las muestras de Viznar (figs. 9.3.1 y 9.3.2) tratadas con el Rurewall Coat 20, al finalizar el ensayo de absorción libre presentan un comportamiento peor que las tratadas con Estel 1100 excepto VS9, VS10 y VH10. Por otra parte, el Tegosivin HL100 y el Paraloid B72 proporcionan los mejores y los peores resultados, respectivamente. Nótese cómo hasta la mitad del ensayo el Rurewall proporciona un resultado parecido al del Tegosivin. Sucesivamente, es probable que la película del gel de sílice de los ladrillos tratados con el Rurewall se fractura y favorece un aumento de la absorción de agua (Scherer, 1990).

El Tegosivin HL100 mantiene un ligero incremento en los valores de absorción conforme transcurre el ensayo. El Estel 1100 absorbe menos agua que el Paraloid B72 tanto en los primeros momentos como al finalizar el ensayo. Las mejores curvas de absorción se encuentran cuando se ha empleado la sal como aditivo.

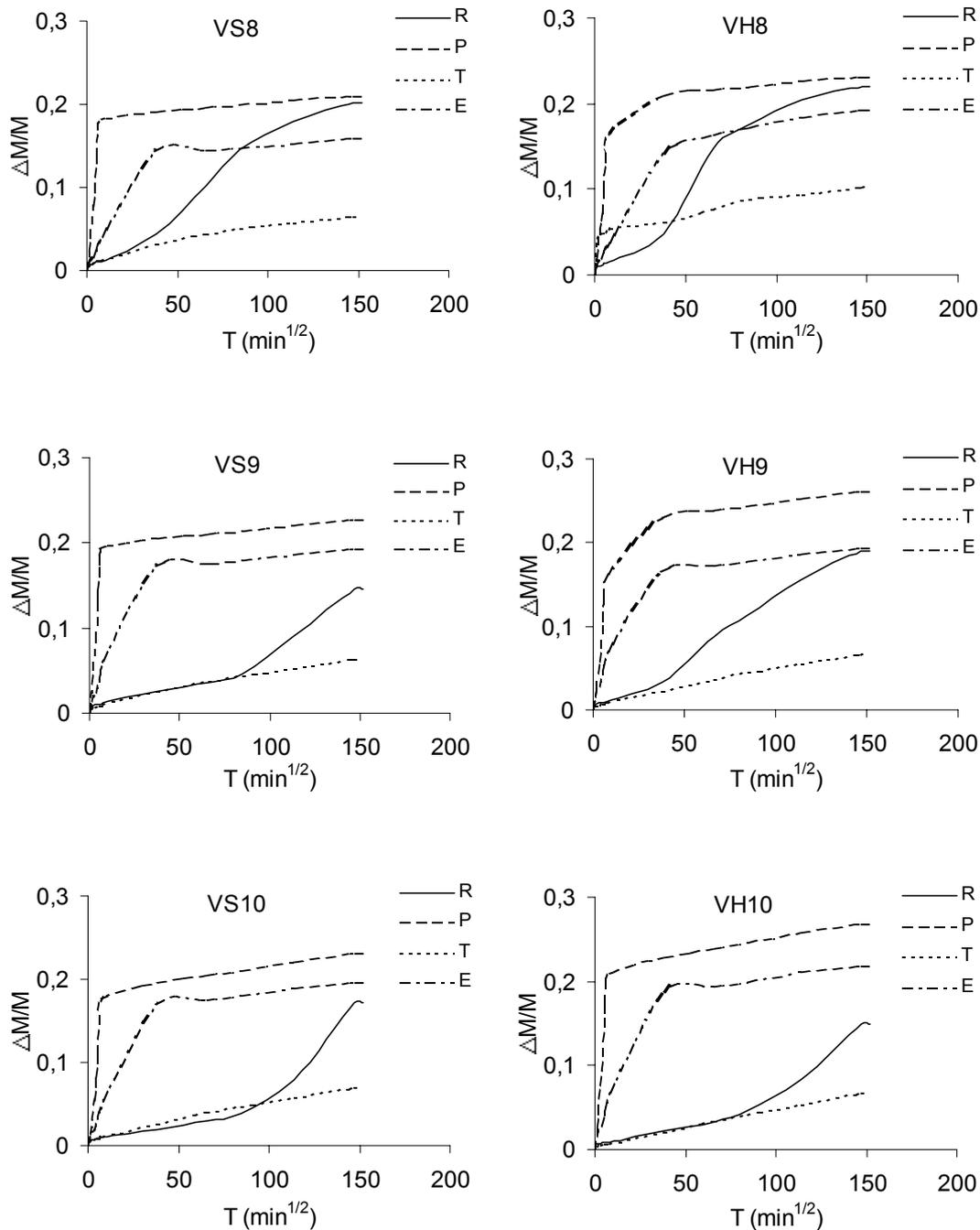
Los coeficientes de absorción ( $C_a$ , tabla 9.3.1), medidos en los primeros minutos del ensayo, evidencian como el Tegosivin HL100 y el Rurewall Coat 20 tienen valores muy bajos, mientras el Estel 1100 y, sobre todo, el Paraloid B72 están caracterizados por valores claramente más altos y parecidos a los de las muestras no tratadas (tabla 8.2.1.1). Este coeficiente es poco indicativo para el Rurewall ya que, cuando las probetas pierden parte de las propiedades consolidantes del producto, la capacidad de absorción crece considerablemente. Los valores de absorción libre ( $A_l$ ) son más bajos si el producto

empleado es el Tegosivin HL100, dado que sus valores están alrededor del 6,5%, con la excepción de VH8 que supera en poco el 10%. Rurewall Coat 20 y Estel 1100 presentan valores parecidos, mientras que el Paraloid B72 es el que tiene los parámetros más altos. Los valores de absorción libre (Al) así como de interconexión de los poros y de eficacia de penetración del producto (Ax) indican que los ladrillos tratados con Tegosivin HL100 reducen la posibilidad de entrada del agua.



**Figura 9.3.1.** Absorción libre de los ladrillos de Viznar con calcita (VC) y dolomita (VD) versus la raíz cuadrada del tiempo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

En efecto, el Tegosivin puede estar por encima de un 70% de Ax, mientras el caso opuesto viene representado por el Paraloid B72 que alcanza los valores más bajos (tabla 9.3.2). Comparados con las muestras no tratadas, excepto el Paraloid, todos los otros productos tienen valores de Ax más altos.



**Figura 9.3.2.** Absorción libre de los ladrillos de Vézar con sal (VS) y ceniza volante (VH) versus la raíz cuadrada del tiempo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.

Con respecto a las muestras sin tratar (tabla 8.2.1.1), la saturación (S) es más baja con el Tegosivin HL100 y el Rurewall Coat 20, mientras es parecida con el Paraloid B72 y el Estel 1100. Los valores de densidad ( $D_A$  y  $D_R$ ) son parecidos y las porosidades (Pa) son siempre más bajas.

**Tabla 9.3.1.** Parámetros hídricos de los ladrillos de Viznar tratados con Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T) y Estel 1100 (E).  $H$  = contenido de humedad relativa (%);  $Al$  = absorción libre (%);  $Af$  = absorción forzada (%);  $Ca$  = coeficiente de absorción;  $Cd$  = índice de desorción;  $S$  = saturación (%);  $Pa$  = porosidad abierta (%);  $Ip$  = índice de porosidad;  $D_A$  = densidad aparente ( $g\ cm^{-3}$ );  $D_R$  = densidad real ( $g\ cm^{-3}$ ).

	VC8	VC9	VC10	VD8	VD9	VD10	VS8	VS9	VS10	VH8	VH9	VH10
<b>R</b>												
H%	1,00	0,66	0,59	0,57	0,37	0,59	0,79	0,92	0,69	1,11	0,96	0,93
Al%	17,84	22,43	22,11	17,78	20,78	21,72	20,11	14,66	17,28	22,00	19,00	14,94
Af%	19,29	23,17	23,88	19,44	21,71	24,23	22,12	22,34	23,11	23,07	23,08	23,09
Ca	0,0015	0,0029	0,0022	0,0018	0,0018	0,0014	0,0014	0,0009	0,0010	0,0021	0,0013	0,0009
Cd	0,188	0,269	0,210	0,189	0,382	0,205	0,205	0,197	0,150	0,253	0,161	0,080
S%	56,57	85,54	65,26	63,87	52,96	26,25	47,36	16,49	12,91	65,29	37,70	14,68
Pa%	31,29	37,74	37,54	32,02	36,08	37,23	35,07	28,11	30,47	35,94	32,49	27,72
Ip	0,49	0,63	0,65	0,51	0,59	0,66	0,59	0,60	0,59	0,59	0,59	0,59
$D_A$	1,76	1,68	1,70	1,80	1,74	1,71	1,74	1,92	1,77	1,63	1,73	1,86
$D_R$	2,56	2,70	2,72	2,65	2,72	2,73	2,68	2,67	2,55	2,55	2,56	2,57
<b>P</b>												
H%	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,06	0,00	0,28	0,14	0,08
Al%	20,83	23,04	22,37	21,25	22,33	24,01	21,12	22,87	23,21	23,20	26,10	26,88
Af%	21,80	24,60	25,23	22,38	23,30	24,80	22,26	24,88	24,25	23,99	26,79	28,46
Ca	0,0177	0,0189	0,0047	0,0236	0,0051	0,0204	0,0252	0,0276	0,0239	0,0217	0,0216	0,0294
Cd	0,177	0,232	0,157	0,246	0,321	0,271	0,243	0,268	0,234	0,329	0,278	0,130
S%	92,84	91,92	87,07	93,17	96,97	90,49	91,28	87,29	87,41	92,21	90,64	85,84
Pa%	35,90	38,52	37,89	36,53	37,59	39,93	36,46	38,57	37,98	37,93	41,35	42,04
Ip	0,59	0,67	0,69	0,61	0,63	0,71	0,60	0,68	0,64	0,63	0,72	0,77
$D_A$	1,72	1,67	1,69	1,72	1,68	1,66	1,72	1,69	1,64	1,64	1,58	1,56
$D_R$	2,69	2,72	2,73	2,71	2,70	2,77	2,72	2,75	2,64	2,63	2,70	2,70
<b>T</b>												
H%	0,74	0,22	0,19	0,26	0,18	0,18	0,24	0,31	0,30	0,39	0,23	0,32
Al%	6,25	5,34	5,95	5,67	6,53	6,27	6,56	6,36	6,97	10,64	6,73	6,73
Af%	8,44	14,58	17,33	9,87	15,63	15,01	13,74	20,48	23,30	18,12	19,31	23,53
Ca	0,0004	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0006	0,0004	0,0004
Cd	0,192	0,220	0,216	0,175	0,274	0,234	0,179	0,292	0,299	0,399	0,254	0,173
S%	55,69	40,96	33,42	69,41	44,72	34,95	44,23	32,92	25,29	44,03	25,94	16,18
Pa%	10,09	8,43	9,57	9,30	10,53	10,82	11,54	12,84	14,77	16,63	11,88	13,33
Ip	0,15	0,25	0,30	0,18	0,28	0,28	0,27	0,47	0,58	0,34	0,39	0,54
$D_A$	1,62	1,58	1,61	1,64	1,61	1,73	1,76	2,01	2,11	1,58	1,76	1,98
$D_R$	1,80	1,73	1,78	1,81	1,80	1,94	1,98	2,32	2,49	1,90	2,00	2,28
<b>E</b>												
H%	1,31	0,67	1,48	0,39	0,44	1,06	0,74	1,23	1,32	0,85	1,50	1,44
Al%	18,12	18,72	17,55	16,00	19,15	20,96	15,92	19,45	19,62	19,34	15,15	21,77
Af%	21,53	22,94	22,26	20,76	23,37	24,81	20,65	22,64	22,89	23,28	22,57	24,59
Ca	0,0041	0,0027	0,0039	0,0021	0,0035	0,0045	0,0037	0,0043	0,0043	0,0026	0,0040	0,0046
Cd	0,265	0,405	0,196	0,244	0,299	0,208	0,193	0,155	0,288	0,248	0,188	0,110
S%	83,30	79,13	82,93	76,09	76,57	79,17	73,70	80,16	79,10	71,64	77,28	79,89
Pa%	32,37	33,64	31,30	28,78	33,78	36,23	27,97	33,46	34,18	37,72	27,40	35,80
Ip	0,57	0,62	0,58	0,52	0,62	0,67	0,50	0,59	0,61	0,59	0,58	0,63
$D_A$	1,79	1,80	1,78	1,80	1,76	1,73	1,76	1,72	1,74	1,69	1,86	1,64
$D_R$	2,64	2,71	2,60	2,53	2,66	2,71	2,43	2,59	2,65	2,51	2,56	2,56

**Tabla 9.3.2.** Evolución del grado de interconexión de los poros y/o de la eficacia de penetración del producto en el caso de los hidrofugantes (Ax) de los ladrillos de Víznar. Blanco = muestras no tratadas; R, P, T, E = muestras tratadas con Rurewall Coat 20, Paraloid B72, Tegosivin HL100, Estel 1100, respectivamente.

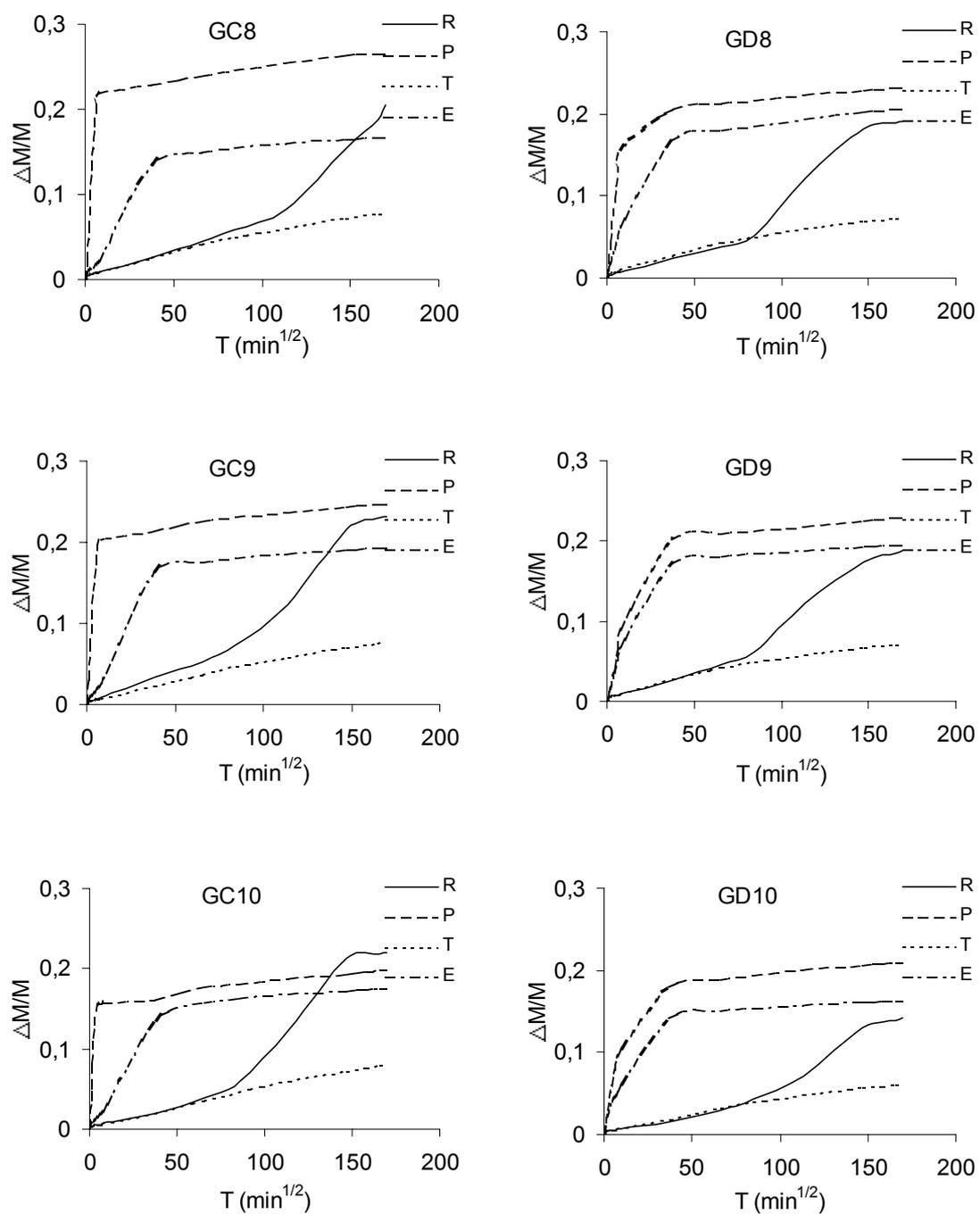
	VC8	VC9	VC10	VD8	VD9	VD10	VS8	VS9	VS10	VH8	VH9	VH10
Blanco	1,93	1,06	0,55	1,73	0,47	1,92	1,90	3,28	4,36	1,69	1,85	2,96
R	7,52	3,19	7,41	8,54	4,28	10,36	9,09	34,38	25,23	4,63	17,68	35,30
P	4,45	6,34	11,34	5,05	4,16	3,19	5,12	8,08	4,29	3,29	2,58	5,55
T	25,95	63,37	65,67	42,55	58,22	58,22	52,26	68,95	70,09	41,28	65,15	71,40
E	15,84	18,40	21,16	22,93	18,06	15,52	22,91	14,09	14,29	16,92	32,88	11,47

Observando las gráficas de Guadix (figs. 9.3.3 y 9.3.4), las muestras preparadas con sal presentan el mejor comportamiento y, conforme aumenta la temperatura de cocción, menores son las cantidades de agua absorbida. Los coeficientes de absorción (Ca, tabla 9.3.3) siguen el mismo orden que se había observado en Víznar. Los valores de absorción libre (Al) son más bajos cuando se ha usado el Tegosivin HL100 y, en orden decreciente, el Estel 1100 y el Rurewall Coat 20, con valores parecidos, y, por último, el Paraloid B72.

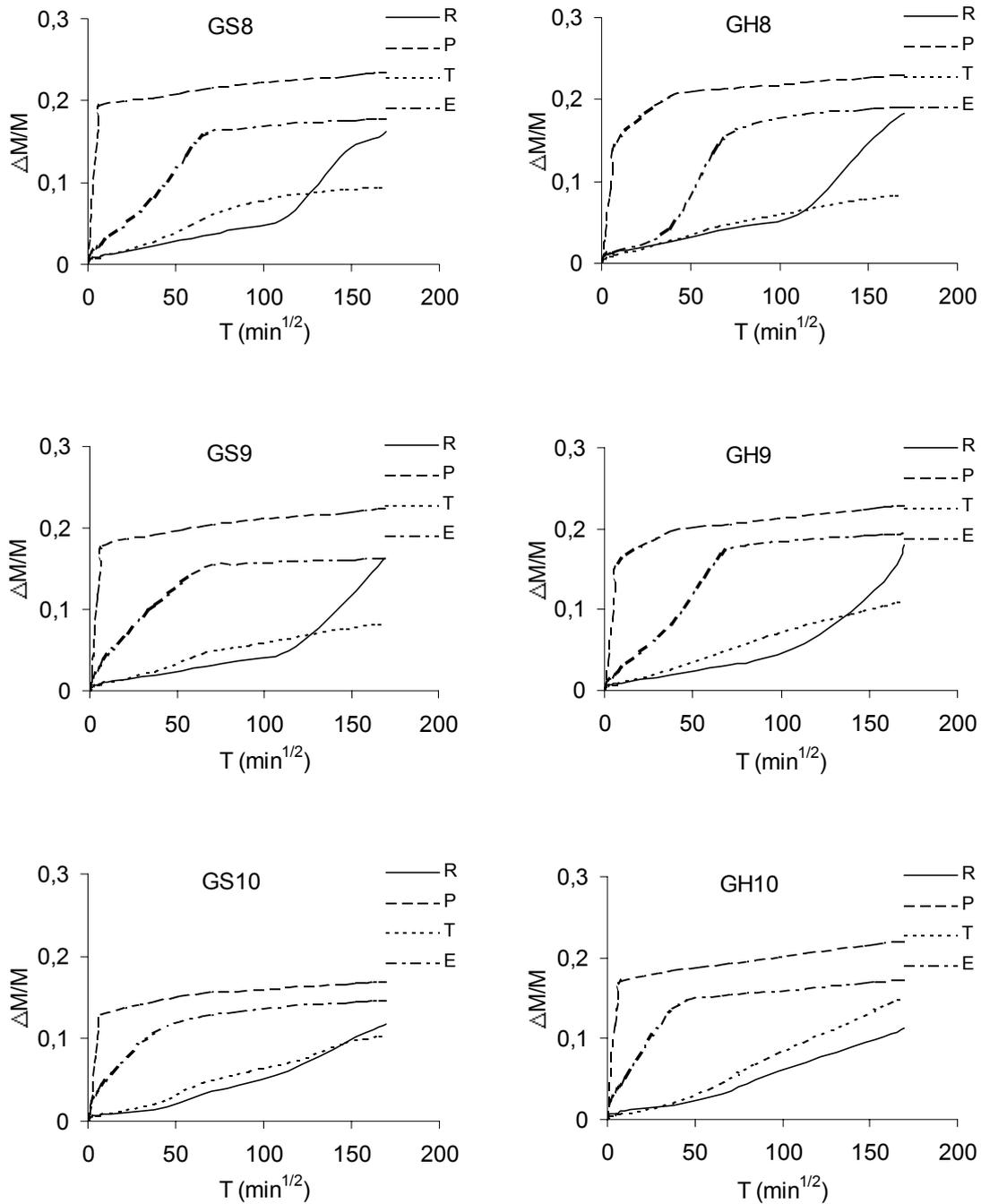
La eficacia de penetración del producto (Ax) es alta cuando las probetas están tratadas con Tegosivin HL100, dado que se llega incluso a tener un 74%, como en el caso de GS10, y nunca se encuentran por debajo del 40%, mientras los valores más bajos se han obtenido con el Paraloid B72 (tabla 9.3.3). Los altos valores del Tegosivin se deben a sus propiedades hidrorrepelentes que impiden la penetración de agua. Sin embargo, si el agua es capaz de penetrar, por ejemplo por ascensión capilar, en el interior de una fábrica de ladrillos tratados con ese producto, luego podría tener gran dificultad en ser eliminada por evaporación, creando serios problemas de deterioro. Por el contrario, los bajos valores del Paraloid denotan su escasa penetrabilidad en las probetas hasta darle valores parecidos a los de las muestras no tratadas. Los valores de las probetas de Guadix tratadas con Paraloid son un poco más bajos que las de sus correspondientes de Víznar, debido seguramente a la presencia de microfisuras en aquel grupo, que favorecen una mayor absorción del producto en su interior.

Generalmente, al aumentar la temperatura disminuye la interconexión de los poros (Ax), lo que se observa en muestras tratadas y no tratadas.

Los valores de saturación (S) son más altos usando el Paraloid B72 y se parecen a los de las muestras no tratadas. Todos los demás grupos tienen valores más bajos. Continuando la comparación con las muestras no tratadas, son similares los valores de densidad aparente ( $D_A$ ) y real ( $D_R$ ), mientras los valores de porosidad ( $P_a$ ) son notablemente más bajos que en las muestras no tratadas.



**Figura 9.3.3.** Absorción libre de los ladrillos de Guadix con calcita (GC) y dolomita (GD) versus la raíz cuadrada del tiempo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.



**Figura 9.3.4.** Absorción libre de los ladrillos de Guadix con sal (GS) y ceniza volante (GH) versus la raíz cuadrada del tiempo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.

**Tabla 9.3.3.** *Parámetros hídricos de los ladrillos de Guadix tratados con Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T) y Estel 1100 (E). H = contenido de humedad relativa (%); Al = absorción libre (%); Af = absorción forzada (%); Ca = coeficiente de absorción; Cd = índice de desorción; S = saturación (%); Pa = porosidad abierta (%); Ip = índice de porosidad; D<sub>A</sub> = densidad aparente (g cm<sup>-3</sup>); D<sub>R</sub> = densidad real (g cm<sup>-3</sup>).*

	GC8	GC9	GC10	GD8	GD9	GD10	GS8	GS9	GS10	GH8	GH9	GH10
<b>R</b>												
H%	0,67	0,50	0,33	0,57	0,59	0,84	0,81	0,69	0,56	0,89	0,82	0,66
Al%	20,51	23,17	22,03	19,05	18,79	14,21	16,22	16,25	11,85	18,32	18,04	11,30
Af%	22,9	24,52	23,56	20,49	20,89	17,52	18,32	19,06	16,47	22,57	21,73	16,27
Ca	0,0011	0,0014	0,0013	0,0011	0,0011	0,0008	0,0009	0,0008	0,0006	0,0009	0,0009	0,0006
Cd	0,078	0,111	0,117	0,129	0,132	0,210	0,120	0,116	0,108	0,091	0,083	0,056
S%	18,20	22,04	16,90	19,01	21,79	16,92	19,79	15,76	20,50	17,78	14,21	20,14
Pa%	34,92	38,00	36,77	32,86	32,66	26,73	29,33	29,11	23,42	31,76	31,41	22,22
Ip	0,60	0,65	0,62	0,53	0,54	0,45	0,47	0,48	0,43	0,57	0,55	0,41
D <sub>A</sub>	1,64	1,60	1,63	1,68	1,68	1,77	1,74	1,71	1,82	1,62	1,64	1,79
D <sub>R</sub>	2,62	2,65	2,64	2,57	2,58	2,57	2,56	2,53	2,59	2,54	2,54	2,53
<b>P</b>												
H%	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,11	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,00
Al%	26,58	24,82	19,83	23,32	22,89	21,01	23,51	22,45	17,01	23,03	23,02	22,05
Af%	26,95	25,41	21,60	23,61	23,22	22,20	23,62	23,06	18,18	23,03	23,26	22,94
Ca	0,0309	0,0282	0,0258	0,0207	0,0051	0,0043	0,0258	0,0241	0,0187	0,0047	0,0212	0,0230
Cd	0,093	0,193	0,191	0,226	0,227	0,265	0,199	0,220	0,250	0,206	0,173	0,111
S%	89,97	88,98	81,88	91,46	90,94	85,78	91,08	88,59	85,89	92,09	89,16	84,90
Pa%	41,05	39,27	33,64	38,28	38,03	35,87	38,34	37,23	30,77	38,42	38,14	36,76
Ip	0,71	0,65	0,55	0,63	0,62	0,59	0,62	0,61	0,48	0,62	0,62	0,60
D <sub>A</sub>	1,54	1,57	1,65	1,64	1,65	1,67	1,63	1,64	1,77	1,67	1,65	1,64
D <sub>R</sub>	2,62	2,61	2,56	2,67	2,68	2,66	2,64	2,64	2,61	2,71	2,68	2,64
<b>T</b>												
H%	0,21	0,17	0,54	0,17	0,19	0,18	0,39	0,25	0,17	0,30	0,22	0,15
Al%	7,67	7,63	8,03	7,24	7,14	6,09	9,43	8,23	10,44	8,34	10,89	14,76
Af%	14,60	21,04	23,21	12,86	15,65	17,88	15,93	17,01	18,16	15,11	19,36	20,92
Ca	0,0004	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0009
Cd	0,109	0,219	0,286	0,207	0,180	0,295	0,233	0,225	0,274	0,137	0,145	0,123
S%	35,45	19,90	16,17	50,76	42,82	25,58	36,37	28,54	26,23	32,30	25,13	22,43
Pa%	13,21	15,46	16,77	11,88	12,20	12,66	16,18	16,65	21,26	15,20	20,54	27,28
Ip	0,29	0,50	0,58	0,24	0,30	0,42	0,33	0,41	0,47	0,32	0,46	0,53
D <sub>A</sub>	1,54	1,59	1,58	1,50	1,49	1,66	1,54	1,72	1,76	1,62	1,63	1,66
D <sub>R</sub>	1,98	2,40	2,51	1,86	1,95	2,38	2,05	2,43	2,59	2,15	2,37	2,55
<b>E</b>												
H%	1,11	0,88	1,00	0,32	0,73	1,08	1,09	0,99	0,88	1,17	1,04	0,94
Al%	16,80	19,33	17,52	20,55	19,60	16,33	17,85	16,37	14,72	19,19	19,51	17,28
Af%	21,41	21,73	20,18	22,55	21,59	17,20	18,82	17,95	15,83	20,28	21,17	18,55
Ca	0,0035	0,0043	0,0035	0,0042	0,0043	0,0034	0,0022	0,0022	0,0025	0,0019	0,0024	0,0033
Cd	0,132	0,137	0,147	0,187	0,208	0,170	0,152	0,148	0,133	0,106	0,093	0,058
S%	72,44	82,67	79,38	81,59	85,46	87,85	84,23	85,39	80,88	72,35	80,55	82,66
Pa%	29,63	33,15	31,30	35,38	34,16	30,03	31,75	29,88	27,71	15,20	33,29	30,72
Ip	0,54	0,56	0,53	0,60	0,57	0,45	0,49	0,47	0,41	0,32	0,54	0,48
D <sub>A</sub>	1,63	1,65	1,71	1,66	1,68	1,81	1,75	1,77	1,85	1,62	1,66	1,74
D <sub>R</sub>	2,51	2,57	2,60	2,66	2,65	2,63	2,61	2,60	2,61	2,15	2,56	2,57

**Tabla 9.3.4.** Evolución del grado de interconexión de los poros y/o de la eficacia de penetración del producto en el caso de los hidrofugantes (Ax) de los ladrillos de Guadix. Blanco = muestras no tratadas; R, P, T, E = muestras tratadas con Rurewall Coat 20, Paraloid B72, Tegosivin HL100, Estel 1100, respectivamente.

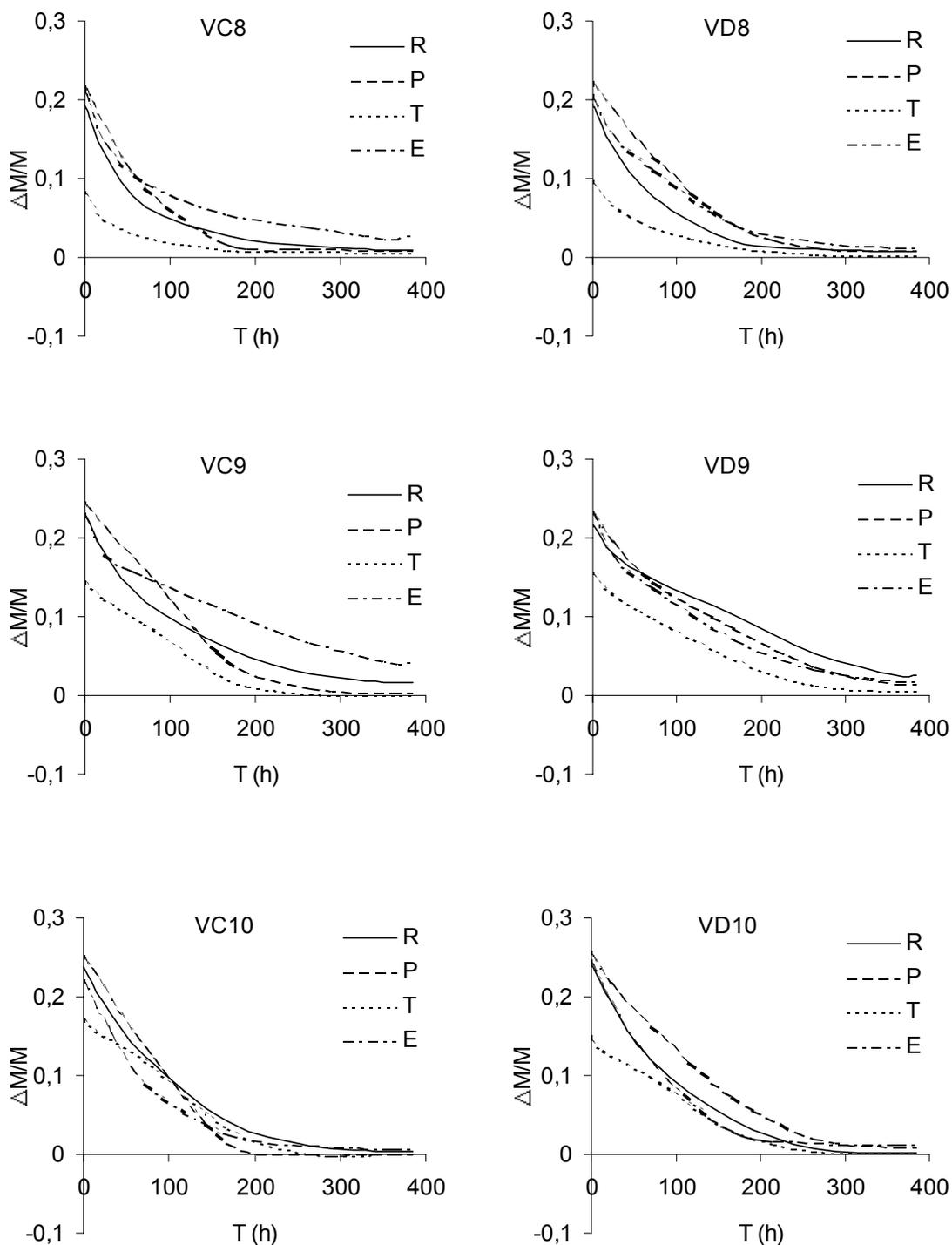
	GC8	GC9	GC10	GD8	GD9	GD10	GS8	GS9	GS10	GH8	GH9	GH10
Blanco	3,79	5,04	8,68	3,03	5,39	8,65	3,46	4,63	10,01	4,93	5,31	6,96
R	10,44	5,51	6,49	7,03	10,05	18,89	11,46	14,74	28,05	18,83	16,98	30,55
P	1,37	2,32	8,19	1,23	1,42	5,36	0,47	2,65	6,44	0,00	1,03	3,88
T	47,47	63,74	65,40	43,70	54,38	65,94	40,80	51,62	73,95	44,80	43,75	41,73
E	21,53	12,42	13,18	8,87	9,22	5,06	5,15	8,80	7,01	5,37	7,84	6,85

En cuanto a los ensayos de desorción (figs. 9.3.5, 9.3.6, 9.3.7 y 9.3.8), destacan las muestras tratadas con Tegosivin HL100, dado que son las más lentas en absorber agua, pero son también las más lentas en perderla. Esto es un hecho negativo, ya que la retención de agua en el seno de los ladrillos, es causa de futuro deterioro (Kowalsky, 1975). Tal evolución está confirmada por el índice de desorción (Cd) que es más alto en el caso de ese producto para ambos grupos, Víznar y Guadix (tablas 9.3.1 y 9.3.3).

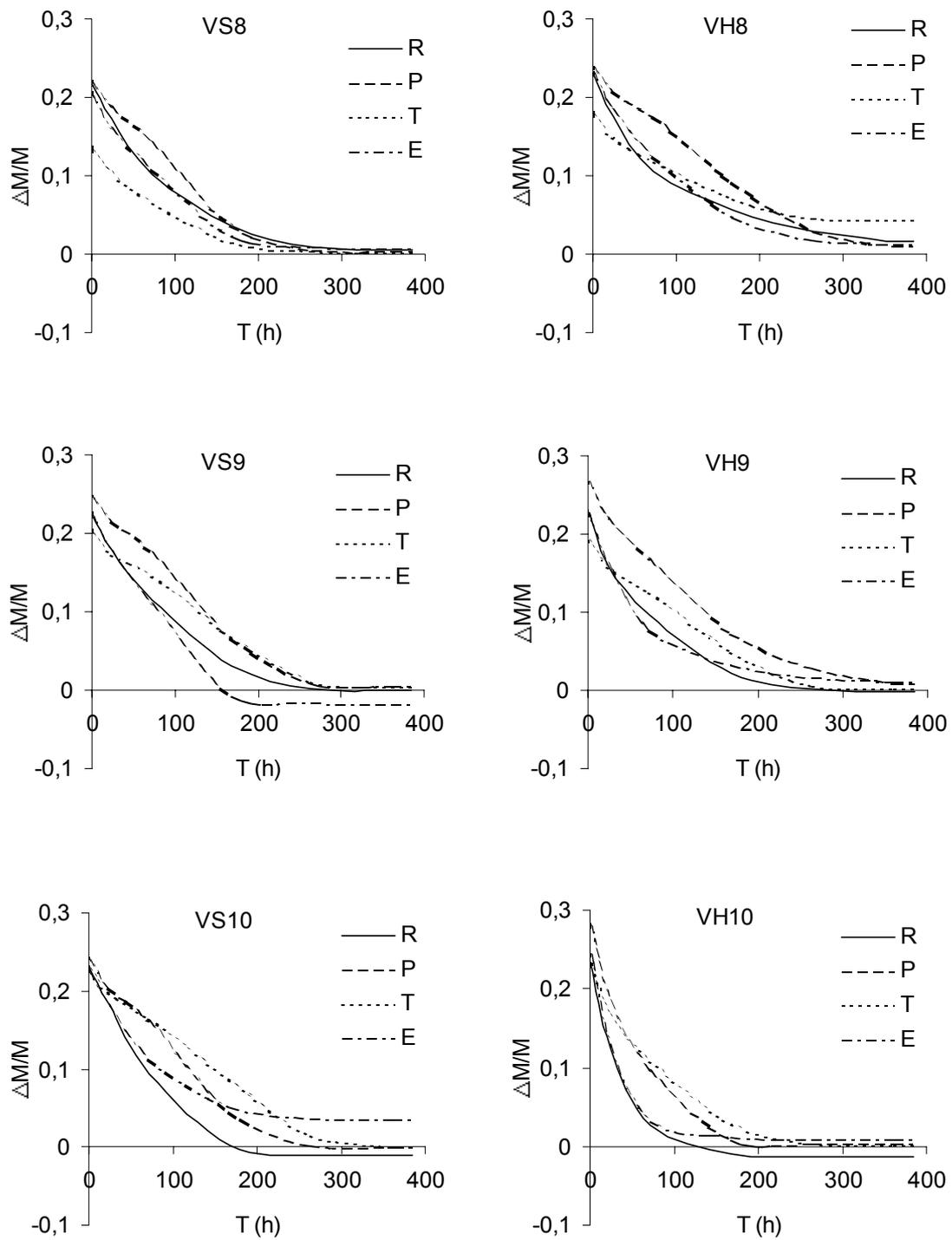
Los índices Cd de los otros productos se parecen, aunque el Rurewall Coat 20 está caracterizado, casi siempre, por los valores más bajos. En Guadix se observa la agrupación de los productos según dos evoluciones diferentes: los ladrillos tratados con Rurewall Coat 20 y Estel 1100 son más rápidos en perder el agua mientras los tratados con Tegosivin HL100 y Paraloid B72 son más lentos.

En resumen, frente a los ensayos hídricos, el producto que mejores resultados proporciona es el Tegosivin HL100, en cuanto que reduce drásticamente el contenido en agua que pueden absorber los ladrillos, aunque por otro lado son muy lentos en secarse. No aporta los mismos resultados el Estel 1100, a pesar de ser un producto parcialmente hidrorrepelente. Mejores éxitos se han logrado con el Rurewall Coat 20, especialmente en la primera parte del ensayo, dado que sufre una pérdida parcial de sus cualidades cuando el contacto con el agua es continuo y duradero. Finalmente, sorprende negativamente el Paraloid B72 en cuanto ha cambiado muy poco o casi nada las características hídricas del material dejando los valores de porosidad inalterados.

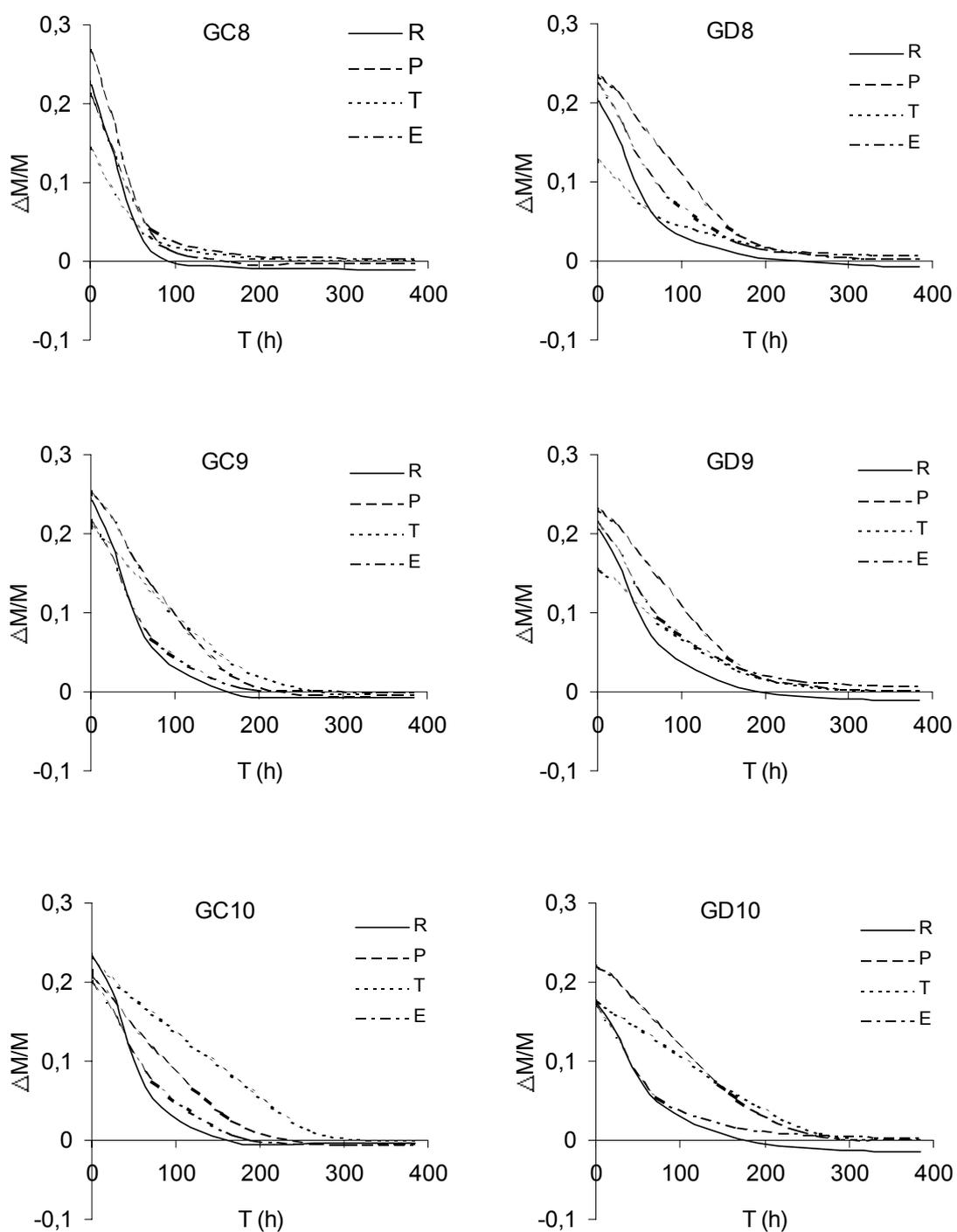
Los análisis de las muestras no tratadas (blanco), representadas en las tablas 9.3.2 y 9.3.4, revelan una mayor interconexión de los poros para las muestras de Víznar, que refleja la diferente composición de los dos materiales de partida. En efecto, a pesar de que ambos grupos tengan el mismo tipo de aditivos y en la misma cantidad, en los ladrillos de Víznar se desarrolla una mayor cantidad de fisuras con respecto a los de Guadix. Esta sustancial diferencia, en principio, debería favorecer una penetración de los productos en Víznar mayor que en Guadix.



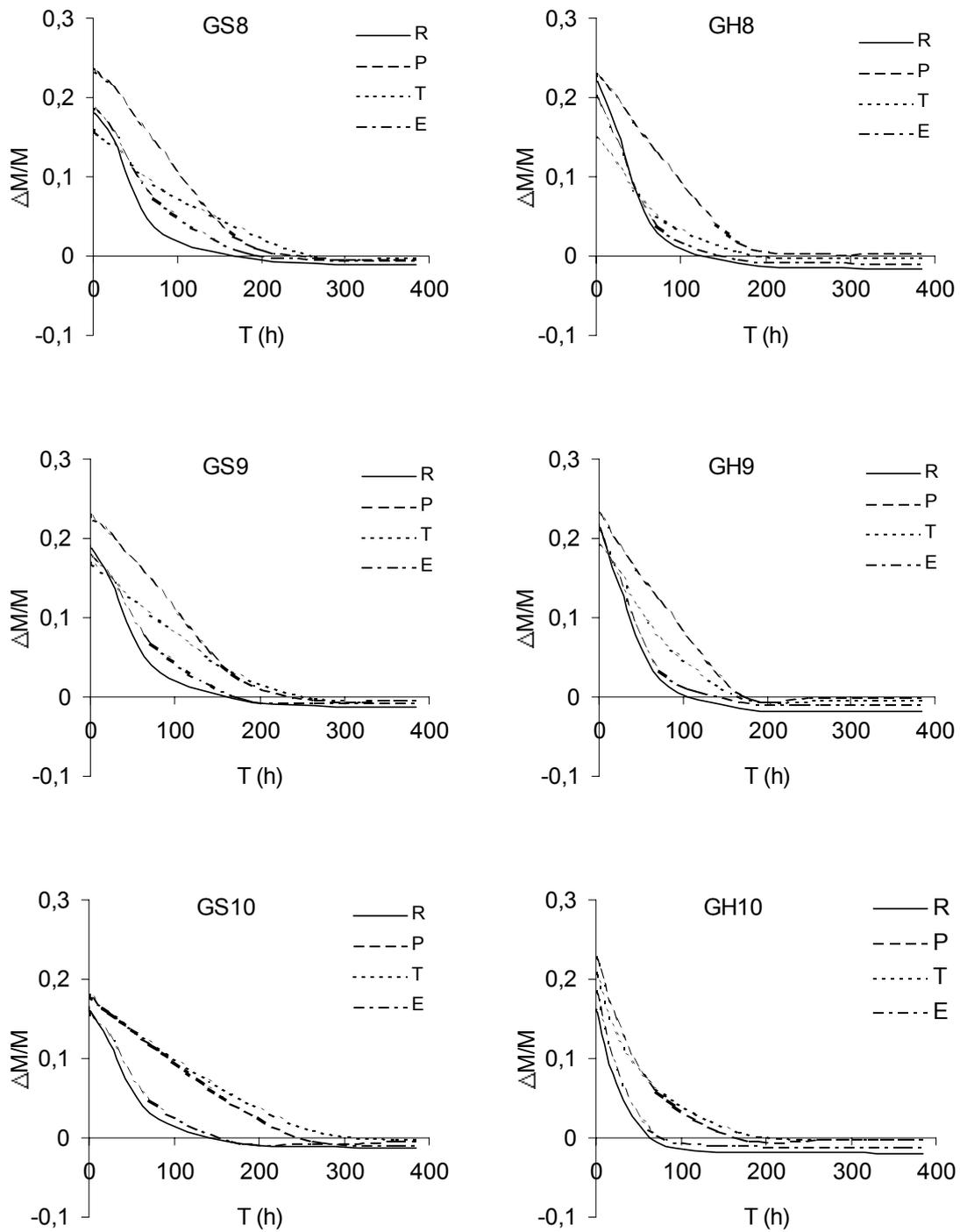
**Figura 9.3.5.** Desorción de los ladrillos de Vizar con calcita (VC) y dolomita (VD) versus el tiempo (en h). R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.



**Figura 9.3.6.** Desorción de los ladrillos de Víznar con sal (VS) y ceniza volante (VH) versus el tiempo (en h). R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.



**Figura 9.3.7.** Desorción de los ladrillos de Guadix con calcita (GC) y dolomita (GD) versus el tiempo (en h). R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.



**Figura 9.3.8.** Desorción de los ladrillos de Guadix con sal (GS) y ceniza volante (GH) versus el tiempo (en h). R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100.

#### 9.4. Ensayos de alteración

Después de los 10 ciclos de ensayo de cristalización de sales, en ambos grupos (Viznar y Guadix) las muestras que tienen como aditivo calcita o dolomita son las que sufren las mayores variaciones en peso. En función del tipo de producto empleado, el Tegosivin HL100 es el que mejores resultados proporciona, ya que las muestras a las que se ha aplicado este producto no han presentado pérdida de material.

En Viznar (figs. 9.4.1, 9.4.2 y 9.4.3) el Paraloid B72 tiene junto al Rurewall Coat 20, las variaciones de peso más fuertes, lo que se traduce al final del ensayo en unos resultados peores. Además, casi todas las muestras tratadas con el Rurewall



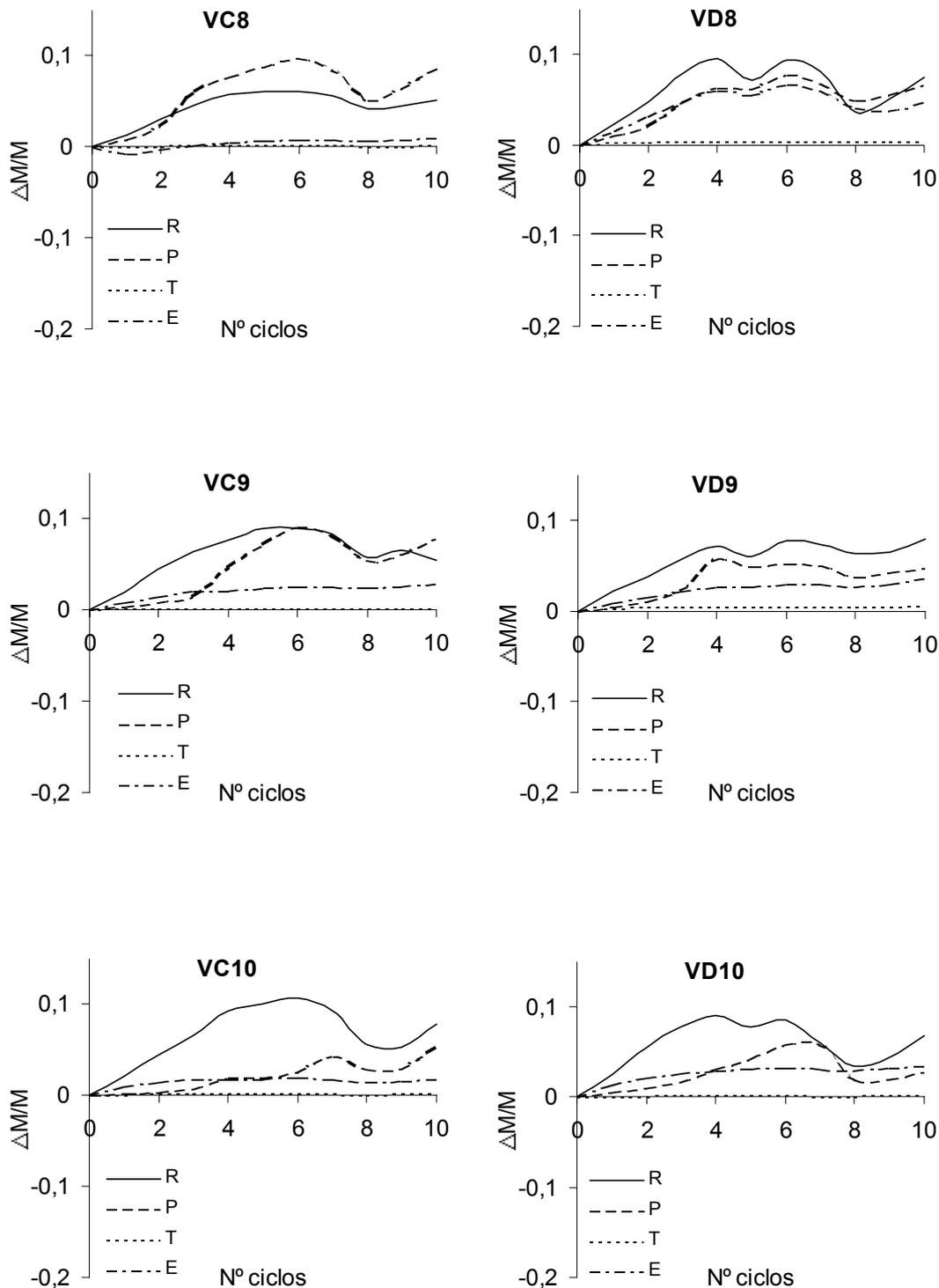
**Figura 9.4.1.** Aspecto final de las muestras de Viznar después de ser sometidas a los ensayos de cristalización de sales.

están caracterizadas por el mayor contenido de sales en su interior, aunque es con el Paraloid con el que se alcanzan las pérdidas más elevadas de material (VS10 y VH10). El Tegosivin HL100 resulta ser el mejor producto en cuanto impide la penetración de la solución salina en el interior de los ladrillos y el Estel 1100, aunque no está a la altura del Tegosivin, consigue proporcionar resultados satisfactorios cuando se aplica a las muestras. En efecto, si se excluye el ladrillo VD8, las demás probetas presentan, a lo largo de los 10 ciclos, una evolución rectilínea o casi rectilínea en los diagramas de variación de peso y una pendiente muy baja, lo que indica la escasa penetración de las sales en el

interior. Se debe recordar que el Estel 1100 es un producto parcialmente hidrofugante, y esa característica sin duda influye en el desarrollo del ensayo.

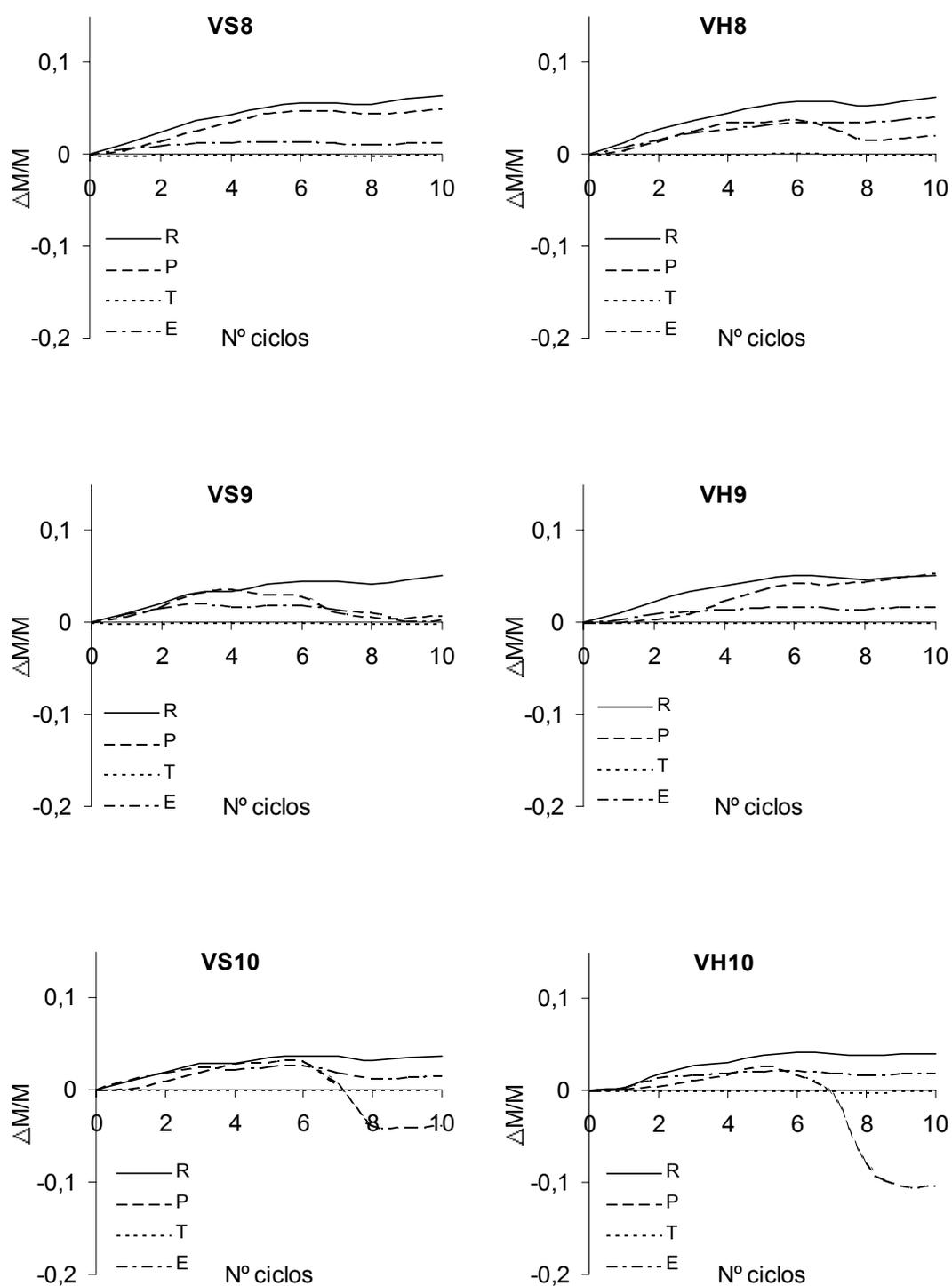
En Guadix (figs. 9.4.4 y 9.4.5) el comportamiento general de los productos no cambia con respecto a Viznar. Las muestras tratadas con Paraloid B72 sufren las pérdidas más altas de material. GC8, GC9, GS8 y GS9 representan los casos más evidentes de esa pérdida. Otro producto que está caracterizado por oscilaciones bastante amplias es el Rurewall Coat 20, especialmente en los casos de GC9, GC10, GD8 y GD9, aunque, al finalizar el ensayo, las mayores pérdidas se verifican en GS8, GS9, GH8 y GH9. Las variaciones de peso empiezan, lo mismo que en el caso del Paraloid B72, durante los

primeros ciclos del ensayo. El Estel 1100 sufre mucho menos que estos dos productos el ataque de las sales, pero no consigue alcanzar el mismo nivel de eficacia que el Tegosivin HL100. En algunos casos (GC10, GD8, GD9 y, parcialmente, GC9 y GD10) las



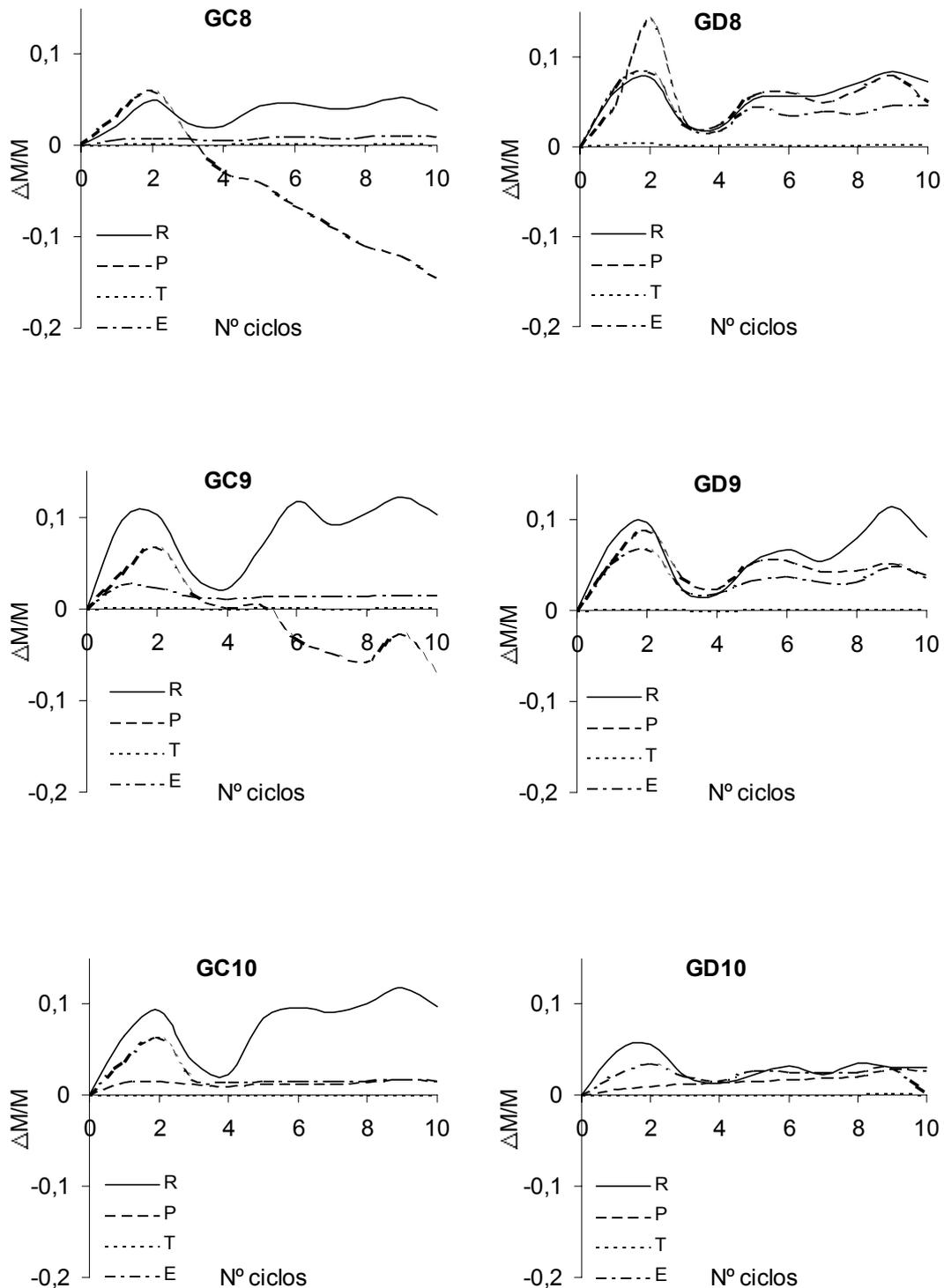
**Figura 9.4.2.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Viznar con calcita (VC) y dolomita (VD) sometidos a ensayos de cristalización de sales. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

variaciones de peso se observan sólo al primer o segundo ciclo estabilizándose después.



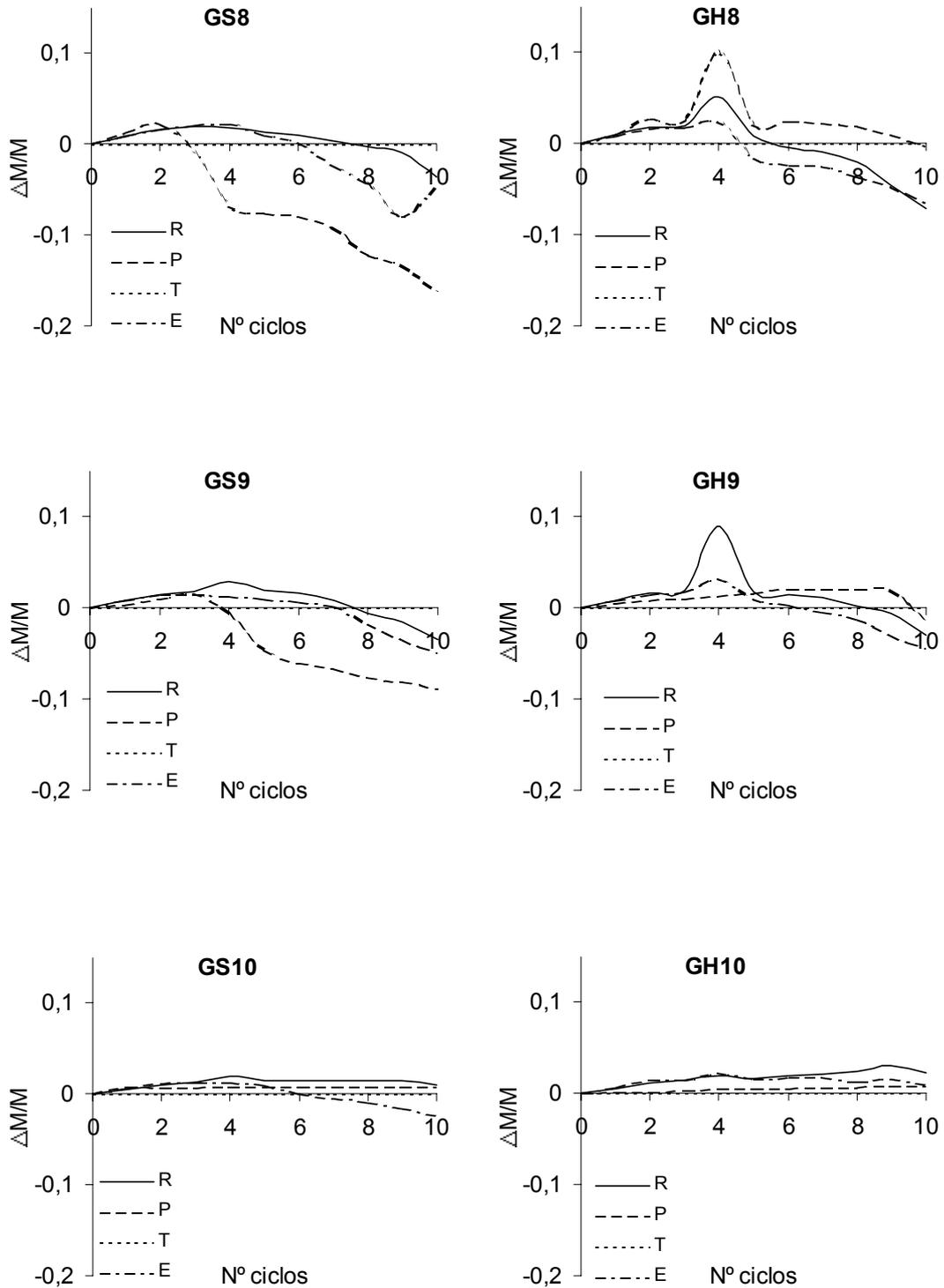
**Figura 9.4.3.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Viznar con sal (VS) y ceniza volante (VH) sometidos a ensayos de cristalización de sales. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

En otros casos como en GS8, GH8 y GH9 las oscilaciones se verifican más tarde, pero los daños son más acusados. La morfología irregular con saltos y bajadas bruscas en la variación de peso se debe a la cristalización de sales en el interior de las muestras, al consecuente desarrollo de fracturas y a sucesivas entradas de sales.



**Figura 9.4.4.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Guadix con calcita (GC) y dolomita (GD) sometidos a ensayos de cristalización de sales. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

Finalmente, es evidente que conforme aumenta la temperatura de cocción, mejores son las respuestas de las probetas frente a la alteración por sales con cualquier tipo de aditivo.



**Figura 9.4.5.** Evolución de la variación de peso de los ladrillos de Guadix con sal (GS) y ceniza volante (GH) sometidos a ensayos de cristalización de sales. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

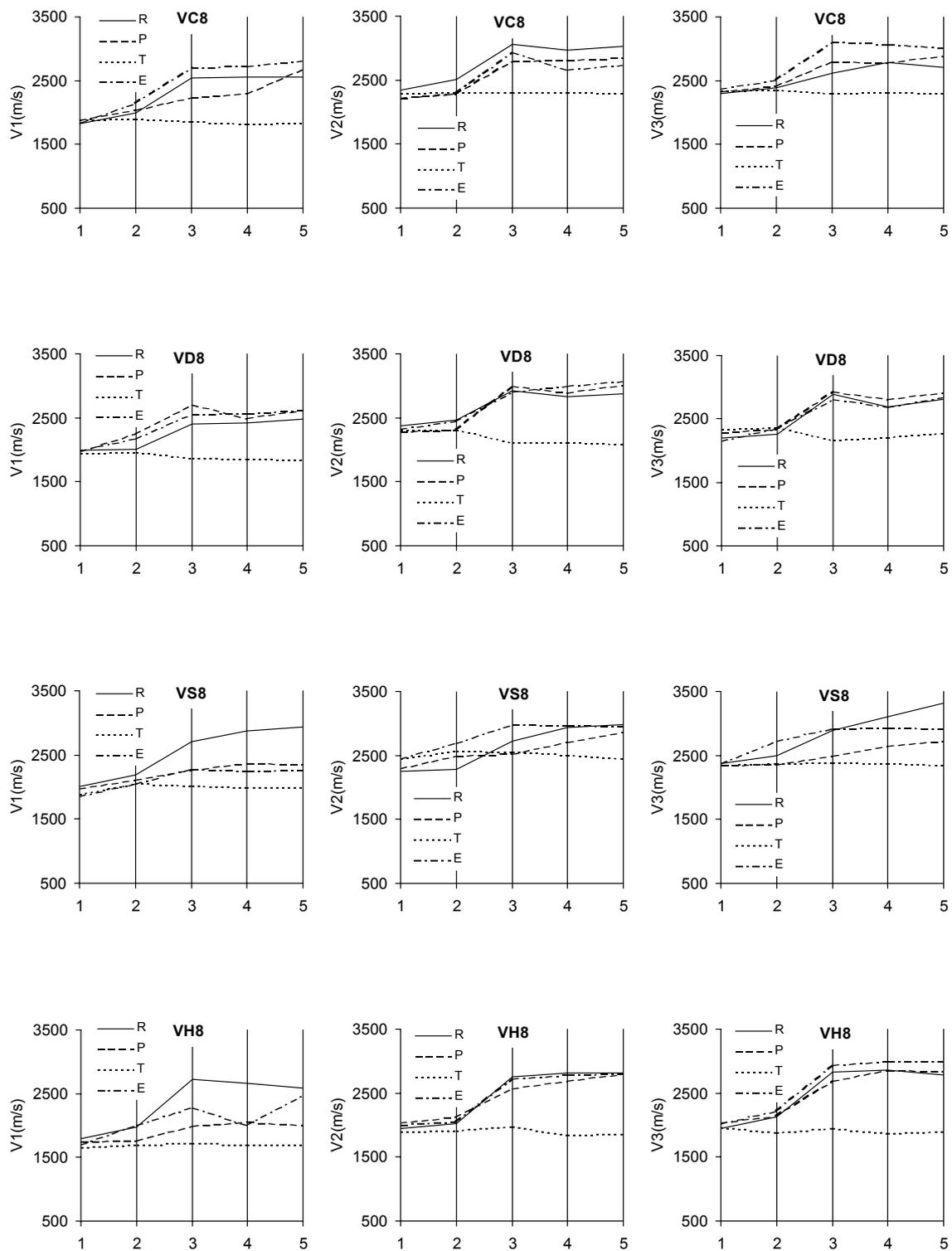
En Víznar no es tan evidente como en Guadix una mejora de la resistencia de las probetas con el aumento de la temperatura de cocción, aunque está claro que la aplicación de los productos consolidantes y/o hidrofugantes reduce la penetración de sales en el interior de las probetas cuando se comparan con las muestras no tratadas (fig. 8.3.1). Por el contrario, en Guadix las oscilaciones de los ladrillos no tratados son más acentuadas, aunque es evidente que las muestras no tratadas (fig. 8.3.2) pierden a lo largo del ensayo mayor cantidad de material, especialmente aquellas para las que las temperaturas de cocción fueron de 800 y 900 °C.

## 9.5. Ultrasonidos

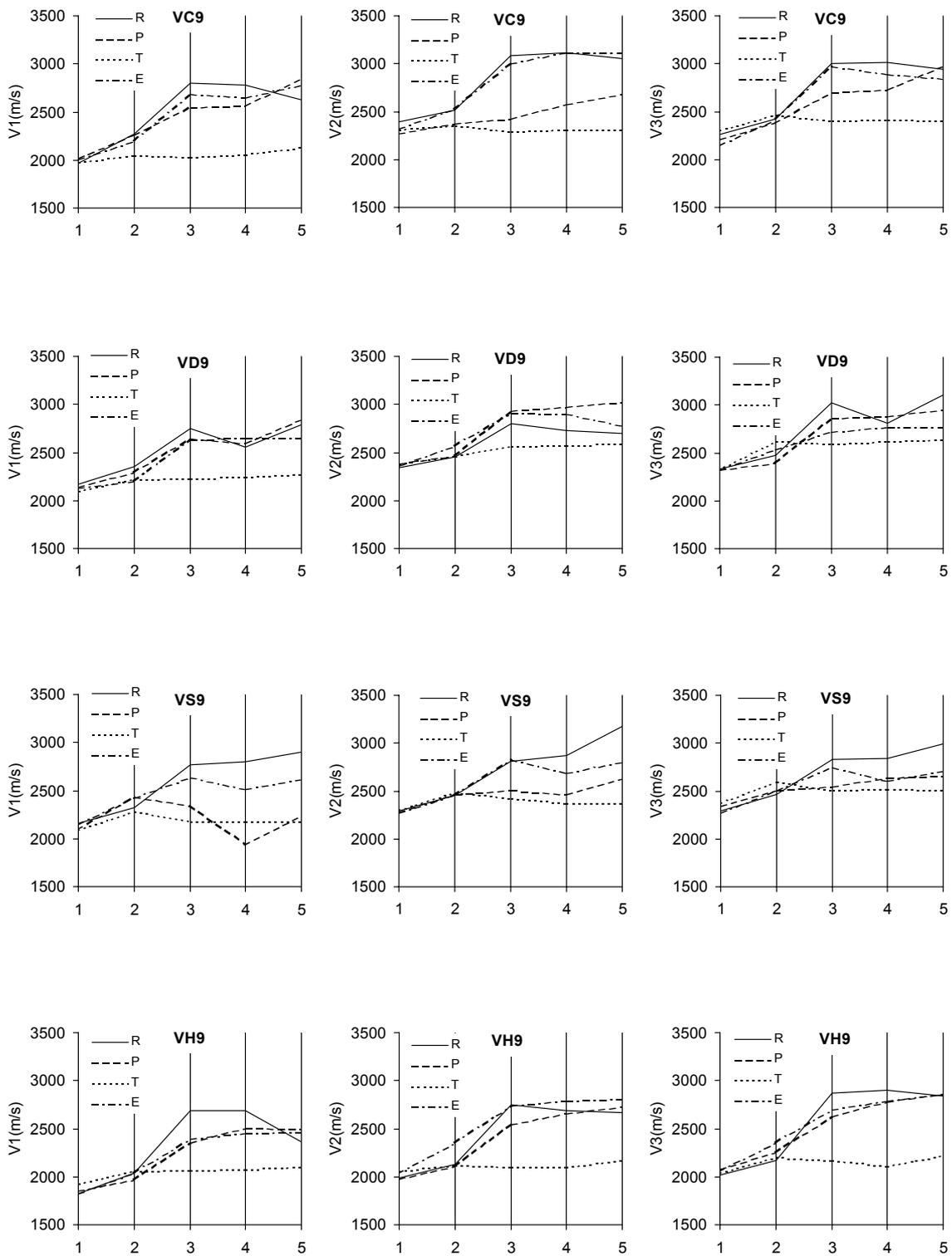
Para evaluar de manera indirecta el grado de deterioro que alcanzan los ladrillos, se midió la velocidad de propagación de ultrasonidos ( $V_p$ ) durante diferentes etapas del ensayo de cristalización de sales. La primera medida se efectuó antes de empezar el ensayo de envejecimiento acelerado y antes de tratar las muestras con productos consolidantes y/o hidrofugantes. En los diagramas, esta medida corresponde al punto 1 del eje de las abscisas. Sucesivamente, se midió la velocidad de ultrasonidos después de aplicar los tratamientos. Así, el punto 2 de cada diagrama indica la medida sobre muestras tratadas y todavía inalteradas. Finalmente, se efectuaron tres medidas a intervalos de tiempo regulares, al tercer ciclo, al sexto y al finalizar el ensayo (décimo ciclo) que en los diagramas se ven representados por los puntos 3, 4 y 5, respectivamente. La aplicación de los productos causa, en la mayoría de los casos, una disminución de la anisotropía total ( $\Delta M$ ), pero el ensayo de cristalización de sales comporta una sensible variación de este parámetro prácticamente en todos los ladrillos.

En Viznar (figs. 9.5.1, 9.5.2 y 9.5.3) las muestras tratadas con Tegosivin HL100 (T) no sufren grandes cambios en la variación de la velocidad de propagación de ultrasonidos. Asimismo, el Paraloid B72 (P) penetra poco en el interior de los ladrillos, especialmente a los 800 °C. Sin embargo, cuando las muestras están cocidas a temperaturas más altas y aumenta el radio de los poros (figs. de 8.2.2.1 a 8.2.2.4), es más fácil su absorción por parte de los ladrillos. Con Estel 1100 (E) y Rurewall Coat 20 (R) se aprecian, aunque no en todos los casos, los incrementos más altos de velocidad y la inclinación de las pendientes aumenta pasando de 800 a 1000 °C.

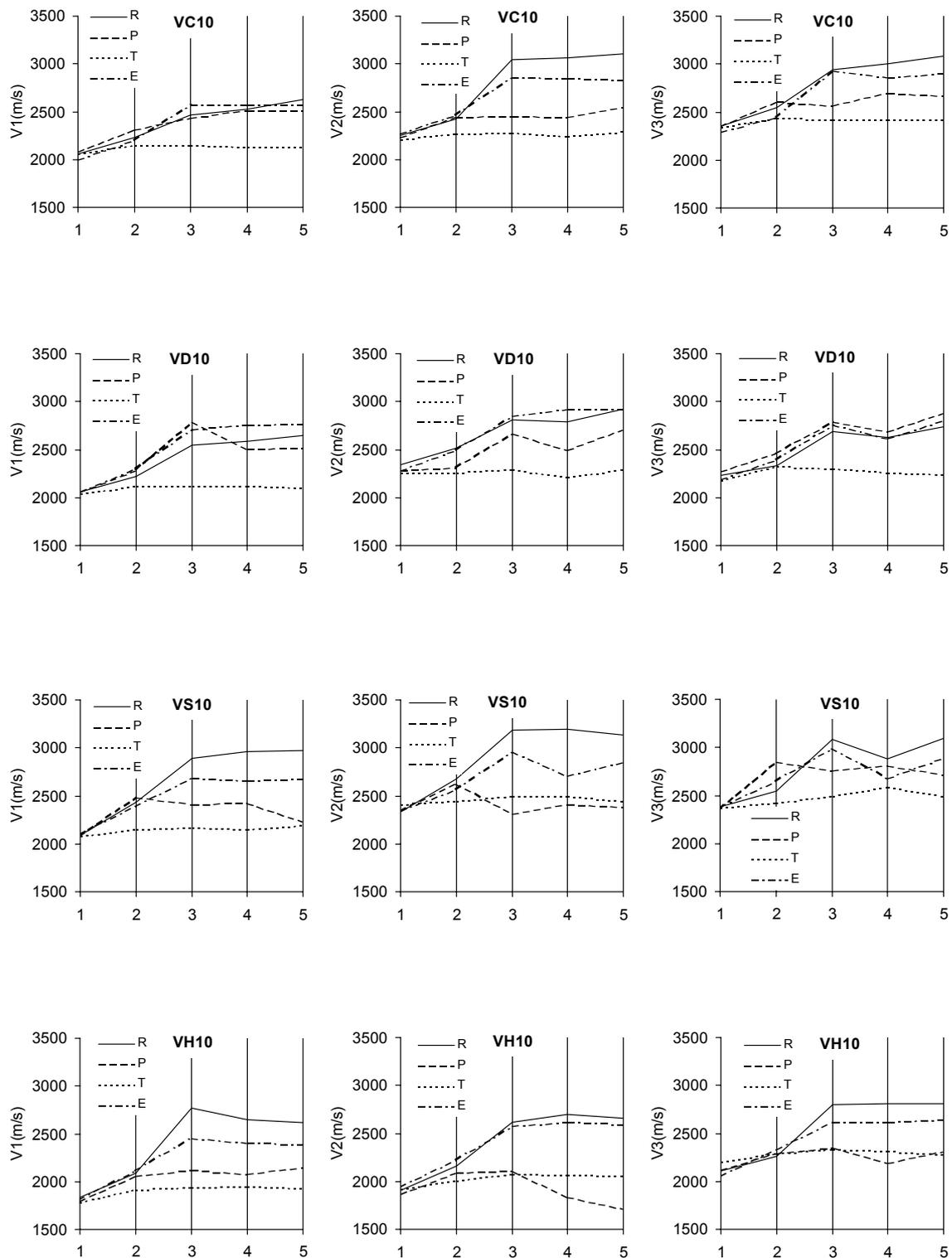
Después de tres ciclos de ensayo de alteración (punto 3) se observa en todos los casos, excepto cuando los ladrillos están tratados con Tegosivin, un fuerte aumento de la velocidad de ultrasonidos debido a la introducción de sales en los poros de las muestras. Las propiedades hidrófobas del Tegosivin impiden la absorción de la solución salina por parte de los ladrillos, como se había demostrado con los ensayos hídricos (figs. 9.3.1 y 9.3.2) y los valores de velocidad se mantienen constantes. El comportamiento de las probetas tratadas con Rurewall, Paraloid y Estel es similar en los casos de VC8, VD8, VD9 y VD10, aunque parezca que las que fueron preparadas con Rurewall sufren una mayor penetración de sales. Como ejemplo, considerando la  $V_{p1}$ , se pueden destacar los ladrillos VS y VH. Hay también casos en que el fuerte incremento de velocidad corresponde a muestras tratadas con Estel (VC8, en fig. 9.5.1). Al contrario, las tratadas con Paraloid muestran un lento incremento de  $V_{p1}$  en los casos de VS8, VC9, VS9, VC10 y VH10, o bien una reducción de la velocidad, como en VS9, VC10 y VS10 incluso a partir de los primeros ciclos, lo que es una señal del inicio de la fisuración de las piezas.



**Figura 9.5.1.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) cocidos a 800 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.



**Figura 9.5.2.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) cocidos a 900 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.



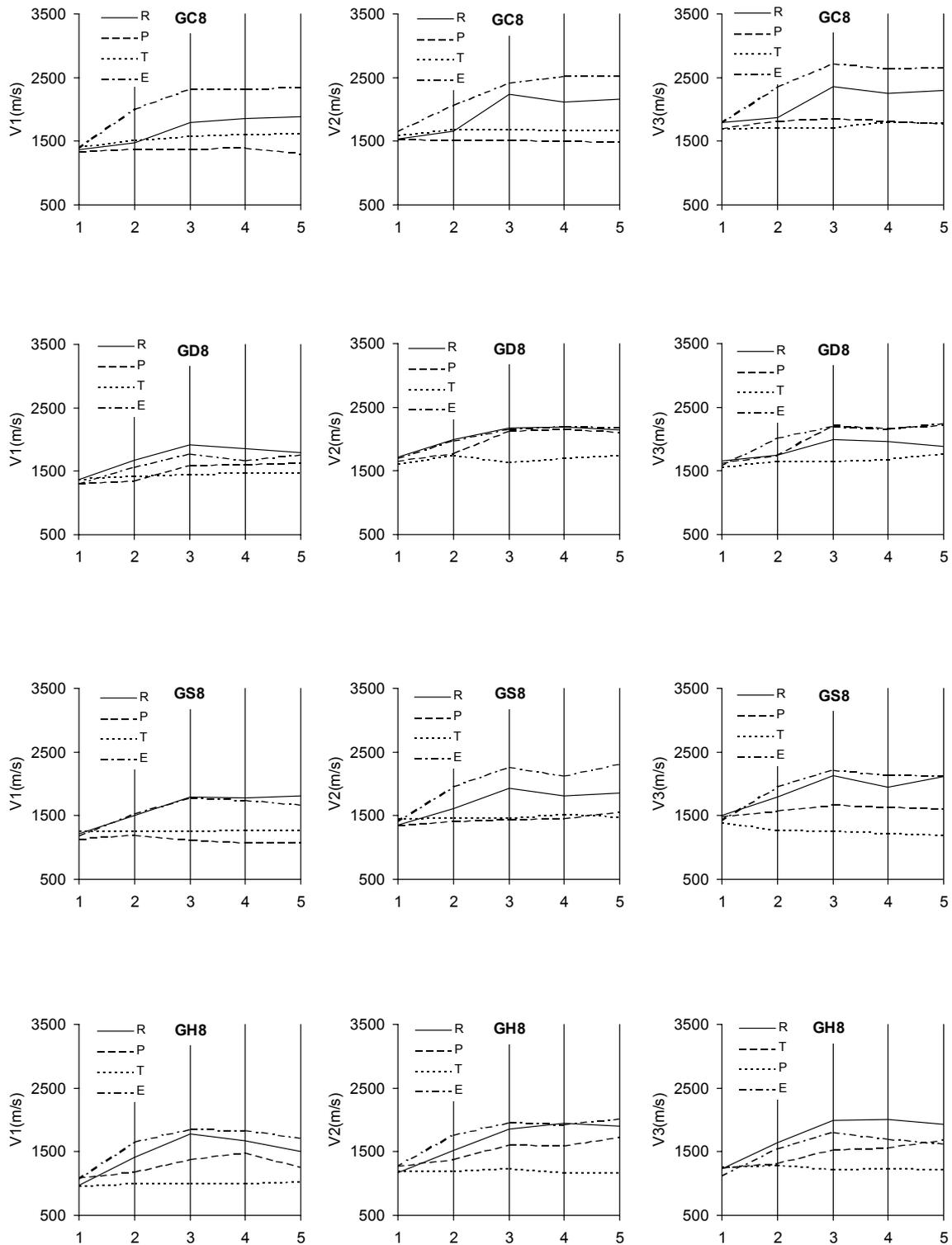
**Figura 9.5.3.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) cocidos a 1000 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

Este mismo fenómeno se verifica también cuando los productos empleados son Rurewall o Estel, pero a un número mayor de ciclos. En efecto, en el punto 4 (que corresponde al sexto ciclo) la mayoría de los ladrillos sufren una disminución de la velocidad de ultrasonidos que se explica de manera igual a la del Paraloid.

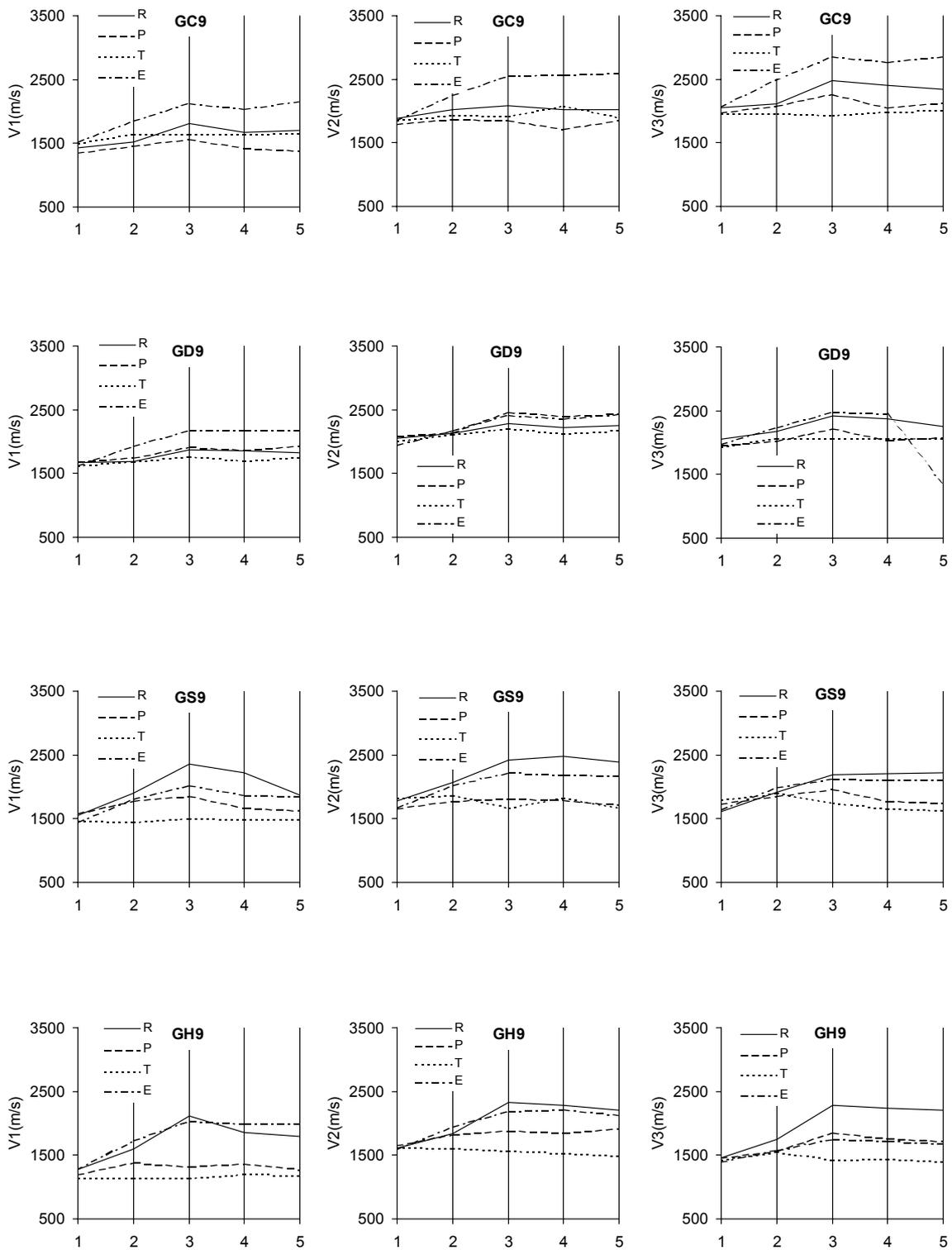
Finalmente, la última medida evidencia un nuevo incremento de la velocidad de ultrasonidos dado que, una vez que la capa superficial del tratamiento ha sido destruida, las sales pueden penetrar en el interior del sistema poroso con más facilidad, rellenándolo. Sólo las muestras tratadas con Tegosivin no muestran variaciones de velocidad a lo largo de estos ciclos, mientras que los preparados con Paraloid, o bien siguen acentuando su fisuración como en los casos de VH8 y VH9 (reducción de  $V_p$ ) o bien están caracterizados por otro estadio de relleno de poros (aumento de  $V_p$ , punto 4) y fisuración (reducción de  $V_p$ , punto 5) como en VC10 y VS10.

En Guadix (figs. 9.5.4, 9.5.5 y 9.5.6) es fácil notar un incremento en la velocidad de ultrasonidos, en unos casos menos que en otros, al pasar del punto 1 al punto 2. Esto se explica porque la absorción de productos consolidantes y/o hidrofugantes y la consecuente polimerización hace a las probetas más compactas. Las probetas tratadas con Tegosivin HL100 (T) son las que menos incrementan su velocidad con respecto a las no tratadas. En efecto, este producto cumple con la única función de hidrofugación y no está formulado para mejorar la resistencia mecánica de las muestras. Por tanto, aunque penetra en el interior de los poros, no modifica las características mecánicas de los ladrillos. Otro producto que aumenta sólo ligeramente la velocidad de ultrasonidos es el Paraloid B72 (P), lo que indica que su dilución en disolvente al 5% no ha sido suficiente para favorecer la penetración hacia el interior de las probetas. La aplicación de Rurewall Coat 20 (R) y el Estel 1100 (E) causan un aumento de la velocidad de ultrasonidos en los ladrillos (punto 2) indicando, por tanto, que son los que absorben y polimerizan mayores cantidades de producto. Este hecho es visible de igual manera a 800, 900 y 1000 °C.

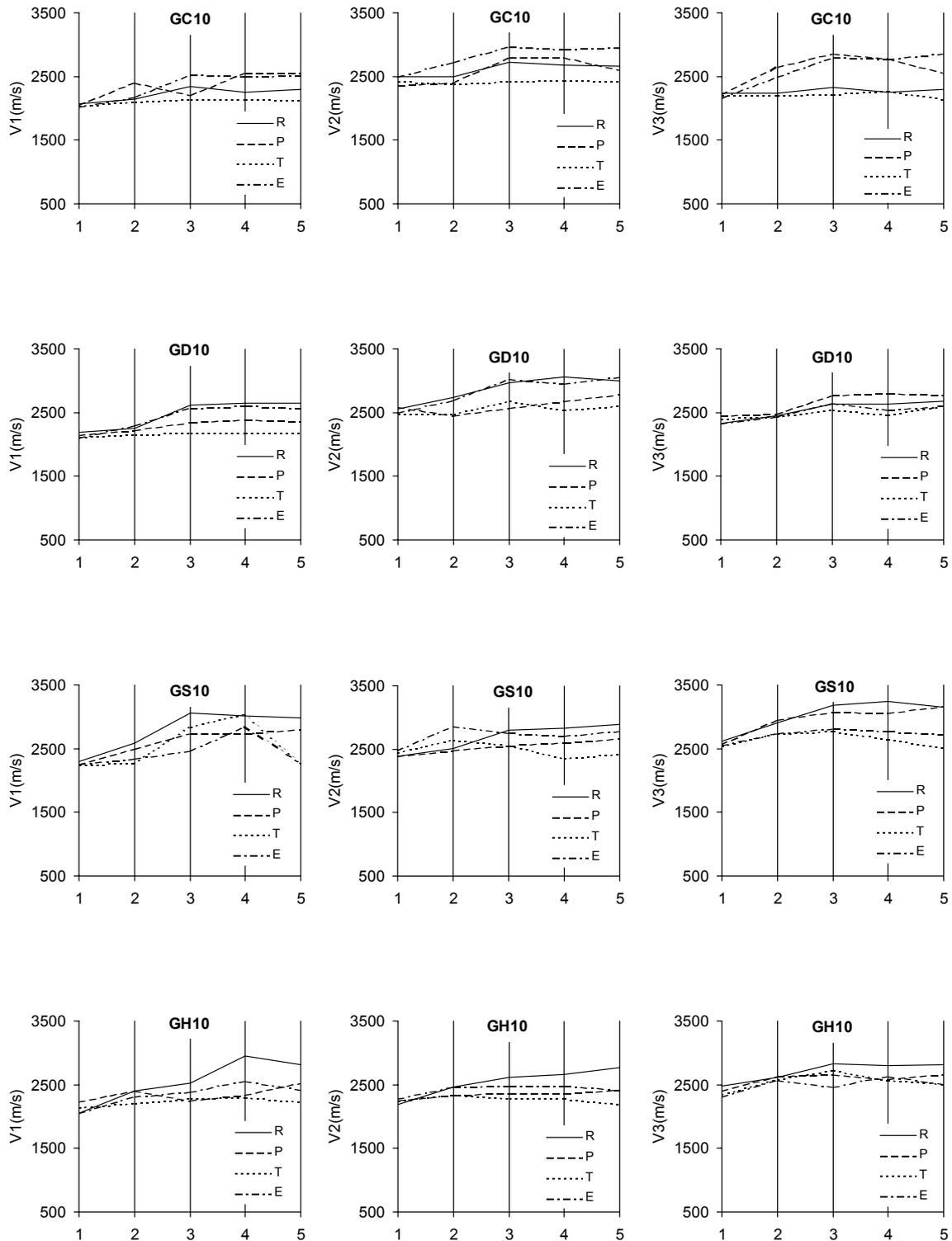
A los tres ciclos de cristalización de sales (punto 3) se verifica un aumento de la velocidad de ultrasonidos, aunque no muy marcado y no visible en todos los casos. Ese fenómeno se explica por la penetración y persistencia de las sales en el interior de los ladrillos. Destaca el Rurewall porque, en general, permite la mayor introducción de sales en el interior de las probetas. También el Estel muestra un comportamiento parecido, especialmente a bajas temperaturas de cocción. A los 6 ciclos (punto 4) se verifica una reducción de la velocidad de ultrasonidos, porque las sales cristalizan en su interior y desarrollan fisuras en las piezas, lo que causa un nuevo aumento de la porosidad y por tanto una reducción de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. A veces el fenómeno es bastante acentuado como en GS8, GH9 o GS10, pero en la mayoría de los casos las variaciones son mínimas.



**Figura 9.5.4.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) cocidos a 800 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.



**Figura 9.5.5.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) cocidos a 900 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.



**Figura 9.5.6.** Medida de la velocidad de propagación de los ultrasonidos en m/s en los ladrillos de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) cocidos a 1000 °C. En abscisas se representan las medidas efectuadas durante las siguientes etapas: 1 = probetas sin tratamientos; 2 = con tratamientos; 3 = después de 3 ciclos de cristalización de sales; 4 = después de 6 ciclos; 5 = al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estel 1100.

Se advierte que el fenómeno de la cristalización de sales en el interior de las muestras y la consecuente fisuración que se desarrolla por tal motivo, viene influenciado por el producto de tratamiento que se haya aplicado. Así, con Paraloid en el tercer ciclo (punto 3) se aprecia cómo su resistencia mecánica (deducida a partir de los valores de velocidad de ultrasonidos) desciende notablemente. Es el caso de GC10 y GH10 (fig. 9.5.6), es decir, muestras cocidas a 1000 °C. El mayor grado de vitrificación alcanzado a esta temperatura, las vuelve más compactas, pero también más frágiles a las presiones ejercidas por las sales. Por esta razón a bajas temperaturas de cocción se verifica un lento desmoronamiento de las piezas (el Paraloid no consigue penetrar en profundidad) sin sufrir fisuraciones. En otro caso, el Rurewall retrasa la fase de fisuración al menos hasta el 6º ciclo (punto 4) como en GH10 (fig. 9.5.6). Lo mismo ocurre con el Estel y el Tegosivin en GS10 (fig. 9.5.6). De todos modos, el proceso de alteración sigue la misma evolución en las fases finales del ensayo, dado que el punto 5 está caracterizado por una nueva subida de la velocidad, por cristalización de sales en el interior de las probetas o bien por una bajada de la misma, en algunos casos, bastante acentuadas como en GD9 (fig. 9.5.5), cuando el producto empleado es el Estel.

## 9.6. Colorimetría

Estos ensayos han tenido como objeto observar la variación de color que han sufrido las probetas de Víznar y Guadix con aditivos después de haber sido sometidas a la aplicación de productos consolidantes y/o hidrofugantes, así como tras los ensayos de alteración acelerada.

En Víznar (fig. 9.6.1), tras la aplicación de los tratamientos, las muestras del grupo VH son las que más se alejan de las probetas no tratadas. En Guadix esto mismo sucede para el grupo de muestras a las que se adicionó calcita (GC) y dolomita (GD). En cuanto a los parámetros de cromaticidad, destaca, tanto en Víznar como en Guadix, el Tegosivin HL100 (T) por tener valores generalmente más altos, mientras el Paraloid B72 (P) es el que proporciona los valores más bajos, excepto en el caso de la muestra VH10. Rurewall Coat 20 (R) y Estel 1100 (E) no producen variaciones significativas a los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ . La luminosidad ( $L^*$ , tablas 9.6.1 y 9.6.2) es siempre más baja en las muestras tratadas. De todos modos, no se puede decir que los productos hayan afectado de manera significativa a las modificaciones del color de estos ladrillos.

Se probó a dejar las probetas durante 40 días en agua destilada para verificar las posibles alteraciones que pudieran sufrir los productos cuando están en contacto con ese líquido (fig. 9.6.2). Las diferencias son mínimas para ambos grupos de ladrillos. En la mayoría de los casos (VS y VH en Víznar; GD, GS y GH en Guadix) el desplazamiento de los valores es muy pequeño aunque es evidente que todas las medidas indican una migración hacia el campo grisáceo de la Rock-Color-Chart (Goddard et al., 1979). El valor de la luminosidad (tablas 9.6.3 y 9.6.4), en la mayoría de los casos, es un poco más alto después de este ensayo, con la excepción del Paraloid (sólo en VC9 y GH10 es mayor), con respecto a las tablas 9.6.1 y 9.6.2. Estos resultados podrían indicar un deterioro del Paraloid cuando está en contacto con el agua durante un largo periodo de tiempo, como ya fue observado por Charola et al., 1985.

Las medidas de color después del ensayo de cristalización de sales (fig. 9.6.3) reflejan variaciones sustanciales. En ambos grupos, los valores de  $a^*$  y  $b^*$  (tablas 9.6.5 y 9.6.6) son casi siempre más bajos con respecto a las muestras con aditivos no tratadas. Las mayores diferencias se observan cuando el producto empleado ha sido el Rurewall. Sólo el Paraloid consigue mantener los valores más cercanos a los anteriores. La luminosidad aumenta con el Rurewall y el Estel, lo que se explica por el desarrollo de cristales de sales en la superficie de las muestras, mientras queda invariable con el Tegosivin, porque sus características hidrófobas impiden el contacto con el agua y la consecuente cristalización de sales. Disminuye la luminosidad (excepto en VH10) con el Paraloid, ya que se pierde la capa superficial de protección y la cristalización se produce en el interior, como queda demostrado por los ensayos de envejecimiento acelerado (apartado 9.5).

**Tabla 9.6.1.** Medidas de colorimetría de las probetas de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda:  $L^*$  = luminosidad;  $a^*$  y  $b^*$  = coordenadas cromáticas;  $C^*$  = color;  $H^\circ$  = ángulo de matiz;  $Y$  = luminosidad;  $x$  e  $y$  = coordenadas cromáticas.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$	$Y$	$x$	$y$
VC8 – R	53,81	+13,46	+20,92	24,87	57,3	21,80	0,4016	0,3591
VC9 – P	56,14	+12,97	+21,02	24,69	58,4	24,06	0,3978	0,3588
VC10 – T	58,91	+12,14	+22,58	25,63	61,8	26,94	0,3969	0,3623
VD8 – P	54,70	+12,75	+20,13	23,82	57,7	22,65	0,3965	0,3575
VD9 – T	57,60	+12,87	+21,26	24,85	58,8	25,55	0,3965	0,3588
VD10 – E	55,60	+13,02	+22,07	25,62	59,5	23,52	0,4015	0,3617
VS8 – T	53,91	+14,73	+21,90	26,39	56,1	21,89	0,4072	0,3598
VS9 – E	55,36	+13,74	+21,05	25,13	56,9	21,38	0,4031	0,3592
VS10 – R	52,82	+13,67	+22,64	26,44	58,9	20,89	0,4084	0,3637
VH8 – E	51,93	+13,89	+20,71	24,93	56,2	20,09	0,4044	0,3589
VH9 – R	50,42	+15,33	+22,43	27,16	55,7	18,78	0,4153	0,3621
VH10 – P	53,75	+14,98	+22,82	27,29	56,8	21,25	0,4106	0,3618

**Tabla 9.6.2.** Medidas de colorimetría de las probetas de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda:  $L^*$  = luminosidad;  $a^*$  y  $b^*$  = coordenadas cromáticas;  $C^*$  = color;  $H^\circ$  = ángulo de matiz;  $Y$  = luminosidad;  $x$  e  $y$  = coordenadas cromáticas.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$	$Y$	$x$	$y$
GC8 – R	47,21	+19,74	+22,13	29,65	48,3	16,19	0,4308	0,3561
GC9 – P	46,78	+19,00	+21,18	28,45	48,1	15,85	0,4267	0,3549
GC10 – T	50,01	+20,43	+23,03	30,78	48,5	18,43	0,4301	0,3562
GD8 – P	49,40	+20,15	+23,38	30,86	49,3	17,93	0,4316	0,3577
GD9 – T	52,17	+21,27	+27,59	34,83	52,4	20,30	0,4415	0,3650
GD10 – E	47,89	+20,61	+24,76	32,31	50,3	16,72	0,4398	0,3612
GS8 – T	52,57	+20,04	+26,97	33,60	53,5	20,66	0,4362	0,3653
GS9 – E	48,80	+20,63	+24,94	32,36	50,5	17,44	0,4386	0,3612
GS10 – R	46,86	+19,54	+21,73	29,22	48,1	15,92	0,4297	0,3555
GH8 – E	47,62	+20,02	+23,76	31,06	49,9	16,50	0,4359	0,3597
GH9 – R	49,27	+21,33	+26,17	33,76	50,9	17,82	0,4432	0,3629
GH10 – P	47,65	+20,22	+22,59	30,31	48,2	16,53	0,4326	0,3564

**Tabla 9.6.3.** Medidas de colorimetría, tras 40 días de inmersión en agua destilada, de las probetas de Viznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda:  $L^*$  = luminosidad;  $a^*$  y  $b^*$  = coordenadas cromáticas;  $C^*$  = color;  $H^\circ$  = ángulo de matiz;  $Y$  = luminosidad;  $x$  e  $y$  = coordenadas cromáticas.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$	$Y$	$x$	$y$
VC8 – R	55,27	+13,43	+20,30	24,34	56,6	23,20	0,3978	0,3568
VC9 – P	56,64	+12,77	+19,71	23,48	57,1	24,56	0,3930	0,3555
VC10 – T	60,54	+11,47	+20,82	23,77	61,2	28,73	0,3890	0,3580
VD8 – P	53,37	+12,97	+20,03	23,86	57,1	21,39	0,3984	0,3576
VD9 – T	58,90	+12,95	+20,43	24,18	57,7	26,93	0,3929	0,3560
VD10 – E	58,23	+12,05	+20,57	23,83	59,7	26,21	0,3921	0,3578
VS8 – T	54,46	+14,91	+21,72	26,34	55,6	22,41	0,4063	0,3588
VS9 – E	56,59	+13,40	+20,63	24,59	57,0	24,51	0,3971	0,3571
VS10 – R	58,34	+12,62	+22,59	25,87	60,9	26,33	0,3987	0,3621
VH8 – E	54,33	+13,67	+20,66	24,77	56,6	22,29	0,4006	0,3579
VH9 – R	55,77	+14,76	+22,02	26,50	56,2	23,69	0,4050	0,3591
VH10 – P	53,57	+14,98	+22,42	26,96	56,3	21,58	0,4097	0,3609

**Tabla 9.6.4.** Medidas de colorimetría, tras 40 días de inmersión en agua destilada, de las probetas de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda: L\* = luminosidad; a\* y b\* = coordenadas cromáticas; C\* = color; H° = ángulo de matiz; Y = luminosidad; x e y = coordenadas cromáticas.

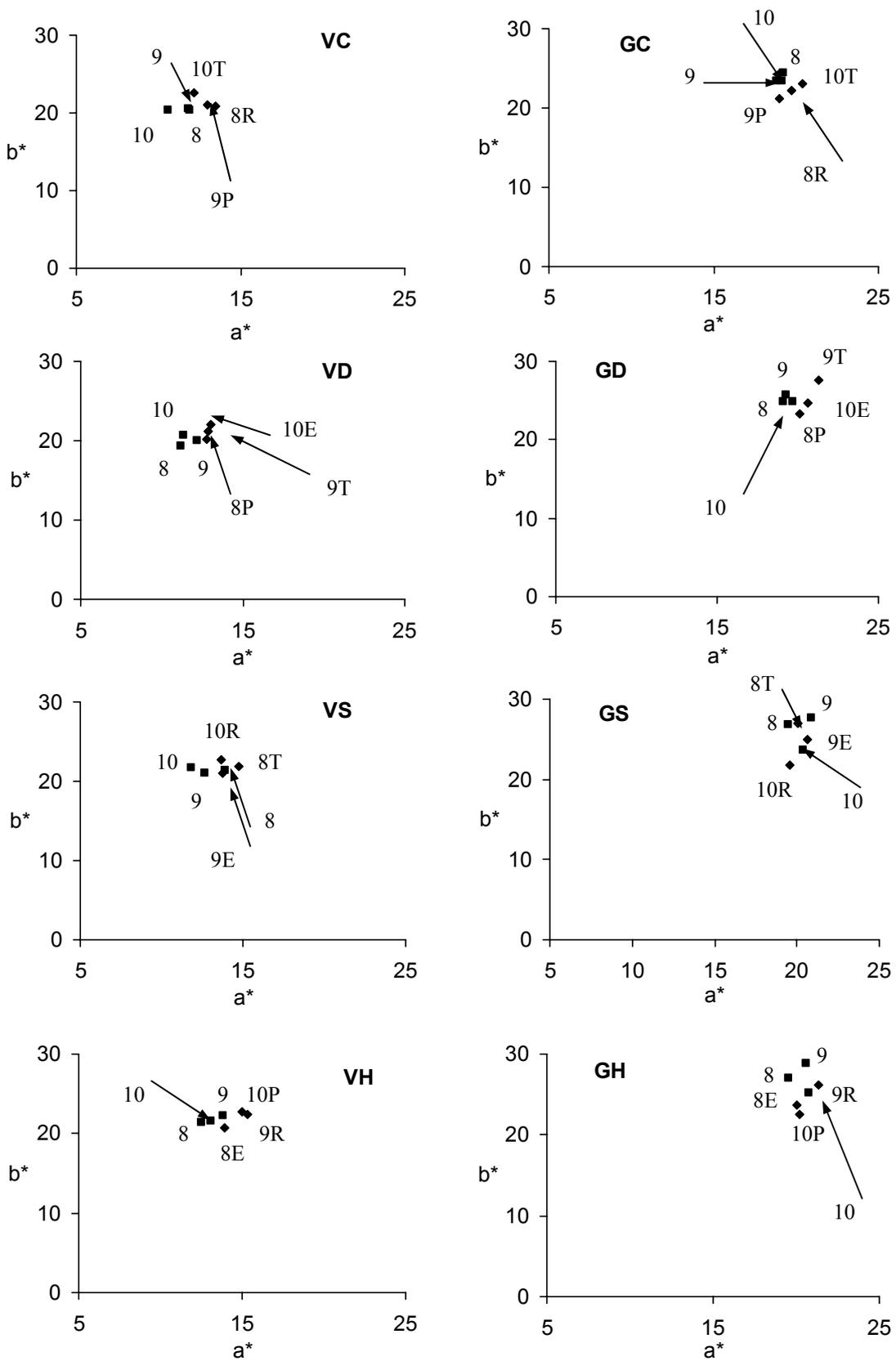
	L*	a*	b*	C*	H°	Y	x	y
GC8 – R	50,09	+19,08	+23,45	30,23	50,9	18,50	0,4280	0,3592
GC9 – P	44,09	+17,35	+17,77	24,83	45,8	13,90	0,4160	0,3492
GC10 – T	51,90	+18,76	+20,85	28,04	48,0	20,06	0,4164	0,3523
GD8 – P	47,65	+19,45	+21,19	28,76	47,5	16,53	0,4262	0,3539
GD9 – T	44,81	+21,69	+26,42	34,18	50,7	14,41	0,4544	0,3650
GD10 – E	43,39	+20,10	+22,54	30,20	48,3	13,42	0,4408	0,3583
GS8 – T	53,00	+19,55	+26,95	33,29	54,1	21,05	0,4342	0,3657
GS9 – E	51,06	+20,71	+26,28	33,45	51,8	19,32	0,4385	0,3633
GS10 – R	49,72	+20,44	+24,31	31,76	50,0	18,19	0,4345	0,3595
GH8 – E	50,54	+19,36	+24,62	31,32	51,9	18,88	0,4313	0,3615
GH9 – R	55,24	+20,04	+28,57	34,89	55,0	23,17	0,4359	0,3677
GH10 – P	47,78	+20,17	+23,24	30,77	49,1	16,63	0,4343	0,3581

**Tabla 9.6.5.** Medidas de colorimetría, después de 10 ciclos de cristalización de sales, de las probetas de Víznar con calcita (VC), dolomita (VD), sal (VS) y ceniza volante (VH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda: L\* = luminosidad; a\* y b\* = coordenadas cromáticas; C\* = color; H° = ángulo de matiz; Y = luminosidad; x e y = coordenadas cromáticas.

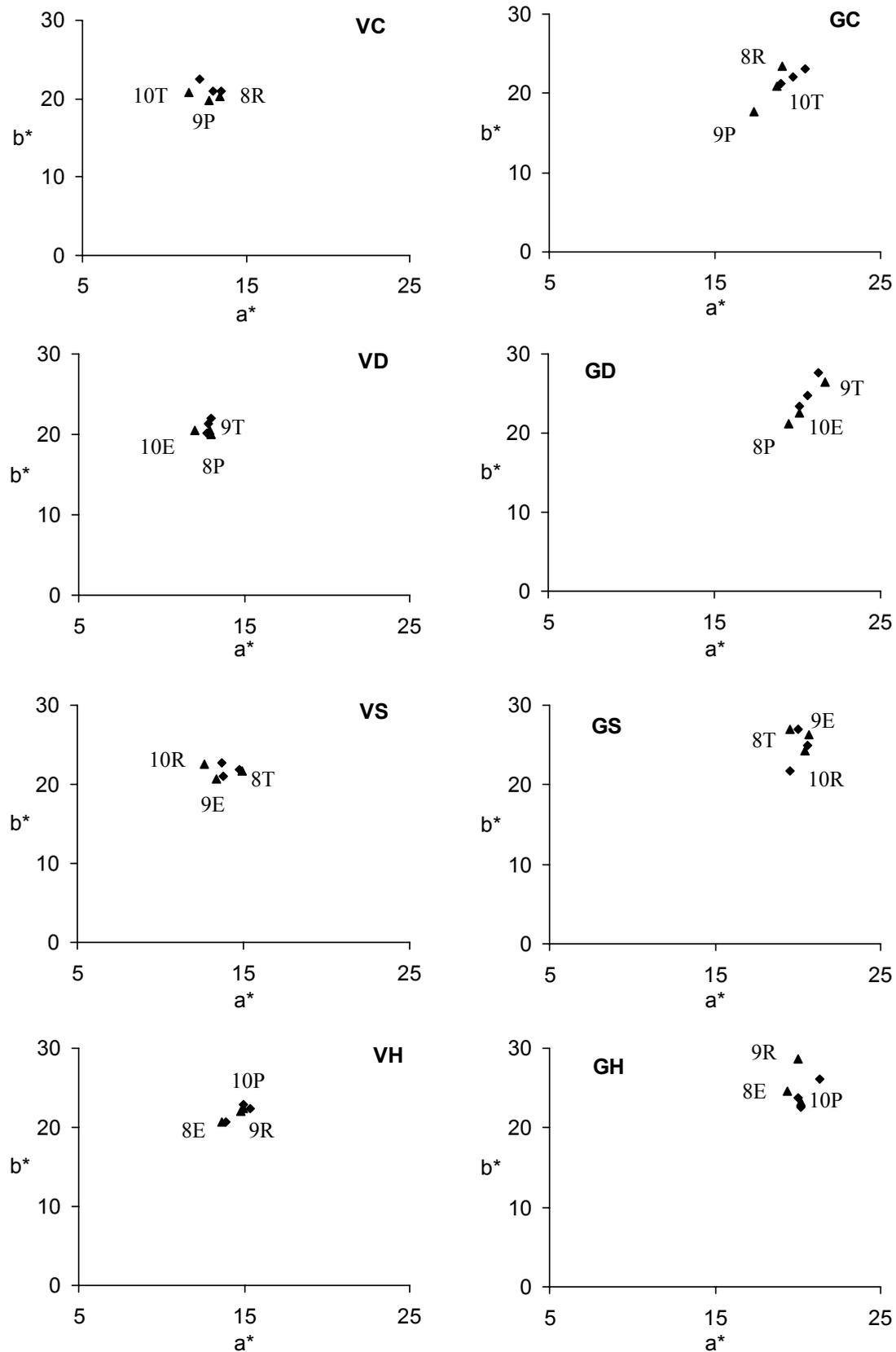
	L*	a*	b*	C*	H°	Y	x	y
VC8 – R	55,90	+13,18	+19,44	23,48	55,9	23,82	0,3941	0,3546
VC9 – P	49,85	+15,26	+24,83	29,14	58,4	18,30	0,4232	0,3688
VC10 – T	62,67	+10,69	+17,04	20,11	58,0	31,20	0,3755	0,3488
VD8 – P	53,16	+12,73	+18,00	22,04	54,8	21,20	0,3921	0,3527
VD9 – T	57,02	+13,36	+20,47	24,44	56,9	24,95	0,3960	0,3565
VD10 – E	58,61	+11,56	+18,75	22,02	58,4	26,62	0,3856	0,3537
VS8 – T	53,09	+14,86	+21,34	26,00	55,2	21,14	0,4070	0,3586
VS9 – E	58,64	+11,65	+16,45	20,15	54,8	26,65	0,3795	0,3478
VS10 – R	63,76	+9,90	+15,21	18,14	57,0	32,52	0,3683	0,3449
VH8 – E	50,83	+15,42	+25,98	30,21	59,3	19,13	0,4254	0,3709
VH9 – R	62,45	+9,33	+11,86	15,09	51,9	30,94	0,3593	0,3376
VH10 – P	58,81	+11,71	+15,32	19,28	52,7	26,83	0,3763	0,3448

**Tabla 9.6.6.** Medidas de colorimetría, después de 10 ciclos de cristalización de sales, de las probetas de Guadix con calcita (GC), dolomita (GD), sal (GS) y ceniza volante (GH) a las que se le han aplicado Rurewall Coat 20 (R), Paraloid B72 (P), Tegosivin HL100 (T), Estel 1100 (E). Leyenda: L\* = luminosidad; a\* y b\* = coordenadas cromáticas; C\* = color; H° = ángulo de matiz; Y = luminosidad; x e y = coordenadas cromáticas.

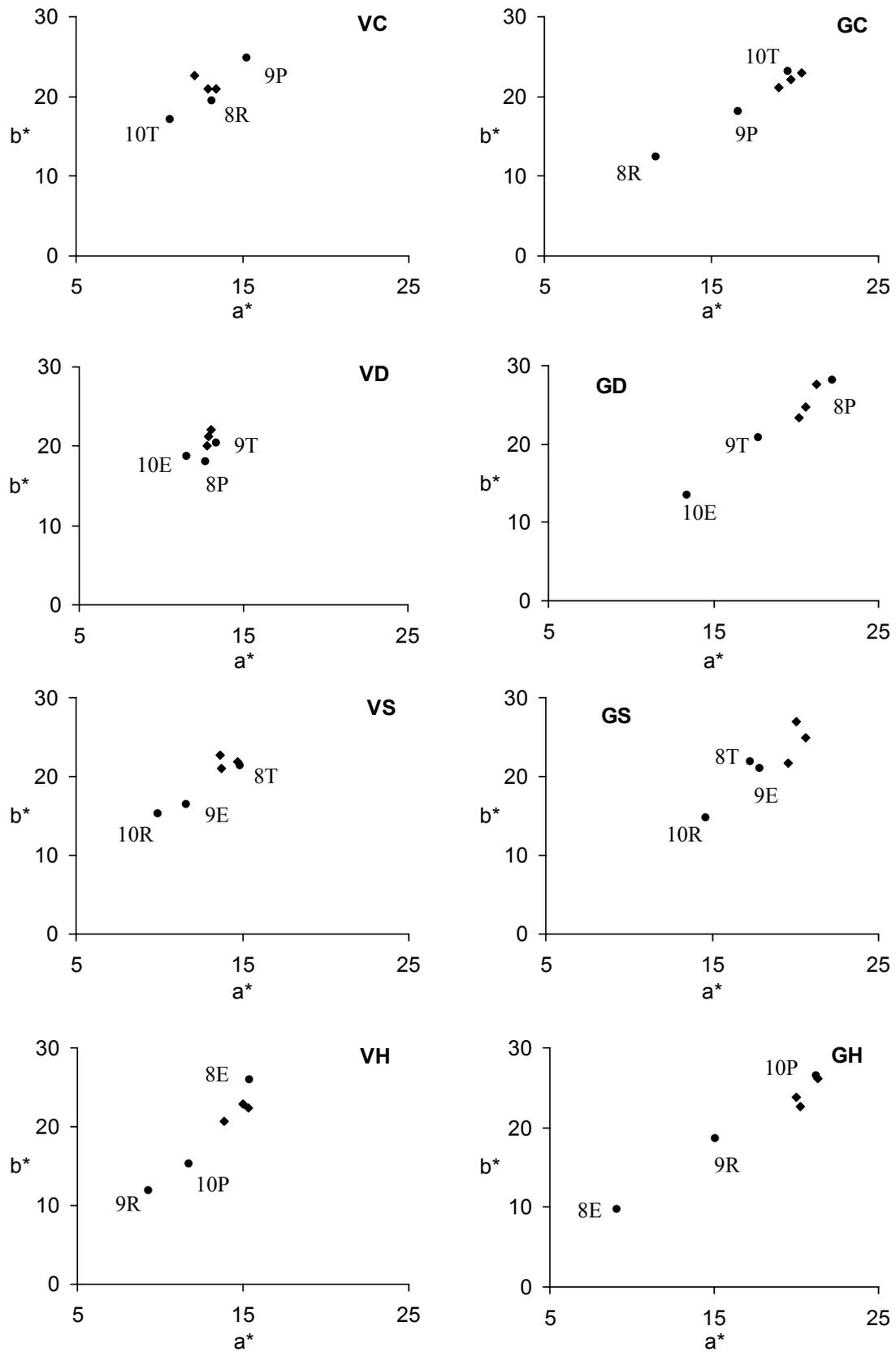
	L*	a*	b*	C*	H°	Y	X	y
GC8 – R	62,59	+11,71	+12,48	17,11	46,9	31,10	0,3656	0,3366
GC9 – P	45,65	+16,65	+18,12	24,60	47,5	15,01	0,4127	0,3507
GC10 – T	49,30	+19,63	+23,21	30,39	49,8	17,84	0,4300	0,3582
GD8 – P	41,88	+22,19	+28,08	35,78	51,7	12,43	0,4681	0,3697
GD9 – T	54,89	+17,70	+20,83	27,33	49,7	22,83	0,4094	0,3526
GD10 – E	58,41	+13,37	+13,51	19,00	45,3	26,40	0,3751	0,3384
GS8 – T	55,86	+17,27	+21,87	27,86	51,6	23,78	0,4101	0,3553
GS9 – E	54,48	+17,89	+21,04	27,61	49,7	22,43	0,4111	0,3530
GS10 – R	55,03	+14,63	+14,79	20,80	45,4	22,97	0,3848	0,3411
GH8 – E	66,21	+9,07	+9,73	13,30	47,1	35,60	0,3511	0,3319
GH9 – R	60,43	+15,11	+18,60	23,96	51,0	28,61	0,3908	0,3483
GH10 – P	45,68	+21,24	+26,40	33,88	51,2	15,04	0,45,12	0,3653



**Figura 9.6.1.** Variación de la cromaticidad en los ladrillos de Vézar (V) y de Guadix (G) con aditivos después de la aplicación de tratamientos. ■ = probetas con aditivos sin tratamiento; ◆ = probetas con tratamiento. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100. 8 = 800 °C; 9 = 900 °C; 10 = 1000 °C.



**Figura 9.6.2.** Variación de la cromaticidad en los ladrillos de Vizar (V) y de Guadix (G) con aditivos después de 40 días de inmersión en agua destilada.  $\blacklozenge$  = probetas con aditivos tratadas;  $\blacktriangle$  = mismas probetas, después del ensayo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100. 8 = 800 °C; 9 = 900 °C; 10 = 1000 °C.



**Figura 9.6.3.** Variación de la cromaticidad en los ladrillos de Vizar (V) y de Guadix (G) con aditivos después de 10 ciclos de cristalización de sales. ◆ = probetas con aditivos tratadas; • = mismas probetas, después del ensayo. R = Rurewall Coat 20; P = Paraloid B72; T = Tegosivin HL100; E = Estell 1100. 8 = 800 °C; 9 = 900 °C; 10 = 1000 °C.



## ***Capítulo 10***

Discusión general y conclusiones



## 10. DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

Se han preparado ladrillos macizos de acuerdo con la normativa española NBE-FL 90. Las materias primas para la elaboración de los ladrillos proceden de dos localidades cercanas a la ciudad de Granada (España): Víznar y Guadix. Estos materiales arcillosos estaban ya seleccionados y preparados por la fábrica “Cerámicas San Francisco” (Granada) antes de que se mezclaran y moldearan a mano en el laboratorio. A nivel granulométrico son bastante similares y se pueden clasificar como arenas limosas.

Los ladrillos sufren una expansión lineal cuando las temperaturas de cocción están comprendidas entre 700 y 900 °C y una contracción cuando son cocidas a 1000 y 1100 °C. Las modificaciones más amplias se verifican en las muestras de Guadix (expansión del 0,83% y contracción del 7,21%), debido a la diferente composición mineralógica de las dos materias primas.

Los *análisis mineralógicos, texturales y químicos* de los ladrillos ponen en evidencia cómo las diferencias mineralógicas iniciales (el material arcilloso de Víznar es rico en carbonatos y el de Guadix es rico en cuarzo y no tiene carbonatos) influyen en la evolución del material cerámico, al cocer las piezas a temperaturas diferentes. Los cambios mineralógicos y texturales se interpretan en función de los marcados desequilibrios de un sistema que se parece, a pequeña escala, a los procesos metamórficos de alta temperatura (por ejemplo aureolas de contacto en el pirometamorfismo). En estas condiciones, un calentamiento rápido determina una anticipación en la reacción mineral, impidiendo la formación de fases estables y favoreciendo la formación de fases metaestables.

Las transformaciones de alta temperatura en los ladrillos sin carbonatos incluyen, el colapso de la estructura del feldespato potásico de baja temperatura (microclina u ortosa) y/o su transformación parcial en sanidina, así como la formación de mullita más sanidina a costa de la moscovita y/o ilita, a temperaturas  $\geq 800$  °C. La mullita se forma por remplazamiento epitáctico de la moscovita, siguiendo la orientación de los cristales de la mica. Esta reacción está favorecida por la menor cantidad de energía libre necesaria durante la transición de fase. En el caso de ladrillos con carbonatos se produce una fusión parcial, seguida por el desarrollo de una estructura “digitada” en la interfase de reacción carbonatos-silicatos, que favorece la formación de silicatos de Ca (y Mg) de alta temperatura. Gehlenita, wollastonita, dióxido y anortita se forman en esta interfase mediante la combinación de procesos de transporte de masa (flujo viscoso) y procesos de reacción-difusión. Estos resultados mejoran la comprensión de las complejas transformaciones a alta temperatura de las fases silicatadas, tanto en los sistemas naturales (pirometamorfismo) como en los artificiales (procesos cerámicos).

En función de la mineralogía generada se podría establecer cuál ha sido la temperatura de cocción de un material cerámico, que tuviera una composición mineralógica de la materia prima parecida a la de estos ladrillos. Así se puede afirmar que:

1. La presencia de filosilicatos indica una temperatura de cocción comprendida entre 700 y 900 °C para la fase deshidratada de la illita (o moscovita).
2. La dolomita desaparece alrededor de 700 °C, mientras que la calcita se descompone entre 700 y 900 °C.
3. La gehlenita aparece, sólo en muestras con carbonatos, a 800 °C, disminuyendo fuertemente sus cantidades alrededor de los 1000 °C.
4. El dióxido y la wollastonita aparecen en muestras con carbonatos a 800 °C (en muy bajas concentraciones, y detectados sólo por SEM-EDX), como bordes de reacción entre carbonatos y silicatos. Aumentan sus proporciones conforme sube la temperatura de cocción desarrollando estructuras “digitadas”.
5. La mullita aparece a temperaturas > 800 °C. A partir de valores de temperatura similares se aprecia la ortosa, que a su vez se transforma a sanidina a temperaturas por encima de 1000 °C.
6. La anortita se forma a temperaturas > 1000 °C únicamente en las muestras ricas en carbonatos.
7. La fase vítrea prevalece en las muestras con carbonatos hasta los 900 °C. A temperaturas más altas, las cantidades de fundido son más abundantes en los ladrillos sin carbonatos.

El *color* de los ladrillos depende de la composición química y mineralógica del material arcilloso y de la temperatura de cocción alcanzada. Dado que el contenido en óxidos de Fe es muy parecido en las dos materias primas, el color más claro de los ladrillos de Víznar con respecto a los de Guadix se debe a la presencia de carbonatos, que facilitan la formación de silicatos cálcicos como la gehlenita; el Fe presente queda “atrapado” en la estructura de estos minerales, impidiendo la formación de hematites que es responsable del color rojo de los ladrillos.

Se ha demostrado que la *porosidad* está directamente relacionada con la composición mineralógica del material de partida y con la temperatura de cocción. En efecto, la presencia de granos de calcita, con tamaño alrededor de 1 mm, afecta significativamente a la estabilidad de los ladrillos, ya que a temperaturas mayores de 700 °C se transforman en óxido de calcio (con estructura microporosa), que en presencia de agua (incluida la humedad ambiental) evoluciona a portlandita. Esta última fase necesita mayor espacio para cristalizar que el óxido de calcio, e incluso este hecho se acentúa al

carbonatar pasando a calcita, verificándose entonces la fisuración de las piezas cerámicas, proceso conocido como “rotura por caliche”.

La capacidad de absorción de agua por parte de los ladrillos sin carbonatos (Guadix) disminuye al aumentar la temperatura de cocción. El comportamiento de los ladrillos con carbonatos (Víznar) es diferente, ya que presenta los valores más altos en correspondencia con las temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C, por el desarrollo de fisuras en las piezas y la formación de un cierto volumen poroso fruto de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ . El hecho de que a 700 y a 1100 °C estos ladrillos presenten los valores más bajos se debe a la ausencia de fisuras y microporos, ya que a 700 °C no se ha alcanzado todavía la temperatura de transformación de calcita a óxido de calcio y a 1100 °C el elevado grado de vitrificación contrarresta la fuerza de expansión ejercida por la portlandita y se ha producido la sinterización del CaO (que, por tanto, no puede hidratarse fácilmente). Comparando los valores de absorción libre (Al) y absorción forzada de agua (Af), es evidente, además, una escasa conectividad entre los poros cuando las muestras están cocidas a 1100 °C, por la formación de una elevada cantidad de fundido. Sin embargo, mientras los ladrillos sin carbonatos presentan una baja interconexión ya a 1000 °C (elevados valores de  $A_x$ , ~11%), los que tienen carbonatos siguen presentando una fuerte conectividad hasta esa misma temperatura ( $A_x = 0,35\%$ ). En efecto, en Guadix los valores de porosidad (Pa) sufren una primera disminución del 20% cuando pasan desde los 900 a los 1000 °C, hecho que nos indica el principio de la vitrificación. En Víznar la reducción significativa de la porosidad, casi en el mismo orden de magnitud que Guadix, ocurre en el tránsito de 1000 a 1100 °C. Los ensayos de desorción de agua y capilaridad confirman estos resultados.

La *porosimetría de inyección de mercurio* (PIM) nos informa de un desplazamiento hacia poros de radio de acceso más grande conforme sube la temperatura de cocción. En ambos tipos de ladrillos predominan los poros con radio de 1  $\mu\text{m}$  a temperaturas de 700 a 900 °C, pero mientras en Guadix se observa una desaparición progresiva de los poros más pequeños al aumentar la temperatura, en Víznar siguen estando presentes hasta los 1000 °C. Estos resultados indican que los microporos, que se han desarrollado en Víznar por la formación de óxido de calcio, están dentro de este rango de dimensiones ( $10^{-1} - 10^{-2} \mu\text{m}$ ). A 1100 °C los poros mayores de 1  $\mu\text{m}$  de Víznar representan aproximadamente el 55% del total de los poros, mientras en Guadix ese mismo grupo roza el 80%, fundamentalmente debido a la presencia de “burbujas” (“estructura celular”).

Mediante *microscopía electrónica de barrido* (SEM), se ha visto que a 700, 800 y 900 °C no hay grandes diferencias entre Víznar y Guadix en la forma de los poros (no fisurales): morfología angulosa y superficie rugosa. A 1000 °C las muestras sin

carbonatos presentan poros más redondos y un mayor grado de vitrificación de la superficie comparándolas con las de Víznar. Este hecho se explica por el elevado contenido de agua de deshidroxilación que se desprende de las arcillas en el caso de Guadix, que puede facilitar la formación de un fundido. La presencia de carbonatos en Víznar rebaja la temperatura de inicio de vitrificación de las arcillas y la textura desarrollada es estable durante un amplio intervalo de temperaturas. En efecto, calcita y dolomita actúan como minerales fundentes, pero tienen dificultad en acentuar la vitrificación a altas temperaturas de cocción. Es, por tanto, necesario alcanzar los 1100 °C para tener una superficie vitrificada continua. Al contrario, las arcillas no calcáreas desarrollan la coalescencia de áreas vitrificadas ya a los 1000 °C con un aumento del vidrio conforme crece la temperatura de cocción, ya que la sílice y la alumina acaban incorporándose en la red de silicatos y aluminosilicatos de alta temperatura. Los poros asumen formas esféricas (“estructura celular”), debido a la fusión parcial o total de las partículas arcillosas en la matriz y al escape de gases atrapados en las muestras.

Los *ultrasonidos* han permitido estudiar la evolución de las características elásticas y mecánicas de los ladrillos con el paso del tiempo. Mientras los ladrillos sin carbonatos no muestran variaciones, en los de Víznar se detecta claramente una reducción de los valores de velocidad ( $V_p$ ) a lo largo del tiempo. Después de 6 meses los valores se estabilizan, indicando que todo el óxido de calcio se ha transformado en portlandita (que a su vez puede haber carbonatado y evolucionado a calcita). Las únicas muestras que no sufren variaciones de  $V_p$  con el tiempo son las cocidas a 700 y 1100 °C por las razones ya explicadas anteriormente. Se ha comprobado también que los valores de anisotropía  $\Delta M$ , calculados en base a la velocidad de ultrasonidos según tres direcciones mutuamente perpendiculares entre sí, se reducen al aumentar la temperatura de cocción; este hecho parece lógico si se asume que a altas temperaturas los filosilicatos se han transformado en otras fases minerales que, o bien no son de hábito laminar (mullita), o son isótropos (fundido).

El diferente grado de vitrificación alcanzado por los dos grupos de muestras se refleja claramente a través del ensayo de *resistencia a compresión uniaxial* ( $R_c$ ). Inicialmente, para temperaturas de cocción hasta 900 °C los ladrillos de Víznar son los que presentan valores de  $R_c$  más altos, pero cuando se alcanzan los 1000 °C el fuerte desarrollo de vidrio en las probetas de Guadix hace que este grupo alcance las resistencias mecánicas absolutas más elevadas.

Los *ensayos de envejecimiento acelerado* muestran que los ladrillos cocidos a temperaturas elevadas son más duraderos, mientras los más débiles son los cocidos a 700 °C. La presencia de carbonatos induce cambios significativos en la durabilidad de los ladrillos frente a la acción de las sales. En efecto, los ladrillos de Víznar cocidos entre 800 y 1000 °C sufren importantes daños que son bastante más acentuados que en las

muestras correspondientes de Guadix, debido a la cristalización de las sales en las fisuras que se generaron en la transformación de las fases de calcio (óxido a carbonato) ya comentadas y a la presencia de microporos.

Mediante *espectrofotometría* se ha podido clasificar el grado de deterioro alcanzado por los ladrillos sometidos a ensayos de alteración usando parámetros de color como la diferencia de color ( $\Delta E$ ), la diferencia de luminosidad ( $\Delta L$ ) y la diferencia de croma ( $\Delta C$ ). Esquemáticamente, del menor al mayor grado de alteración, se ha deducido la siguiente secuencia:

- a) en los ladrillos de Guadix:  $G11 < G9 \leq G10 \leq G8 < G7$ ;
- b) en los ladrillos de Víznar:  $V11 \ll V7 \ll V9 \approx V10 \approx V8$ .

En líneas generales, los ladrillos de Guadix cocidos a temperaturas iguales o superiores a 1000 °C muestran los mejores parámetros que suelen ser utilizados como indicadores de calidad. Se puede concluir que estos ladrillos muestran una durabilidad superior con respecto a los cocidos a temperaturas más bajas. Experimentalmente se ha visto que la presencia de granos de calcita de tamaño en torno a 1 mm en el material arcilloso, afecta negativamente a la calidad del ladrillo, incluyendo la posibilidad de llegar a la “rotura por caliche”. Sin embargo, la presencia de carbonatos facilita el comienzo de la vitrificación del material cerámico a temperaturas más bajas. Una solución simple a este dilema puede ser la adición de carbonatos con tamaño de partícula muy inferior a 1 mm o la inmersión de las probetas en agua después de la cocción, ya que ambas precauciones reducen la posibilidad que se formen fisuras y consecuentemente mejoran la calidad de los ladrillos.

En relación a los ladrillos a los que en su elaboración se les ha añadido algún aditivo, señalar que la *colorimetría* ha permitido establecer la cantidad máxima de ceniza volante (5%) que se podía añadir a los ladrillos sin modificar su color. Incluso en el caso de la ceniza volante adicionada a la materia arcillosa de Guadix, esas proporciones pueden ser cercanas al 15% de la masa sin que se altere prácticamente los parámetros de color. El interés de este hecho indica que podría ser una forma de utilización además de solucionar la eliminación de unos subproductos residuales generados en las centrales térmicas en grandes cantidades, con la problemática ambiental que ello conlleva. Este aditivo o bien calcita, dolomita o cloruro sódico se emplearon en la fabricación de nuevos ladrillos, con el fin de valorar posibles modificaciones en su calidad. La técnica de fabricación ha sido la misma y las temperaturas de cocción seleccionadas fueron 800, 900 y 1000 °C. En general, la presencia de aditivos no afecta sensiblemente a la variación del color de los ladrillos.

El empleo de carbonatos como adición favorece la persistencia de calcita a 800 °C e incluso a 900 °C en el material arcilloso de Víznar. Este hecho, además, causa un retraso en la aparición de silicatos y aluminosilicatos de calcio. La sal ayuda a desarrollar fases amorfas, mientras la ceniza volante no da lugar a variación alguna a nivel mineralógico. Las esferas de ceniza volante son perfectamente reconocibles al microscopio óptico: siguen teniendo forma redonda y no se amalgaman con la masa vitrificada de los ladrillos independientemente de la temperatura de cocción. Este resultado se confirma con las observaciones al *SEM*. La textura de los ladrillos cocidos a 800 °C es muy parecida a la de los ladrillos sin aditivos, dado que no se ven indicios de vitrificación. Las láminas de filosilicatos se deforman por pérdida de agua y asumen una morfología en “rosetas”; al subir la temperatura, las superficies se vuelven más suaves y los poros adoptan geometrías redondeadas aunque no se consigue un nivel de vitrificación parecido a los de las muestras sin aditivos para las mismas temperaturas de cocción.

Por lo que atañe a los *parámetros hídricos*, en los ladrillos con aditivos se observan dos comportamientos opuestos: las muestras de más altas temperaturas son las que absorben menos agua si el material arcilloso es de Guadix al margen del aditivo que se trate; el comportamiento es opuesto en el caso de Víznar. El grado de interconexión entre los poros es más alto en Víznar que en Guadix. En ambos grupos el agua encuentra mayores dificultades de circulación a partir de 1000 °C y de forma más acentuada si el aditivo empleado es la sal, debido al desarrollo de una “estructura celular”.

Los valores de porosidad determinados mediante *PIM* son en general más bajos de los calculados en los ensayos hídricos. Se observa un desplazamiento de los poros hacia tamaños mayores conforme se incrementa la temperatura, siendo siempre el tamaño de 1 µm el radio de poro más común. La modificación de los poros hacia un mayor tamaño es más evidente si el aditivo empleado es NaCl.

Los ladrillos con sal se caracterizan por una mayor estabilidad como se ha observado mediante el ensayo de *ultrasonidos*. Las diferencias entre los dos grupos se van acentuando con el paso del tiempo en cuanto, contrariamente a lo que se verifica en Víznar, Guadix no sufre modificaciones en la velocidad de ultrasonidos durante los 6 meses de control, mientras que en Víznar sí se verifican modificaciones sustanciales, comportando siempre una disminución de la velocidad de ultrasonidos, independientemente de la sustancia adicionada. En Guadix se observa que las muestras con sal alcanzan valores superiores respecto a las correspondientes muestras sin aditivos. Por el contrario, en Víznar todas las probetas sufren una fuerte reducción de su resistencia, especialmente si los aditivos utilizados son calcita o dolomita, en cuyo caso se llega al punto en que las velocidades son tan bajas que el instrumental no puede medirlas. Sólo en los casos en que se ha añadido la sal, se consigue mejorar y mantener durante un periodo de tiempo más largo las respuestas de los ladrillos. Se deduce que el NaCl

consigue prevenir (o retrasar) el fenómeno de “rotura por caliche” y, por tanto, los resultados son mejores que los de las correspondientes muestras sin aditivos.

Desde un punto de vista de la resistencia mecánica, casi todos los ladrillos de Víznar con aditivos son más resistentes a la *compresión uniaxial* que los de Guadix.

Los ladrillos de Guadix sufren una alteración más acusada con los ensayos de envejecimiento acelerado, aunque se aprecia una mejoría de la durabilidad de las probetas al aumentar la temperatura de cocción. Los ladrillos con sal reflejan los resultados más satisfactorios por el elevado grado de vitrificación alcanzado.

Finalmente, se han estudiado las modificaciones petrofísicas y de durabilidad que conlleva la aplicación de *productos consolidantes y/o hidrofugantes* en los ladrillos de Víznar y Guadix con aditivos. Concretamente se han elegido para su aplicación cuatro productos. Dos de ellos, el Rurewall Coat 20 (silicato orgánico) y el Paraloid B72 (resina acrílica), son consolidantes; los otros dos productos son el Tegosivin HL 100 (resina de silicona) que es un hidrofugante y el Estel 1100 (silicato orgánico con polisiloxanos) que es a la vez hidrofugante y consolidante.

En primer lugar, se ha observado un incremento de peso de las muestras debido a la polimerización de los productos según este orden (de mayor a menor incremento):

Estel 1100 ≥ Rurewall Coat 20 >> Tegosivin HL 100 > Paraloid B72.

Hay que subrayar que la aplicación de cualquiera de estos productos no hace variar de manera significativa el color o el brillo de los ladrillos.

El Tegosivin, siendo un hidrofugante, impide, o por lo menos reduce fuertemente, la absorción del agua, mientras los demás productos, incluido el Estel que en parte es hidrofugante, proporcionan resultados más pobres. Destaca la elevada hidrorrepelencia de los ladrillos tratados con Tegosivin. Los valores de absorción de agua más altos pertenecen a las probetas tratadas con Paraloid en cuanto el producto no consigue penetrar hacia el interior de los ladrillos y modificar su textura y porosidad respecto a las de los ladrillos no tratados. De hecho, los ladrillos tratados con este producto proporcionan los peores resultados frente al ensayo de cristalización de sales, mientras que los que han sido tratados con Tegosivin sufren las pérdidas de peso más bajas.

Los ultrasonidos han permitido, también, medir el grado de deterioro alcanzado por los ladrillos tratados con diferentes productos, cuando han sido sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado. Se ha observado cómo, alrededor del tercer ciclo del ensayo de cristalización de sales, se verifica un aumento de la velocidad de ultrasonidos, que se puede explicar por el relleno de poros ocasionado por las sales en el interior de las

muestras. Posteriormente, la velocidad se reduce, debido a que las sales, al cristalizar en espacios confinados, causan la fisuración de las piezas y dan lugar a un aumento de la porosidad. A partir de los resultados de las diferentes técnicas y ensayos se puede concluir que el tratamiento con Tegosivin HL100 nuevamente se ha demostrado que es el más eficaz.

Finalmente, se puede concluir que, a través de un estudio detallado de todas las variables implicadas en el proceso de fabricación de los ladrillos macizos artesanales, se adquieren datos objetivos cuantificables que ayudan a mejorar la calidad técnica de este tipo de cerámica.

Se demuestra decisiva la influencia de la composición mineralógica de la materia prima, siendo los factores más importantes la proporción de filosilicatos y su tamaño de cristal, y la presencia de carbonatos y su tamaño de grano.

Las vías de reacción para la formación de las fases de alta temperatura a partir de los minerales originales de la pasta no están bien conocidas, como se demuestra por la escasez de trabajos en la bibliografía. En esta tesis se aportan datos interesantes acerca de la dinámica de formación de fases de alta temperatura y sobre la mullita a partir de la moscovita.

La elección de una correcta temperatura de cocción, que nunca puede darse como receta universal sino adecuada al tipo de materia prima, también se perfila como un parámetro fundamental en la calidad de los ladrillos. Este concepto de calidad se ha establecido mediante un amplio conjunto de ensayos petrofísicos, tanto destructivos (ensayos mecánicos, de alteración, etc.) como no destructivos (colorimetría, ultrasonidos).

Por último, se han estudiado variaciones en el comportamiento de los ladrillos mediante la incorporación a la materia prima de determinados aditivos. Asimismo, se han evaluado diversos tratamientos de consolidación y/o protección, llegándose a una conclusión clara de cual de los estudiados ofrece objetivamente el mejor comportamiento.

Todo ello significa una notable contribución para los futuros trabajos de conservación de los numerosos edificios históricos construidos con ladrillos, tanto en lo referente a la elección de los ladrillos más adecuados para reposición, como en la metodología y productos de tratamientos de conservación.

# *Capítulo 11*

Bibliografía



## 11. BIBLIOGRAFÍA

### A

Abbott, R. N. (1994) Energy calculations bearing on the dehydroxylation of muscovite. *The Canadian Mineralogist*, **32**, 87-92

Agrell, S. O.; Smith, J. V. (1960) Cell dimension, solid solutions, polymorphism and identification of mullite and sillimanite. *Journal of American Ceramic Society*, **43**, 69-76

Aksay, I. A.; Dabbs, D. M.; Sarikaya, M. (1991) Mullite for structural, electronic and optical applications. *Journal of American Ceramic Society*, **74**, 2343-2358

Aines, R. D.; Rossman, G. R. (1985) The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals. *American Mineralogist*, **70**, 1169-1179

Alessandrini, G.; Peruzzi, R. (1979) Ricerca sull'efficacia di un nuovo prodotto consolidante e protettivo applicato sui mattoni. Atti del Convegno "Il mattone di Venezia. Stato delle conoscenze tecnico-scientifiche", Venezia, 409-424

Alessi, P.; Cortesi, A.; Torriano, G.; Visintin, D. (1989) Problems connected with protection of monuments from aggressive agents. 1° Simposio Internazionale: La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo, Bari, 383-387

Alía, J. M.; Sánchez, C. J.; Parras, J.; Edwards, H. G. M.; García Navarro, F. J. (1998) Application of FT-Raman spectroscopy to study of firing process in ceramic materials. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Clay Meeting, Aveiro 1998, 337-340

Alvarez de Buergo Ballester, M.; González Limón, T. (1994) Restauración de edificios monumentales. CEDES, 350 pp.

Amadori, M. L.; Lazzarini, L.; Massa, S. (1989) Il deterioramento da sodio cloruro di rocce compatte e porose a Venezia. 1° Simposio Internazionale: La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo, Bari, 83-89

Amberg, C. R.; Washburn, L. (1946) A wick for testing efflorescence tendencies of materials. *Journal of the American Ceramic Society*, **25** [1], 7-9

Amoroso, G.; Fassina, V. (1983) Stone decay and conservation. Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. Material Science Monograph 11, Elsevier, Amsterdam, 453 pp.

Arnold, A.; Zehnder, K. (1989) Salt weathering on monuments. I Simposio Internazionale "La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo". Bari, 31-58

Arribas, M. E.; Fernández, J.; García Aguilar, J. M. (1988) Análisis sedimentológico de los materiales lacustres (Formación de Gorafe-Huélago) del sector central de la depresión de Guadix. *Estudios Geológicos*, **44**, 61-73

## B

Barahona, E. (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 398 pp.

Barahona, E.; Huertas, F.; Pozzuoli, A.; Linares, J. (1985) Firing properties of ceramic clays from Granada province, Spain. *Mineralogica Petrographica Acta*, **29A**, 577-590

Barlow, S. G.; Manning, D. A. C. (1999) Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British Ceramic Transactions*, **98** [3], 122-126

Baronnet, A. (1997) Silicate microstructures at sub-atomic scale. *Geomaterials*, **324**, 157-172

Bearat, H.; Dufournier, D.; Nguyen, N.; Raveau, B. (1989) Influence de NaCl sur la couleur et la composition chimique des pâtes céramiques calcaires au cours de leur cuisson. *Revue d'Archéométrie*, **13**, 43-53

Benjouali, M.; López Acevedo, V.; López Andrés, S. (1998) Cristalización de cloruros en materiales cerámicos. I Características morfológicas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **21 A**, 46-47

Berti, P. (1979) Prove di laboratorio su elementi di mattoni trattati con resine siliconiche. Atti del Convegno "Il mattone di Venezia. Stato delle conoscenze tecnico-scientifiche", Venezia, 439-446

Bimson, M. (1969) The examination of ceramics by X-ray powder diffraction. *Studies in Conservation*, **14**, 83-89

Binda, L.; Baronio, G. (1984) Measurement of the resistance to deterioration of old and new bricks by means of accelerated aging tests. *Durability of Building Materials*, **2**, 139-154

Boynnton, R. S. (1980) Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York

Braga, J. C.; Martín, J. M.; Alcalá, B. (1990) Coral reefs in coarse-terrigenous sedimentary environments (Upper Tortonian, Granada Basin, Southern Spain). *Sedimentary Geology*, **66**, 135-150

Brearley, A. J. (1986) An electron optical study of muscovite breakdown in pelitic xenolith during pyrometamorphism. *Mineralogical Magazine*, **357**, 385-397

Brearley, A. J.; Rubie, D.C. (1990) Effects of H<sub>2</sub>O on the disequilibrium breakdown of muscovite + quartz. *Journal of Petrology*, **31**, 925-956

Brindley, A. J.; Nakahira, M. (1959) The Kaolinite-mullite reaction series: II, meta kaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, **42** [7], 34-318

Bruton, G. (1955) Vapour glycolation. *American Mineralogy*, **40**, 124-126

Burst, J. F. (1991) The application of clay minerals in ceramics. *Applied Clay Science*, **5**, 421-443

Butterworth, B. (1956) Lime Blowing: Some notes on the Literature. *Transactions of the British Ceramic Society*, **55**, 532-544

## C

Cabrera Garrido, J. M. (1979) Causas del alteración y métodos de conservación aplicables a los monumentos hechos con la piedra. *Materiales de Construcción*, **174**, 5-42

Cairo, A.; Muggia, A.; Riccardi, M. P. (1997) Le temperature di cottura dei laterizi di epoca romana: i manufatti dello scavo di Lomello (PV). 1ª Giornata di archeometria della ceramica: Il contributo delle analisi archeometriche allo studio delle ceramiche grezze e comuni. Il rapporto forma / funzione / impasto - Bologna, 162-168

Cameron, W. E. (1977) Mullite: substituted alumina. *American Mineralogist*, **62**, 747-755

Capel, J.; Huertas, F.; Linares, J. (1985) High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central Spain. *Mineralogica Petrographica Acta*, **29-A**, 563-575

Carreta, A.; Giovannone, C. (1989) Alterazione dei protettivi e fissativi sintetici applicati su supporti porosi interessati da fenomeni di migrazione e cristallizzazione di sali solubili: simulazioni sperimentali in laboratorio. 1º Simposio Internazionale: La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo – Bari. 503-509

Carrie, C.; Morel, D. (1975) Salissures de façades. Eyrolles, Paris

Chandhuri, S. P.; Patra, S. K. (2000) Electron-paramagnetic-resonance and Mossbauer-spectroscopy of transition-metal ion doped mullite. *Journal of Material Science*, **35**, 4735-4741

Charola, A. E.; Laurenzi Tabasso, M.; Santamaria, U. (1985) The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. V International Congress “Deterioration and Conservation of Stone”, Lausanne, 739-747

Charola, A. E.; Lazzarini, L. (1986) Deterioration of brick masonry caused by acid rain. *American Chemical Society*, 250-258

Chàvez, G. L.; Johns, W. D. (1995) Mineralogical and ceramic properties of refractory clays from central Missouri (USA). *Applied Clay Science*, **9**, 407-424

Clark, B. H.; Peacor, D. R. (1992) Pyrometamorphism and partial melting of shales during combustion metamorphism: mineralogical, textural and chemical effects. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **112**, 558-568

Colleparidi, M. (1990) Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings. *Materials and Structures*, **23**, 81-102

Cultrone, G.; de la Torre López, M. J.; Sebastián Pardo, E. M. (1998) Estudio de simulación en laboratorio de ladrillos antiguos. XIV reunión científica de la Sociedad Española de Arcillas - Santiago de Compostela, 3-5 septiembre 1997, 245-247

Cultrone, G.; de la Torre, M. J.; Sebastián, E. M.; Cazalla, O.; Rodríguez Navarro, C. (2000a) Behaviour of brick samples in aggressive environments. *Water, Air and Soil Pollution*, **119** [1-4], 191-207

Cultrone, G.; Sebastián, E.; Cazalla, O.; de la Torre, M. J.; Rodríguez Navarro, C. (2000b) Colorimetric analysis and decay behaviour of bricks. 5<sup>th</sup> International Symposium on The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Sevilla 2000, 86-87

Cultrone, G.; Sebastián Pardo, E.; Cazalla Vázquez, O.; Rodríguez Navarro, C.; de la Torre López, M. J. (2000c) Porosity changes of bricks during firing. 5<sup>th</sup> International Congress on Restoration of Architectural Heritage, Firenze 2000, 573-581

## D

Dabrio, C. J.; Martín, J. M.; Megias, A. (1982) Signification sédimentaire des évaporites de la depresión de Granada (Espagne). *Bulletin de la Société Géologique de France*, **24**, 705-710

de Andrés Gómez de Barreda, A.; Garcia Ramos, G., Raigón Pichardo, M.; Sánchez Soto, P. (1990a) Propiedades cerámicas de arcillas procedentes de Guadix (Granada). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **29**, 37-40

de Andrés, A.; García Ramos, G.; Muñoz Pascual, I.; Palacios, J. M.; Sánchez, P. (1990b) Arcillas cerámicas de la costa sur de Granada. 1. Zona Motril-Salobreña. En: "Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos - España '89", Ed. J. M<sup>a</sup> Rincon, cap. III, 47-52

de la Torre López, M. J.; Sebastián Pardo, E. (1996) The effect of urban pollution on construction materials: stone and brick. 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin 325-332

Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. (1966) An introduction to the rock-forming minerals. Longman, London

Delbrouck, O.; Janssen, J.; Ottenburgs, R.; Van Oyen, P.; Viaene, W. (1993) Evolution of porosity in extruded stoneware as a function of firing temperature. *Applied Clay Science*, **7**, 187-192

Derbez, M.; Lefevre, R. A. (1996) Le contenu microparticulaire des croûtes gypseuses de la cathédrale Saint-Gatien de Tours. Comparaison avec l'air et la pluie. 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of stone. Berlin, Germany, 359-370

Dictionary of Geological Terms (1962) American Geological Institute. Dolphin Reference Book C 360

Domínguez, E. A.; Ullmann, R. (1996) "Ecological bricks" made with clays and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, **11**, 237-249

Dondi, M. (1999) Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. *Applied Clay Science*, **15**, 337-366

Dondi, M.; Ercolani, G.; Fabbri, B.; Marsigli, M. (1998a) An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics. *Clay Minerals*, **33**, 443-452

Dondi, M.; Marsigli, M.; Morandi, N.; Piombi Barnabè, C. (1998b) Composition and ceramic properties of raw materials for tile and brick industry. A case history of pliocene-pleistocene lacustrine clays from Tuscany and Liguria (Italy). Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Clay Meeting, Aveiro 1998, 199-203

Dondi, M.; Marsigli, M.; Venturi, I. (1999) Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing. *British Ceramic Transactions*, **98** [1], 12-18

Duminuco, P.; Messiga, B.; Riccardi M. P. (1998) Firing process of natural clay. Some microtextures and related phase compositions. *Termochimica Acta*, **321**, 185-190

Duminuco, P.; Messiga, B.; Riccardi M. P.; Setti M. (1996a) The dynamics of firing process in clays: from “bulk” to “point” analysis. En: “Advances in clay minerals”, Spanish-Italian Meeting, 217

Duminuco P.; Riccardi M. P.; Messiga B.; Setti M. (1996b) Modificazioni tessiturali e mineralogiche come indicatori della dinamica del processo di cottura di manufatti ceramici. *Ceramurgia*, **26** [5], 281-288

Durán Suárez, J. A. (1996) Estudio de consolidantes y protectivos para restauración de material pétreo. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 370 pp.

## E

Eberhart, J. P. (1963) Etude des transformations du mica muscovite par chauffage entre 700 et 1200 °C. *Bulletin Société Française Minéralogie Cristallographie*, **86**, 213-251

Esbert, R. M.; Montoto, M.; Ordaz, J. (1991) La piedra como material de construcción: durabilidad, deterioro y conservación. *Materiales de Construcción*, **41** [221], 61-71

Esbert, R. M.; Ordaz, J.; Alonso, F. J.; Montoto, M.; González Limón, T; Álvarez de Buergo Ballester, M. (1997) Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos. Col·legi d'Apparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, Barcelona, 139 pp.

Esbert, R. M.; Ordaz, J.; Alonso, F. J.; Valdeón, L. (1984) Influencia de las características petrográficas en la durabilidad de areniscas utilizadas en los monumentos. I Congreso Español de Geología, II, 921-931

Espinosa Gaitán, J.; Villegas Sánchez, R.; Sebastián Pardo, E. (1996) Characterization of the bricks used in the construction of the Alcazaba (Malaga, Spain). 8<sup>th</sup> International Congress on deterioration of stone, Berlin, Germany, 1679-1685

Evans, I. S. (1970) Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue de Géomorphologie dynamique*, **4**, 153-177

Evans, J. L.; White, J. (1958) Further studies of the thermal decomposition of clays. *Transactions of British Ceramic Society*, **57** [6], 298

Everhart, J. O. (1957) Use of auxiliary fluxes to improve structural clay bodies. *Bulletin American Ceramic Society*, **36**, 268-271

## F

Fabbri, B. (1988) I metodi della mineralogia nella ricerca sui materiali ceramici, con particolare riferimento a quelli avanzati. *Mineralogica Petrographica Acta*, **31**, 179-188

Fabbri, B. (1998) Characteristics, uses and behaviour of the illitic-chloritic clays for the ceramics production. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Clay Meeting, Aveiro 1998, 34-46

Fabbri, B. (1990) Produzione ceramica e impatto ambientale. *Mineralogica Petrographica Acta*, **33**, 117-131

Fabbri, B.; Ercolani, G.; Galan, E.; Gonzalez, I.; Forteza, M.; Miras, A.; Carretero, M. I.; Aparicio, I. (1998) Firing of ceramic clays in industry and in laboratory: a comparative study for controlling F, Cl and S emission. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Clay Meeting, Aveiro 1998, 304-310

Fabbri, B.; Fiori, C. (1985) Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. *Mineralogica Petrographica Acta*, **29A**, 535-545

Fabbri, B.; Gualtieri, S.; Santoro, S. (1997) L'alternativa chamotte/calcite nella ceramica grezza: prove tecniche. 1<sup>a</sup> Giornata di archeometria della ceramica: Il contributo delle analisi archeometriche allo studio delle ceramiche grezze e comuni. Il rapporto forma / funzione / impasto - Bologna, 183-190

Facincani, E. (1993) Tecnología cerámica: los ladrillos. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 263 pp.

Fassina, V. (1976) A survey of air pollution and deterioration of stonework in Venice. *Atmospheric Environment*, **12**, 2205-2211

Fernández, J.; Bluck, B. J.; Viseras, C. (1991) A lacustrine fan-delta system in the Pliocene deposits of the Guadix Basin (Betic Cordilleras, South Spain). *Cuadernos Geología Ibérica*, **15**, 299-317

Fernández, J.; Rodríguez Fernández, J. (1991) Facies evolution of nearshore marine clastic deposits during the Tortonian transgression-Granada Basin, Betic Cordilleras, Spain. *Sedimentary Petrology*, **71**, 5-21

Fernández, J.; Soria, J. (1987) Evolución sedimentaria en el borde norte de la Depresión de Granada a partir del Turolense terminal. *Acta Geológica Hispánica*, **21-22**, 73-81

Fernández, J.; Soria, J.; Viseras C. (1996a) Stratigraphic architecture of the Neogene basins in the central sector of the Betic Cordillera (Spain): tectonic control and base-level changes. En: Tertiary Basin of Spain: The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics (Ed. P. F. Friend y C. J. Dabrio), 353-365. Cambridge University Press.

Fernández, J.; Viseras, C.; Soria, J. (1996b) Pliocene-Pleistocene continental infilling of the Granada and Guadix basins (Betic Cordillera, Spain): The influence of allocyclic and autocyclic processes on the resultant stratigraphic organization. In: Tertiary Basin of Spain: The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics (Ed. P. F. Friend y C. J. Dabrio), 366-371. Cambridge University Press.

Fernández Abajo, M. (1999) Optimización de los procesos de secado y cocción para lograr la mejora de la calidad, productividad y competitividad de las empresas cerámicas. III Jornadas de Alfarería y Cerámica, Bailen. Cámara Oficial de Comercio e Industria de la Provincia de Jaén, 155-186

Fiori, C. (1975) Efflorescenze su laterizi. Classificazione e problemi correlati alla loro comparsa. Composizione e origine. Efflorescenza e struttura fisica. *Ceramurgia*, **V**

Franke, L.; Schoppe, I. (1989) Deterioration of historic brick buildings. En: Science, technology and European cultural heritage. European Symposium, Bologna, 13-16 junio 1989

Fraser, H. (1986) Ceramic faults, and their remedies. London, A & C Black

Freestone, I. C.; Middleton A. P. (1987) Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, **51**, 21-31

Friedman, G. M.; Sanders, J. E. (1978) Principles of sedimentology. Ed. J. Wiley & Sons, 792 pp.

## G

Gaines, G. L.; Vedder, W. (1964) Dehydroxylation of muscovite. *Nature*, **201**, 495

Galán, E.; Fabbri, B.; González, I.; Forteza, M.; Miras, A.; Carretero, M. I. (1998) Emisiones producidas por la cocción de arcillas en la industria ladrillera de Bailen. II Jornadas sobre Alfarería y Cerámica. Cámara oficial de Comercio e Industria de la provincia de Jaén, 103-120

Gallegos, J. A. (1975) Los alpujárrides al O de Sierra Nevada. Tesis Doctoral – Universidad de Granada

Garavelli, C. L.; Liviano, R.; Vurro, F.; Zinco, M. (1990) Idromagnesite nei materiali di rivestimento della chiesa ipogea di S. Maria della Grazia (Laterza, Puglia). En: “Superfici dell’Architettura: Le Finiture”, Bressansone 1990, 189-197

García Pascua, N.; Sánchez de Rojas, M.; Frías, M. (1988) The important role of the color measurement in restoration works. Use of consolidants and water-repellents in sandstone. 8<sup>th</sup> International Congress on deterioration of stone, Berlin, Germany, 1351-1361

García Pascua, N.; Sánchez de Rojas, M.; Frías, M. (1999) Medidas de color en diferentes materiales de construcción. La restauración en edificios de arenisca. *Materiales de Construcción*, **49** [253], 29-45

García Ramos, G.; Mesa, J. M.; Ruiz Abrio, T.; Sánchez Soto, P. J. (1986) Arcillas sericíticas de Garlitos (Badajoz): Mineralogía y Propiedades cerámicas. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, **9**, 175-183

García Ruiz, J.M. (1992) “Peacock” viscous fingers. *Nature*, **356**, 113

Giles, R. V.; Evett, J. B.; Cheng Liu, P. D. (1994) Shaum's outline of fluid mechanics and hydraulics. McGraw-Hill, inc., 420 pp.

Goddard, E. N.; Trask, P. D.; De Ford, R. K.; Rove, O. N.; Singewald, J. T.; Querbeck, R. M. (1979) "Rock-Color-Chart". The Geological Society of America, Boulder, Co. U. S. A.

González, I.; Galán, E.; Miras, A.; Aparicio, P. (1998) New uses for brick-making clay materials from the Bailén area (southern Spain). *Clay Minerals*, **33**, 453-465

González García, F.; Romero Acosta, V.; García Ramos, G.; González Rodríguez, M. (1990) Firing transformation of mixture of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Applied Clay Science*, **5**, 361-375

González Garcia, F.; Sánchez Camazano, M. (1968) Differentiation of kaolinite from clorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Minerals*, **7**, 447-450

Grapes, R. H. (1986) Melting and thermal reconstitution of pelitic xenoliths, Wehr Volcano, East Eiffel, Germany. *Journal of Petrology*, **27**, 243-396

Guggenheim, S.; Chang, Y. H.; Koster Van Groos, A. F. (1987) Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *American Mineralogist*, **72**, 537-550

Guydader, J.; Denis, A. (1986) Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers. *Bulletin Engineering Geology*, **33**, 49-55

## H

Heathcote, K. A. (1995) Durability of earthwall buildings. *Construction and Building Materials*, **9**, 185-189

Huertas, J.; Huertas, F.; Linares, J. (1991) Evolución de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **14**, 71-78

Hülsmans, A.; Schmücker, M.; Mader, W.; Schneider, H. (2000) The transformation of andalusite to mullite and silica: Part 1. Transformation mechanism in  $[100]_A$  and  $[010]_A$  direction. *American Mineralogist*, **85**, 987-992

## J

Jaeschke, A. (1955) Keramische Geschichtszahlen. 9 volumenenes, Ber. Deutsche Keram. Ges.

Jordan, M. M.; Boix A.; Sanfeliu, T.; de la Fuente, C. (1999) Firing transformation of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Science*, **14**, 225-234

Jordan, M. M.; Sanfeliu, T.; Boix A.; de la Fuente, C.; González, I (1998) Dinámica mineral de cocción de materias primas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **21 A**, 120-121

Jornet, A. (1983) Características químicas y mineralógicas de las cerámicas de tres centros romanos de Suiza. 1<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, Torremolinos (Málaga), 7-11, Junio 1982, Tomo I, 463-472

Jornet, A.; Blackman, M. J.; Olin, J. S. (1985) 13<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> century ceramics from the Paterna-Manises area (Spain). *Ceramics and Civilization, Ancient Technology to Modern Science*. American Ceramic Society, 235-255

## K

Kiefer, C. (1956) Propriétés dilatométriques des minéraux philliteux entre 0 y 1400°. *Bulletin de la Société Française de Céramique*, **35**, 95-114

Klaarenbeek, F. W. (1961) The development of yellow colours in calcareous bricks. *Transaction British Ceramic Society*, **60**, 738-772

Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1967) X-ray procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons, New York

Kowalski, W. C. (1975) L'influence des variations de teneur en eau sur la résistance mécanique et la déformation des roches dans la zone d'altération. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, **12**, 37-43

Kreimeyer, R. (1987) Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science*, **2**, 175-183

Kretz, R. (1983) Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 277-279

Kuchitsu, N.; Ishizaki, T.; Nishiura, T. (1999) Salt weathering of the brick monuments in Ayutthaya, Thailand. *Engineering Geology*, **55**, 91-99

## L

Lagzdina, S.; Bidermanis, L.; Liepins, J.; Sedmalis, U. (1998) Low temperature dolomitic ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 1717-1720

La Iglesia, A.; González, V.; López Acevedo, V.; Viedma, C. (1997) Salt crystallization in porous construction materials. Estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, **176** [1-2], 111-118

Laird, R. T.; Worcerster, M. (1956) The inhibiting of lime blowing. *Transaction British Ceramic Society*, **55**, 545-563

Lapuente, M. P.; Aguarod, C. (1998) Estudio petrológico y geoquímico de cerámica romana en el valle medio del Ebro. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **21 A**, 122-123

Lapiente, P.; Ramírez, R. (1994) Estudio mineralógico y textural de ladrillos de tres monumentos mudéjares de Calatayud (Zaragoza). *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, **17** [1], 34-35

Lapiente Mercadal, M. P.; Ramírez Ingles, M. P.; Clark, P. (1995) Caracterización de ladrillos de monumentos mudéjares en Calatayud, Zaragoza. Composición mineralógica y datación por termoluminescencia. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, **18**, 41-54

Laurenzi Tabasso, M.; Santamaria, U. (1985) Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. En: V International Congress "Deterioration and Conservation of Stone", Lausanne, 697-707

Lazzarini, L. (1979) Treatment cards of Venetian monuments and Sculptures. En: 3<sup>th</sup> International Congress "Deterioration and Conservation of Stone", Venezia

Lazzarini, L.; Laurenzi Tabasso, M. (1986) Il restauro della pietra. Ed. CEDAM, 320 pp.

Lewin, S. Z.; Charola, A. E. (1979) The physical chemistry of deteriorated brick and its impregnation technique. En: "Il mattone di Venezia. Stato delle conoscenze tecnico-scientifiche", 189-214

Lorimer, G. W.; Cliff, G. (1976) Analytical electron microscopy of minerals. En: Electron Microscopy in Mineralogy. H. R. Wenk Ed. Springer-Verlag, New York, USA, 506-519

Lu, G.; Max Lu, G. Q.; Xiao, Z. M. (1999) Mechanical properties of porous materials. *Journal of Porous Materials*, **6**, 359-368

## M

Maggetti, M. (1982) Phase analysis and its significance for technology and origin. En: Archaeological Ceramics. Smithsonian Institution Press, 121-133

Maggetti, M. (1991) Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery. En: Convegno Europeo "Ricerche Archeometriche e Studi Archeologici sulla Ceramica antica", Roma, 4 pp.

Malesani, P. G.; Manganelli del Fà, C.; Sabatini, G. (1987) Sulla utilizzazione degli ultrasuoni per indagini sullo stato di degrado di opere in materiale lapideo. *Bollettino d'Arte*, **41** [1], 129-133. Ministero per i Beni Culturali e Ambientali.

Mandour, M. A.; Taha, A. S.; Serry, M. A. (1989) Ceramic properties of some Egyptian clayey deposits as related to their mineralogical and chemical composition. *Applied Clay Science*, **4**, 83-94

Maniatis, Y.; Simopoulos, A.; Kostikas, A. (1981) Moessbauer study of the effect of calcium content in iron oxide transformations in fired clays. *Journal of American Ceramic Society*, **64-5**, 263-269

Maniatis, Y.; Simopoulos, A.; Kostikas, A.; Perdikatsis, V. (1983) Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: the role of Ca. *Journal of the American Ceramic Society*, **66** [11], 773-781

Mapa geológico-minero de Andalucía (Escala 1:400.000) (1985). Ed. Junta de Andalucía, Consejería de Economía e Industria, Dep. Leg. M-30-147-1985

Martín Penela, A. (1987) Los grandes mamíferos del yacimiento achelense de la Solana del Zamborino (Fonelas, Granada). *Antropología y Paleoecología Humana*, **5**, 29-188

Martín Ramos, J. D. (1990) Programa de control y análisis del difractómetro de rayos X. Dep. Leg. M-11719

Matteini, M.; Moles, A. (1990) *Scienza e Restauro. Metodi di indagine*. Nardini Editore, 317 pp.

Maurenbrecher, A. H. P.; Suter, G. T. (1993) Frost damage to clay brick in a loadbearing masonry building. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **20**, 247-253

Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A. (1999) High temperature dehydroxylation of muscovite-2M<sub>1</sub>: a kinetic study by in situ XRPD. *Physics Chemis Minerals*, **26**, 375-381

Millán, J.; Molina, J. M.; Ruíz Ortíz, P. (1996) Mineralogical and sedimentological characterization of clay raw materials and firing transformations in the brick-making industry from the Bailén area (southern Spain). En: "Advances in clay minerals", Spanish-Italian Meeting, 230-232

Molera, J.; Pradell, T.; Vendrell Saz, M. (1998) The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization. *Applied Clay Science*, **13**, 187-202

Montoto, M. (1996) Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del Patrimonio Histórico. En: Cuadernos Técnicos "Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos", Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, 85-94

Moore, D. M.; Reynolds, R. C. (1989) X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 322 pp.

Munsell Color (1977) Munsell Soil Color Charts. Baltimore, Maryland

## N

NBE-FL-90 (1990) Muros resistentes de fabrica de ladrillo M.O.P.U.

Niggli, P. (1919) Untersuchungen an Karbonat und Chloridschmelzen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 106, 135-140

Nittmann, J.; Daccord, G.; Stanley, H. E. (1985) Fractal growth of viscous fingers: quantitative characterization of a fluid instability phenomenon. *Nature*, **314**, 141-144

NLT-105/72 (1972) Límite líquido por el método de la cuchara. CEDEX, Madrid

NLT-106/72 (1972) Límite plástico. CEDEX, Madrid

NORMAL 7/81 (1981) Assorbimento dell'acqua per immersione totale. Capacità di imbibizione. CNR-ICR, Roma

NORMAL 11/85 (1985) Assorbimento d'acqua per capillarità. Coefficiente di assorbimento capillare. CNR-ICR, Roma

NORMAL 29/88 (1988) Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Roma

Núñez, R.; Delgado, A.; Delgado, R. (1992) The sintering of calcareous illitic ceramics. Application in archaeological research. *Electron Microscopy*, 2, EUREM 92, Granada, Spain, 795-796

## O

Ordaz, J.; Esbert, R. M.; Montoto, M.; De Caso, M.; Alonso, F. J. (1984) - Estado de alteración y alterabilidad de la piedra de Villamayor: Interpretación petrográfica. Serie monografías, 3. De. Caja de Ahorros y M. P. de Salamanca, 85-95

Ortoleva, P.; Chadam, J.; Merino, E.; Sen, A. (1987) Geochemical self-organization II: The reactive-infiltration instability. *American Journal Science*, **287**, 1008-1040

Orts, M. J.; Escardino, A.; Amorós, J. L.; Negre, F. (1993) Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Applied Clay Science*, **7**, 193, 205

Ortiz y Sans, J. (1992) Vitruvio Polión, M.: Los diez libros de Arquitectura. AKAL, 277 pp.

## P

Paleni, A.; Curri, S. B. (1976) La contaminazione biologica sulla superficie delle opere d'arte. Proceeding of the International Symposium: "The Conservation of Stone", Bologna, 281-293

Parras, J.; Sánchez Jiménez, C.; Rodas, M.; Luque, F. J. (1996) Ceramic applications of middle Ordovician shales from central Spain. *Applied Clay Science*, **11**, 25-41

Pavía Santamaría, S. (1994) Material de construcción antiguo de Logroño y la Rioja Alta: petrografía, propiedades físicas, geología y alteración. Tesis Doctoral – Universidad de La Rioja, 247 pp.

Peters, T.; Iberg, R. (1978) Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceramic Bulletin*, **57** [5], 503-509

Peters, T.; Jenni, P. (1973) Mineralogical investigation of transformations upon firing of bricks. *Beiträge Geologischer Karte Schweiz Geologischer Technische Serie*, **50**, 5-59

Pliego RL-88 (1988) Pliego General de condiciones para la recepción de ladrillos cerámicos en las obras de construcción. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente

Preston, B.J.; Dempster, T.J.; Bell, B.R.; Rogers, G. (1999) The petrology of mullite-bearing peraluminous xenoliths: Implications for contamination processes in basaltic magmas. *Journal of Petrology*, **40**, 349-473

## R

Ren, K. B.; Kagi, D. A. (1995) Upgrading the durability of mud bricks by impregnation. *Building and Environment*, **30**, 433-440

Riccardi, M. P.; Messiga, B.; Duminuco, P. (1999) An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, **15**, 393-409

RILEM (1980) Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments, 175-253

Rincón, J. M.; Romero, M. (2000) Fundamentos y clasificación de las eflorescencias en ladrillos de construcción. *Materiales de Construcción*, **50** (260), 63-69

Rodríguez Gallego, M. (1996) Métodos térmicos. En: Cuadernos Técnicos “Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos”, Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, 43-45

Rodríguez Navarro, C.; Sebastián Pardo, E. (1994) Pollution-derived heavy metal enrichment on decayed building stones. *Mineralogical Magazine*, **59A**, 781-782

Rodríguez Navarro, C.; Sebastián Pardo, E. (1996) Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of the Total Environment*, **187**, 79-91

Rossi Manaresi, R. (1971) The treatment of stone. Proceeding of the International Symposium: “The Conservation of Stone”, Bologna, 81-104

Rubie, D. C. (1986) The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. *Mineralogical Magazine*, **50**, 399-415

Ruiz Bustos, A.; Fernández, J.; Morales, J.; Rodríguez Fernández, J.; Vera, J. A. (1990) Los materiales Plio-Pleistocenos del borde norte de la depresión de Granada. *Estudios Geológicos*, **46**, 270-290

Rye, O.S. (1976) Keeping your temper under control: Materials and Manufacture of Papuan Pottery. *Arch. and Phys. Anthropology in Oceania*, **11** [12], 106-137

## S

Sánchez, C.; Parras, J.; Barba, P.; Velasco, J.; Cerdeño, J. (1998) The effect of CaCO<sub>3</sub> content in moisture expansion of structural ceramics materials. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Clay Meeting, Aveiro 1998, 317-321

Sánchez Jiménez, C.; Parras Armenteros, J. (1998) Las arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real): influencia de la mineralogía en las propiedades tecnológicas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **21**, 17-28

Sánchez Navas, A (1999) Sequential kinetics of a muscovite-out reaction: A natural example. *American Mineralogist*, **84**, 1270-1286.

Sánchez Navas, A; Galindo Zaldivar, J. (1993) Alteration and deformation microstructures in biotite from plagioclase-rich dykes (Ronda Massif, S. Spain). *European Journal of Mineralogy*, **5**, 245-256.

Scherer, G. W. (1990) Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 3-14

Schmücker, M.; Schneider, H.; Poorteman, M.; Cambier, F.; Meinhold, R. (1995) Constitution of mullite glasses produced by ultra-rapid quenching of plasma-sprayed melts. *Journal of the European Ceramic Society*, **15**, 1201-1205

Schneider, H.; Pleger, R. (1993) The reconstructive 2/1- to 3/2-mullite transformation in the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich glass at 1570 °C. *European Journal of Mineralogy*, **5**, 515-521

Sebastián, E. M.; de la Torre, M. J.; Cazalla, O.; Cultrone, G.; Rodríguez Navarro, C. (1999) Evaluation of treatments on biocalcarenes with ultrasound. En: 6<sup>th</sup> International Conference on: Non-Destructive testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage - Roma, 1999, 357-370. © AIPnD & I.C.R.

Sebastián Pardo, E.; Rodríguez Gallego, M.; López Aguayo, F. (1980) Mineralogía de los materiales plioceno-pleistocenos de la depresión de Guadix-Baza. Formaciones de Guadix y lacustre. *Estudios Geológicos*, **36**, 209-219

Sebastián Pardo, E.; Rodríguez Navarro, C. (1996) Formación de costras negras en materiales pétreos ornamentales. *Ajimez*, **1**, 4-12

Segnit, E. R.; Anderson, C. A. (1972) Scanning electron microscopy of fired illite. *Transactions of British Ceramic Society*, **71**, 85-88

Shepard, F. P. (1954) Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, **24** [3], 151-158

Siméon Kabre, T.; Traore, K.; Blanchart, P. (1998) Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. *Applied Clay Science*, **12**, 463-477

Snger, S. S.; Singer F. (1963) *Industrial Ceramics*. Chapman & Hall Ltd. London

Soria, J. M.; Viseras, C.; Fernández, J. (1998) Late Miocene-Pleistocene tectono-sedimentary evolution and subsidence history of the central Betic Cordillera (Spain): a case study in the Guadix intramontane basin. *Geological Magazine*, **135** [4], 565, 574

Stepkowska, E. T.; Jefferis, S. A. (1991) Influence of microstructure on firing colour of clays. *Applied Clay Science*, **6**, 319-342

Stimmell, C.; Heimann, R.B.; Hancock, R.G.V. (1982) Indian Pottery from Mississippi Valley: Coping with Bad Raw Materials. En: *Archaeological Ceramics*, Smithsonian Institution Press, 219-228

Strazzerà, B.; Dondi, M.; Marsigli, M. (1997) Composition and ceramic properties of Tertiary clays from southern Sardinia (Italy). *Applied Clay Science*, **12**, 247-266

## T

Tite, M. S.; Maniatis, Y. (1975a) Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope. *Nature*, **257**, 122-123

Tite, M. S.; Maniatis, Y. (1975b) Scanning electron microscopy of fired calcareous clays. *Transaction of British Ceramic Society*, **74**, 19-22

Torf, K; Van Grieken, R. (1997) Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment*, **31** [15], 2179-2192

## U

Udagawa, S.; Urabe, K.; Hasu, H. (1974) The crystal structure of muscovite dehydroxylate. *Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, **69**, 381-389

UNE 7-136-58 (1958) Estabilidad de áridos frente a disoluciones de sulfato sódico o sulfato magnésico. A.E.N.O.R.

UNE 67-028-84 (1984) Ladrillos de arcilla cocida. Ensayos de heladicidad. A.E.N.O.R.

UNE 67-031-85 (1985) Ladrillos de arcilla cocida. Ensayo de succión. A.E.N.O.R.

## V

Valdeón, L; Esbert, R. M.; Grossi, C. M. (1993) Hydric properties of some Spanish building stones: a petrophysical interpretation. *Materials Issues in Art and Archaeology*, **3**, 911-916

Van Balen, K. (1996) Expert system for evaluation of deterioration of ancient brick masonry structures. *The Science of the Total Environment*, **189/190**, 247-254

Van Balen, K.; Binda, L.; Van Hees, R.; Franke, L. (1996) Damage to historic brick masonry structures. Masonry damage diagnostic system and damage atlas for evaluation of deterioration. 8<sup>th</sup> International Congress on deterioration of stone, Berlin, Germany, 1687-1693

Vassányi, I.; Szabó, A. (1993) Thermic dehydroxylation of muscovite-2M<sub>1</sub>. *Materials Science Forum*, **133-136**, 655-658

Veniale, F. (1990) Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics. En: Advanced Workshop "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones", Pavia (Italy), 1-45

Veniale, F. (1991) Raw materials and manufacturing processes in ancient ceramic products. En: Convegno Europeo "Ricerche Archeometriche e Studi Archeologici sulla Ceramica antica", Roma, 5 pp.

Vera, J. A.; Rodríguez Fernández, J. (1988) Una modificación del modelo genético para la formación Molicias (Tortoniense Superior, depresión de Guadix, S de España). *Geogaceta*, **5**, 26-29

Villegas, R. (1996) Ensayos y técnicas para evaluar la eficacia de los tratamientos. En: Cuadernos Técnicos "Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos", Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, 151-160

Vos, B. H. (1976) Waterabsorption and drying of materials. Proceedings of the International Symposium: The Conservation of Stone, I. Rossi Menaresi ed., Bologna, 679-694

Vos, B. H. (1978) Hygric methods for the determination of the behaviour of stones. Unesco-Rilem International Symposium, Paris, 3-8, 19 pp.

## W

Wardlaw, N. C.; McKellar, M. (1981) Mercury porosimetry and the interpretation of porous geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, **29**, 127-143

Warren, J. (1999) Conservation of Brick. Ed. Butterworth Heinemann, 294 pp.

Webb, T. L. (1952) Chemical aspects of the unsoundness and plasticity in building limes. *The South African Industrial Chemist*, 290-294

Whiteley, P.; Russman, H. D.; Bishop, J. D (1977) Porosity of building materials. A collection of published results. *Journal Oil Col. Chem. Association*, **60**, 142-150

Wiebusch, B.; Hauch, D.; Seyfried, C. F. (1997) Impact of sewage sludge ashes on brick manufacturing. Technical aspects and environmental compatibility. 7<sup>th</sup> Japanese-German Workshop on Waste and Sludge Treatment, Kyoto, 1-14

Wiebusch, B.; Ozaki, M.; Wantanabe, H.; Seyfried, C. F. (1998) Assessment of leaching tests on construction material made of incinerator ash (sewage sludge): investigations in Japan and Germany. *Water Science Technology*, **38** [7], 195-205

Wiebusch, B.; Seyfried, C. F. (1997) Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Science Technology*, **36** [11], 251-258

Winkler, E. M. (1987) Weathering and weathering rates of natural stone. *Environmental Geology and Water Science*, **9** [2], 85-92

Winkler, H. (1974) Petrogenesis of metamorphic rocks. Ed. Springer-Verlay, New York, 320 pp.

Winkler, H. G. F. (1954) Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineral-bestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. *Berliner Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 36, 327-333

Worden, R. H.; Champness, P. E.; Droop, G. T. R. (1987) Transmission electron microscopy of pyrometamorphic breakdown of phengite and chlorite. *Mineralogical Magazine*, **51**, 107-121.

Wyszecki, G.; Stiles, W. S. (1982) *Colour Science. Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*. 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons