T. Prov. 24/35
S/131

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 21/01/02
ENTRADA NUM. 128

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
b13376524
C15452268

TESIS DOCTORAL

MORTEROS DE CAL. APLICACIÓN EN EL PATRIMONIO HISTÓRICO

OLGA CAZALLA VÁZQUEZ

Enero de 2002

UNIVERSIDAD DE GRANADA
9 ENE 2002
COMISIÓN DE DOCTORADO

I.S.B.N. 84-95819-0
D.L. Dep. GR. 807-2003

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

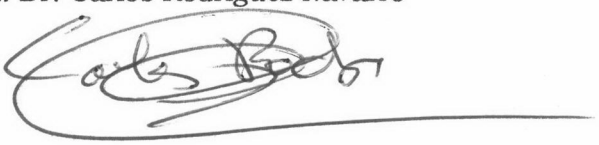
MORTEROS DE CAL. APLICACIÓN EN EL PATRIMONIO HISTÓRICO

Tesis presentada por OLGA CAZALLA VÁZQUEZ para optar al Grado de Doctora en Ciencias (Sección Geológicas)

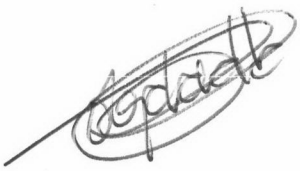
Los Directores:

Prof. Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo

Prof. Dr. Carlos Rodríguez Navarro



La Doctoranda:



Olga Cazalla Vázquez

Granada, Diciembre de 2001

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo y Dr. Carlos Rodríguez Navarro, Directores de esta Tesis Doctoral. Ambos me animaron a introducirme en el mundo de la Restauración ayudándome a salvar los obstáculos que se presentaron. Además de Directores, son entrañables amigos.

Al Dr. Miguel Ortega, Director del Departamento y amigo, por su ayuda prestada en todo momento, y por haber sido constante a la hora de animarme y apoyarme.

A todo el Departamento de Mineralogía y Petrología, quienes han estado animándome sobre todo en estos dos últimos años, haciendo una especial mención por su constante interés a la Dra. Inmaculada Palomo, Dra. Purificación Fenol, Dr. Fernando Bea y Dra. Pilar Montero.

A Agustín Rueda, por su imperturbable paciencia y verdadera maestría en la elaboración de las láminas delgadas y cortes de probetas de esta Tesis Doctoral, 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 mis compañeros de C.I.C., en especial a todos aquellos que han participado de un modo u otro, directamente en la adquisición de los datos incluidos en esta Tesis Doctoral: Alicia e Isa (SEM), Mª de Mar (TEM), Conchi y Juande (PMB), Migue (TG), Bendi (AAS y ATP), Miguel Angel y Paco Luis (LAI) y Ambrosio (FOT).

Al Prof. Ugo Zezza, del Dip. To di Science della Tierra della Università de Pavia, quien en todo momento me ofreció su ayuda y me dio sabios consejos.

A la Dra. Mª José de la Torre, que a pesar de la distancia, siempre ha estado ahí, dispuesta a echar una mano y aportando muy buenas ideas a esta Tesis Doctoral.

A la Dra. Francisca Martínez Ruiz, incondicional del Departamento y amiga, con quien he compartido almuerzos fugaces y mucha complicidad a lo largo de estos años.

A mis compañeros de Trabajo: Giuseppe y Lucia a quienes nunca sabré como agradecerles la ayuda prestada durante estos años, sobre todo en mis ausencias de las mañanas. A Kerstin, por su ayuda y consejos.

A la Escuela de Arquitectura Técnica en especial a Ignacio Valverde, José Rodríguez Montero, Miguel Rosua y Jesús (el de las maderas). Por permitirme utilizar los laboratorios y la maquinaria normalizada disponible. Por su ayuda en la labor tediosa de la preparación de las probetas.

Al Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico por haber subvencionado parte de esta Tesis Doctoral y por la ayuda ofrecida en especial a Rosario Villegas, Jesús Espinosa y Esther Ontiveros.

También quiero agradecer a Abdelmalek Fkihech, a cales Granada S.A. y SCA S.A. por la ayuda y disponibilidad de los materiales empleados en esta Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros y amigos: Irene, Antonio, Alpiste, Cesar, Salva, Javi, Isabel, Fran, Fernando. A Pilar, quien ha sufrido las mismas etapas que yo.

A mis familiares y amigos, por su apoyo constante durante estos años. Particularmente agradezco la ayuda prestada a dos personas muy especiales que me han ayudado a poner bonita esta Tesis Doctoral, a Enrique Maresca y a Pedro Pajares por su habilidad y maestría en plasmar conceptos en la mayoría de las figuras introductoras de esta memoria. A Mª Carmen, Mar, Joti, Sonia, Victor y Juan. A mis padres y a mi hermano.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS 1
II. ANÁLISIS DOCUMENTAL 9
II.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS 11
Introducción 11
II.1.2. Morteros prehistóricos 13
II.1.3. Morteros egipcios 13
II.1.4. Morteros griegos 14
II.1.5. Morteros romanos 14
II.1.6. Morteros medievales 15
II.1.7. Morteros islámicos 15
II.1.8. Morteros del Renacimiento y del Barroco 15
II.1.9. Morteros modernos 15
II.1.10. Morteros actuales 16
II.2. COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MORTEROS 17
II.2.1. INTRODUCCIÓN 17
II.2.2. CONSTITUYENTES DE LOS MORTEROS 18
II.2.2.1. ÁRIDO 18
Tipos de áridos 18
Características texturales y composicionales de los áridos 18
Características físico-químicas que debe tener un árido 20
II.2.2.2. AGLOMERANTES 21
Cal 21
Ciclo de la cal 21
Calcinación 21
Apagado o hidratación de la cal 23
Carbonatación 27
Tipos de cales 29
Yeso 31
Cemento 32
Otros aglomerantes (ligantes) 33
II.2.2.3. ADITIVOS 33
Tipos de aditivos 34
El metacaolin 34
Propiedades de la caolinita 35
Propiedades que el metacaolin confiere a los morteros 36
Reacciones que se produce entre la cal y el metacaolin 36
Nuevas fases formadas 37

II.2.2.4. AGUA 38
II.2.3. DOSIFICACIÓN DE LOS MORTEROS 38
II.2.4. CLASIFICACIÓN DE LOS MORTEROS 39
II.2.5. MORTEROS DE CALES CALCÍTICAS Y CALES DOLOMÍTICAS 40
II.2.6. RETRACCIÓN DE LOS MORTEROS DE CAL 41
II.3. GLOSARIO 43
III. MATERIALES Y METODOLOGÍA DE ESTUDIO 51
III.1. MATERIALES EMPLEADOS 53
III.2. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS 57
III.2.1. INTRODUCCIÓN 57
III.2.2. PREPARACIÓN DEL ÁRIDO 57
III.2.3. PREPARACIÓN DE LA CAL VIVA DOLOMÍTICA 58
III.2.4. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS 58
a) Adición de los materiales constituyentes del mortero 58
b) Amasado 59
c) Enmoldado y compactación 59
d) Desmoldado 60
e) Conservación y curado 60
III.3. MUESTREO 63
III.4. METODOLOGÍA DE ESTUDIO 65
III.4.1. INTRODUCCIÓN 65
III.4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS 68
III.4.2.1. Difracción de Rayos X 68
III.4.2.2. Microscopia óptica de luz transmitida 69
III.4.2.3. Microscopia electrónica de barrido 70
III.4.2.4. Microscopia electrónica de transmisión 70
III.4.2.5. Análisis granulométrico 71
III.4.2.6. Análisis termogravimétrico 71
III.4.2.7. Pruebas con fenolftaleina 72
III.4.3. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS 74
III.4.3.1. Medidas de propagación de pulsos ultrasónicos 74
III.4.3.2. Retracción de volumen 75
III.4.3.3. Ensayos mecánicos 75
III.4.3.4. Análisis porométrico 76
III.4.3.4. Colorimetría 77
III.4.3.6. Propiedades hídricas 77
III.4.4. Tratamientos de consolidación y protección 78
III.4.5. Ensayos de alteración acelerada 79
III.4.5.1. Ensayos de heladicidad 81
III.4.5.2. Ensayos de humedad-sequedad 81
III.4.5.3. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total 82
III.4.5.4. Ensayos de succión capilar de soluciones salinas 83
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 85
IV.1. ESTUDIO DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA ELABORACIÓN DE LOS MORTEROS 87
IV.1.1. LAS CALES. 87
IV.1.2. LOS ÁRIDOS 97
IV.1.3. EL METACAOLIN 98
IV.2. ESTUDIO DE LA CALIDAD TÉCNICA DE LOS MORTEROS 103
IV.2.1. CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONALES Y TEXTURALES DE LOS MORTEROS 103
IV.2.2. CARBONATACIÓN DE LOS MORTEROS 109
IV.2.2.1.Transformación de portlandita a calcita 109
a) Evaluación del proceso mediante difracción de rayos X 109
b) Evaluación del proceso mediante termogravimetría 117
c) Evaluación del proceso mediante pruebas con fenolftaleina 124
IV.2.2.2. Cambio de las propiedades físico-mecánicas 128
a) Análisis del sistema poroso 128
b) Reducción de volumen 138
c) Comportamiento hídrico 143

d) Ultrasonidos 147
e) Propiedades mecánicas 153
f) Colorimetría 156
IV.2.3. TRATAMIENTOS DE CONSOLIDACIÓN Y PROTECCIÓN 159
IV.2.3.1. Variación de peso en muestras tratadas 160
IV.2.3.2. Modificaciones cromáticas superficiales 163
IV.2.3.3. Modificaciones del sistema poroso 163
IV.2.3.4. Modificaciones de las propiedades hídricas 166
IV.2.4. COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A ENSAYOS DE ALTERACIÓN ACELERADA 173
IV.2.4.1. Hielo-deshielo 174
IV.2.4.2. Humedad-sequedad 180
IV.2.4.3. Cristalización de sales por inmersión total 184
IV.2.4.4. Efecto de diferentes soluciones salinas en morteros de cal 190
V. CONCLUSIONES 201
V.1. Conclusiones parciales 203
V.2. Conclusiones finales 209
BIBLIOGRAFÍA 213
ANEXO 233

Capítulo I

Introducción y Objetivos

I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

En la mayoría de las ciudades de nuestro entorno cultural, sobre todo a partir de finales del siglo XIX y hasta nuestros días, se ha planteado la necesidad de recuperar los centros históricos que en la mayoría de los casos constituyen "ciudades museo". Para ello ha sido necesario crear una política de intervención, ya que frecuentemente no se clarifican numerosos aspectos sobre la conservación y rehabilitación y que definirían lo que actualmente se entiende por Restauración. Para llevarla a efecto, se crearon unas Cartas Internacionales (*Primera Carta del Restauro, 1883; Carta de Atenas, 1931, etc.*) en las cuales se recogen numerosas propuestas y recomendaciones acerca de como debe hacerse una correcta restauración.

La definición de Restauración se ha modificado a lo largo del tiempo. Es a partir del siglo XIX cuando comienzan a aparecer diferentes acepciones que dan al término restauración significados bastante diversos:

- **Corriente integradora**, para la que *"Restaurar un edificio no significa conservarlo, repararlo o rehacerlo, sino obtener su completa forma prístina, incluso aunque nunca hubiera sido así...Es preciso situarse en el lugar del arquitecto primitivo y suponer qué cosa haría el si volviera al mundo y tuviera delante de sí el mismo problema"* (Viollet-le-Duc, 1814-1879).

- **Corriente fatalista** o de la no intervención ya que *"...es imposible, tan imposible como resucitar a un muerto, restaurar nada que haya sido grande o hermoso en arquitectura"* (Ruskin, 1819-1900).

- **Corriente de la mínima intervención**, la cual llega a un compromiso intermedio entre las dos anteriores, y que consiste en la mínima intervención, aunque admitiendo intervenciones en casos extremos, en tal caso estas nuevas partes deben ser perfectamente diferenciadas del resto de la obra (Camilo Boito, 1836-1914).

De todo lo anteriormente reseñado, se deduce que Restauración es un término difícil de definir, ya que no existe acuerdo entre conservar o no conservar. Se llega por tanto a la conclusión de que una buena restauración es característica de cada momento, y va a depender de la exigencias del mismo, *"La Restauración*

es sólo buena para la época que la justifica y puede ser mala para la siguiente".

Hoy en día los puntos básicos de una buena restauración se resumen en lo siguiente:

- Intervención mínima.
- Respeto a la autenticidad.
- Diferenciación clara de lo existente y lo restaurado.
- Rechazo de reglas generales, reconociendo la individualidad de cada restauración.
- Limitar las intervenciones a casos de verdadera necesidad.
- Uso de materiales compatibles basados en el estudio de materiales históricos.

Tomando como referencia estos puntos básicos de una buena restauración, *el objetivo principal de esta memoria es el estudio y ensayo de morteros de cal tradicionales para su posible uso como materiales de construcción en posibles intervenciones de Conservación o Restauración y su aplicación en el Patrimonio Histórico.* En este sentido, es preciso indicar que los morteros de cal son materiales tradicionales por excelencia (Figura 1), los cuales se fabricaron a partir de una selección cuidadosa de materias primas; eran compatibles con los demás elementos de fábrica y tenían un comportamiento activo en el monumento ya que servían para absorber la agresividad del medio y el estrés interno de las fábricas

Los morteros de cal los podemos encontrar en las construcciones antiguas como:

- **Mortero de rejuntado**: en la actualidad las intervenciones de restauración relacionadas con este material de construcción consisten en reemplazarlos por morteros de cemento, que adquieren una elevada resistencia mecánica, pero son incompatibles con los otros elementos de fábrica (piedra, ladrillo, etc.) ya que presentan elevada microporosidad, gran adherencia al sustrato, alto coeficiente de conductividad térmica y dilatación térmica, y elevado contenido en sales, lo que unido a un importantísimo impacto visual, agrava los problemas que se pretendían subsanar.

- **Mortero de revestimiento** (enlucidos): dada la baja durabilidad de los materiales que los conformaban, cumplían una misión protectora ("superficie de sacrificio"). Normalmente están formados por una sucesión de capas

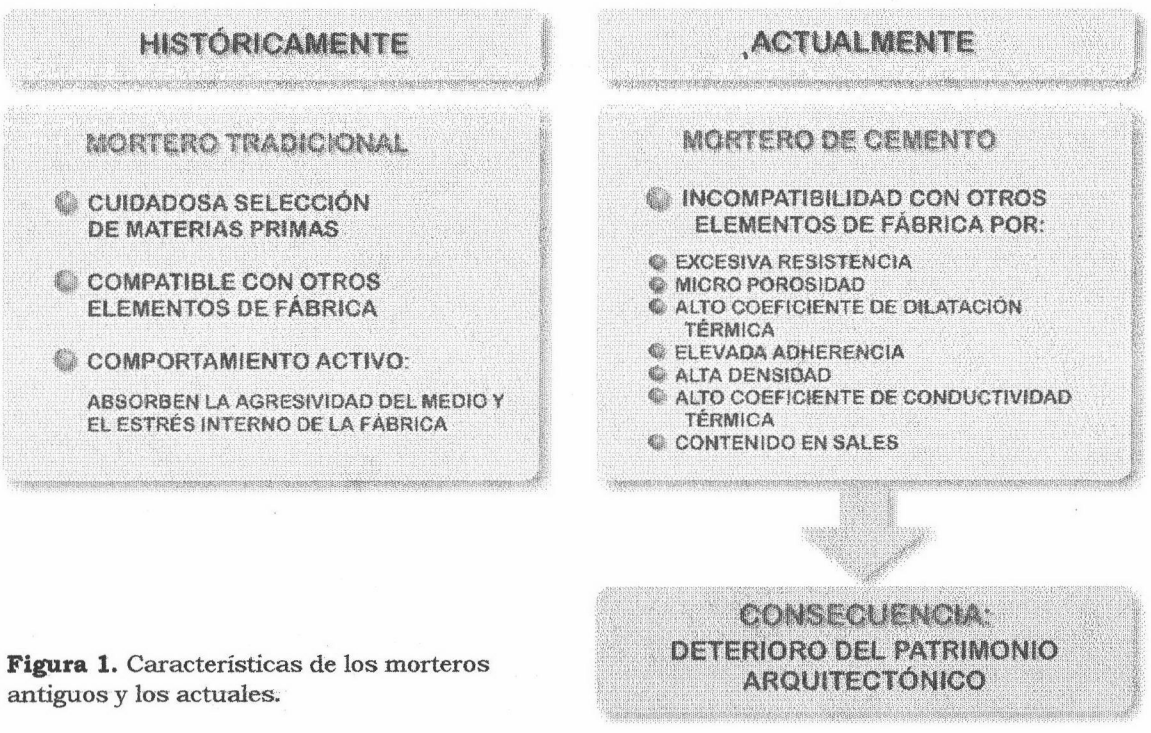


Figura 1. Características de los morteros antiguos y los actuales.

con diferentes características en cuanto al tamaño de poro, resistencia mecánica y granulometría que decrecían hacia el exterior; consiguiéndose, por tanto, que las capas sufrieran un descenso en la capilaridad, un aumento en la evaporación, y una progresiva flexibilidad y debilidad hacia el exterior, lo que permitían su fácil y eficaz mantenimiento.

Hoy en día existe una tendencia marcadamente *"petrófila"* (Wright, 2000), es decir, descubrir la piedra subyacente eliminando para ello el recubrimiento original (mortero de cal, enlucidos finos, etc.), lo cual tiene casi siempre consecuencias desastrosas para el edificio. Los documentos sobre intervenciones en Monumentos Históricos elaborados por expertos en el campo de la conservación, son tajantes en cuanto a la necesidad de conservar los revestimientos, sobre todo a partir del año 1972, con recomendaciones específicas sobre la necesidad de respetarlos y la manera de hacerlo.

Considerando lo anteriormente expuesto, y viendo la necesidad de investigar y ofrecer materiales tradicionales elaborados a base de cal y con aplicación en la Restauración de morteros de cal antiguos, se ha acometido el estudio de nuevos morteros de restauración, teniendo siempre presente las características de los morteros antiguos existentes en el Patrimonio Arquitectónico, y llevando a cabo además un estudio comparado entre morteros antiguos y actuales de restauración. Para ello ha sido preciso conocer algunos aspectos del mortero original en el monumento que se resumen a continuación:

- Trabajos de campo, que incluyen la consulta de documentación e información del monumento y la toma de muestras; todo ello en colaboración con expertos de distinta formación (químicos, físicos, geólogos, ingenieros, arquitectos, arqueólogos, historiadores, etc.).
- Función del mortero en el monumento, es decir, si un mortero es de rejuntado, de revestimiento, etc.
- Identificación de las causas y mecanismos de deterioro.
- Identificación y evaluación de parámetros fundamentales.

Una vez conocido en detalle el mortero antiguo (Figura 2), se elabora el mortero nuevo en el laboratorio, con unas características similares y de acuerdo con la definición de lo que debe ser un buen mortero de restauración (Rossi-Doria, 1986) y que son:

- Reproducción lo más similar posible al mortero que va a sustituir en lo que se refiere a aspectos de color, textura, etc.
- Que sea compatible con los demás elementos de fábrica (piedra, ladrillo, mortero, etc). La porosidad debe ser como mínimo igual y a ser posible mayor que la del mortero original. La resistencia a compresión del mortero de restauración debe ser menor o

Figura 2. Morteros antiguos y de restauración.

como máximo igual que la del mortero original.

- Su puesta en obra debe ser: de fácil trabajabilidad, rapidez y seguridad en su colocación.
- Sus características físico-mecánicas semejantes a los demás elementos de fábrica.
- Que sea de elevada compacidad, docilidad y mínima retracción. Con una aplicación adecuada, de modo que sea capaz de amortiguar cualquier movimiento de la fábrica.
- Adherencia adecuada.
- Impermeables al agua, pero no al vapor de agua.
- Duraderos y resistentes a los agentes externos. Debe tener un mínimo contenido en sales solubles e iones libres.

Las cuestiones que tienen que resolverse, con el objeto de esclarecer la compatibilidad de los nuevos morteros de restauración con los ya existentes en edificios históricos, y cuales son los más apropiados en un contexto determinado son:

1. Caracterizar los morteros históricos como material de construcción, así como sus componentes.
2. Criterios de formación y componentes de morteros, adecuados en cada caso para un uso concreto.
3. La metodología de preparación de morteros y utilización.

Una vez hecha esta breve introducción sobre que es un mortero, que función desempeña en el edificio, porqué se debe intervenir y que características debe tener un mortero de restauración, a continuación se expondrán cuales son los objetivos de esta memoria.

OBJETIVOS

Los objetivos específicos de este Trabajo de Investigación han sido:

Objetivo 1

Crear distintos tipos de morteros de restauración similares a los que han sido empleados a lo largo de la historia, teniendo en cuenta la disponibilidad de los materiales en el entorno, con el fin de facilitar la labor de los profesionales con competencias en la conservación del Patrimonio Arquitectónico, con el fin de obtener para cada caso particular de intervención, el mortero más adecuado o más similar al que va a sustituir

Objetivo 2

Poner a punto un método de elaboración de probetas normalizadas para este fin, dada la falta de documentación y normativa en morteros de cal, ya que la normativa existente se refiere exclusivamente a morteros de cemento.

Objetivo 3

Determinar su calidad técnica a través de:

- La evaluación de la rapidez y forma del proceso de carbonatación, contrastando los resultados obtenidos con distintas técnicas instrumentales.
- El empleo de cales con distintos tiempos de hidratación (envejecimiento).
- Efecto que produce el empleo de aditivos puzolánicos.
- La respuesta a distintos fenómenos de alteración.
- Aplicación de productos de tratamientos de consolidación y protección

La metodología de trabajo seguida en esta memoria, pretende adaptarse y reflejar a grandes rasgos las recomendaciones del *Grupo de Trabajo para el Estudio de Morteros Antiguos* (Furlan et al, 1981) y que se resumen a continuación:

Definición y objeto de la investigación de morteros antiguos. Es importante justificar la razón de la investigación, mostrando su aplicabilidad a la conservación y su contribución al conocimiento fundamental (**Capitulo I. Introducción y objetivos**).

Familiarizarse con la bibliografía, literatura general, documentación y archivos concernientes a morte-

ros antiguos, ya que proporcionan información de los métodos tradicionales, de los materiales y de las técnicas de trabajo (**Capítulo II.1. Antecedentes históricos. Capítulo II.2. Composición y características de los morteros**).

Confección de un glosario o diccionario de los términos más comunes en el estudio de morteros antiguos (**Capítulo II.3. Glosario**).

Especificación de las dimensiones y formas de las muestras y normativa para su descripción, incluyendo documentación fotográfica y bocetos (**Capítulo III.1. Materiales empleados y Capítulo III.2. Elaboración de las probetas**).

Definición de los procedimientos analíticos estandarizados (**Capítulo III.3. Muestreo y Capítulo III.4 . Metodología de estudio**).

Creación de un banco de muestras que hayan sido exhaustivamente analizadas y tratamiento de los resultados correspondientes (**Capítulo IV. Resultados y Discusión**).

Propuestas para la conservación y restauración de morteros en edificios históricos (**Capítulo V. Conclusiones**).

De todas formas, hay que considerar que los materiales que se utilizan hoy en día no son siempre los mismos que se usaron en la antigüedad, y que no son siempre usados con la misma función. Los estudios nos permiten conocer la composición de un mortero antiguo, pero no todos los aspectos tecnológicos relativos a su fabricación.

Destacar que, entre otros aspectos, esta Tesis Doctoral tiene una clara utilidad, derivada del interés que tiene el análisis de morteros históricos para los centros dedicados al estudio y conservación de edificios históricos, en los tres campos siguientes (Martín Pérez, 1990):

1. Restauración y conservación de Monumentos. Si el análisis muestra que el mortero está en buen estado de conservación, se puede utilizar para la restauración un mortero análogo o de composición similar que esté en armonía con la construcción antigua y satisfaga las exigencias de aquella. En caso contrario, se impone un estudio mas completo para conocer las razones por las que el material no ha desempeñado eficazmente el cometido que tenia asignado.
2. Estudio de las relaciones entre la composición de los morteros y la cronología de las construcciones (consideraciones arqueométricas).
3. Estudio de sitios arqueológicos. El conocimiento de la composición de los morteros presenta un indudable interés histórico y científico cuando se dispone de morteros perfectamente datados.

CAPÍTULO II

ANÁLISIS DOCUMENTAL

II.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

INTRODUCCIÓN

Existen datos relevantes sobre el empleo de la cal desde tiempos muy remotos de la historia y a lo largo de toda la geografía, con la excepción de Europa Central y Septentrional (Furlan y Bissenger, 1975), incluso se menciona en la Biblia (Deuter. 27,2. *"Orden de escribir la ley en piedras sobre el Monte Ebal: Y el día que pases el Jordán a la tierra que tu Dios te da, levantarás piedras grandes, y las revocarás con cal"*). El empleo de la cal como ligante tiene su origen en el Neolítico, y su uso como mortero de cal propiamente dicho, se atribuye a los griegos y romanos (Furlan y Bissenger, 1975; Malinowski, 1981). También se utilizó en Bizancio, Creta y Rodas (Moropolou, 1970; Sumanov et al., 1995; Gulec y Tulun, 1997) y a lo largo de los siglos XII al XVIII en toda la geografía, lo que se conoce a través de estudios, caracterizaciones y reconstrucciones completas de algunos monumentos históricos (Baldi, 1981, Sharma et al., 1995 Lezzerini, 1996-1997; Berlucchi y Corradini, 1995; Ersen et al., 1995; Ma, 1995; Deloye, 1991; Meucci y Rossi Doria, 1981; Piana y Armani, 1981; Biscontin et al., 1981; Armani y Piana, 1981).

Hay que destacar que existieron periodos de tiempo históricos, en los cuales el empleo de la cal fue prácticamente inexistente, y ello estuvo condicionado principalmente por (Lynch, 1998):

- *La época* en sí, ya que cada periodo arquitectónico está caracterizado por una tecnología y forma constructiva, lo cual implica el uso de materiales y métodos específicos. Por lo tanto, reparar construcciones históricas, requiere un conocimiento de los métodos de construcción antiguos.

- *El lugar geográfico*: aspecto muy importante, porque además del periodo constructivo, los materiales empleados y su modo de preparación, van a estar condicionados por la geología local de la zona; así nos encontramos algunos sitios históricos donde la cal empleada ha sido dolomítica, como el hecho de su disponibilidad en el medio (Atzeni et al., 1996) y ello es debido probablemente a la naturaleza de la roca local utilizada como materia prima. También, en un mismo edificio histórico pueden variar sus propiedades en tan sólo una distancia de unos pocos metros, como es el caso de la Catedral de Pamplona, en la cual se han identificado al menos 6 tipos de morteros diferentes, que corresponden a edades y etapas

arquitectónicas distintas (Álvarez et al., 1996). Así mismo, se puede explicar la escasa utilización de los morteros de cal en la época egipcia, quizás debido a la escasez de materias primas (madera) necesaria como combustible para calcinar la piedra caliza.

A lo largo del tiempo, tanto el uso como la función de la cal han ido modificandose. Se ha utilizado en la construcción como mortero constituyendo la propia fábrica, como consolidante, y como capa protectora o como decoración, dado que proporciona numerosas posibilidades de acabado, textura y color. Desde 1900, tras el descubrimiento del cemento portland, la mayor parte de la cal fue usada en la industria como producto químico. En 1973 el 92 % de la cal producida se usaba en la industria química o como material para la agricultura (Watkins, 1983). Actualmente se utiliza también para el control de la polución y en tratamientos de aguas, en metalurgia, vidrios y como cargas minerales (Bessey, 1975).

II.1.1. Morteros prehistóricos.

De los primeros años de la era paleolítica, no existen datos sobre materiales aglutinantes usados para unir fragmentos líticos; es en el neolítico, cuando a partir de la construcción de monumentos megalíticos, se comienza a usar cementantes con arcilla a la que le añadían agua para adquirir trabajabilidad y al secarse una notable dureza (Sersale, 1991). El uso de la cal proviene de los primeros años de la prehistoria (neolítico y eneolítico), cuando se descubre el fuego, y pueden calcinarse las piedras que en contacto con el agua endurecían, aunque su uso comienza a ser más frecuente en la edad de bronce. Es sorprendente el amplio conocimiento sobre los materiales y las técnicas constructivas de civilizaciones de la época prehistórica, procedentes sobre todo del cercano Oriente y Mesopotamia.

Los primeros vestigios, se remontan al año 7000 a. J.C., en la ciudad de Jericó (Malinowski, 1981), la más antigua ciudad neolítica fortificada. En ella se han encontrado casas construidas con ladrillos, suelos hechos con morteros de cal y superficies pulidas. Estos restos han podido datarse mediante la técnica del C^{14}, por contener restos orgánicos (Furlan y Bissegger, 1975). También se han encontrado restos arqueológicos en la villa neolítica de Çatal Hüyük (Turquía), que datan del 6000 a. J. C. (en internet: http://www.geocities.com/ cockvilcherz/ cemento.htm); se trata de morteros de tierra, con cenizas y restos de huesos de color negro, utilizados en la construcción de las paredes, y que evidencian que aún no disponían de un auténtico ligante (Malinowski y Garfinkel, 1991).

Se han llegado a hacer descripciones detalladas de restos de morteros de cal (arquitectónicos o no) encontrados en el neolítico (Kingery et al., 1988) en ciudades como Hayonin Cave, Eynan, Yiftahel, Çatal Hüyük, Hacilar, Tell- Ramad, Byblos, y ´Ain Ghazal, Jericó; con lo que se confirma que los constructores neolíticos eran buenos conocedores de la técnica y del material.

Estudios más recientes (Reller et al., 1992) han identificado en Nevali Çori (Turquia) restos de morteros de cal utilizados en pavimentos, que datan del 10.000 al 8.000 a.J.C. En excavaciones posteriores de viviendas neolíticas, situadas en el Mediterráneo Oriental y en Europa, además de suelos similares construidos a base de morteros de cal, también se han encontrado cerámicas de cal mezclada con otros elementos (Furlan, 1975) de la época campaniforme española (2000 a 1500 a. J.C.) o las de La Têne (450 a.J.C.).

Hay que señalar que el empleo de la cal se extendió por todo el mundo. En América, la cultura Maya (Magaloni et al., 1995) usó la cal en los estucos y como tintes entre los años 300 y 900 de nuestra era. Esta tecnología fue heredada por los Toltecas y los Aztecas. Las culturas andinas del Perú emplearon la cal como colorante mezclada con asfalto y en ocasiones con barro. Por último, se han encontrado vestigios de policromías con cales pigmentadas en el Imperio chino (246 a. J.C.) (en internet: http://www.geocities.com/cockvilcherz/cemento.htm).

Todos estos restos arqueológicos, hacen indiscutible el hecho de que los constructores neolíticos conocían la

tecnología de la construcción con cal, la calcinación de la caliza, el apagado de la cal, la mezcla de los componentes del mortero, su aplicación y el refinamiento de las superficies. Sin embargo aún no se conoce en detalle la técnica que emplearon.

II.1.2. Morteros egipcios.

Es un periodo prácticamente huérfano en el empleo de morteros de cal, aunque existen datos de la primera etapa de la época egipcia (4000-2000 a.c.), en la cual la cal fue usada como mortero en la construcción de las pirámides (Boynton, 1980). Los egipcios fueron los primeros en utilizar el yeso como aglomerante y adquirieron un amplio conocimiento sobre su fabricación. Esto hace aun más inexplicable que no emplearan la técnica de la cal tanto como la del yeso. Sin embargo, en algunos morteros de yeso aparece cal, aunque probablemente como impureza (Watkins, 1983). A partir de la época ptolomeica se efectuaron trabajos de reconstrucción y de restauración del Templo de Amón. Es en este momento cuando se encuentran indicios del empleo de morteros de cal, quizás debido a la influencia de invasiones extranjeras (griegas y romanas) (Martinet et al.,1992).

El escaso empleo de los morteros de cal en esta época, posiblemente se deba a la escasez de materias primas, con la que proporcionar combustible para calcinar la piedra caliza, aunque, si bien es cierto, existen trabajos que describen morteros de cal de la época (Sersale, 1991 y Ritchie, 1990) y nuevas teorías sobre su utilización en las Pirámides. Joseph Davidovits (en internet: http:// www.catchpenny.org/theorie) plantea la teoría acerca de la construcción de las pirámides con "piedras sintéticas", en las cuales los bloques estaban constituidos por calizas arcillosas (90 - 95%) y cemento (5 - 10 %). Generalmente, utilizaban caliza triturada y disgregada en agua, lo mezclaban con material arcilloso y le añadían la sal egipcia por excelencia (carbonato sódico) (http://www. geopolymer.org/archaeo1a.html), mezcla de ingredientes que producen procesos químicos similares al de formación de una roca natural, aunque no se explica la razón de la existencia de fibras de tipo orgánico (posiblemente pelos humanos o animales) en el interior de los bloques. (en internet: http://www. science-frontiers.com/sf054/sf054a02. htm).

II.1.3. Morteros griegos.

Los griegos son los que comienzan a emplear el mortero de cal propiamente dicho (Malinowski, 1981). Los constructores griegos lo conocían desde épocas muy remotas, heredado de los fenicios (morteros hechos con cal calcinada y arena volcánica de Ciclades) (Sersale, 1991 y Watkins, 1983). Su finalidad primordial en esta época, aunque no la única, fue la de revestir el aspecto tosco que ofrecían los muros. Su utilización como estuco o revestimiento comienza a partir de finales del siglo II o a principios del siglo I a.c. (Furlan y Bissegger, 1975), como queda reflejado en las casas de Délos y Thèra. También comienzan a utilizarse los pulimentos (asentamientos del 1.500 a. J.C. de Micenas y Minos, en la cisterna de Micenas y en edificios de Festos y Malia en Creta). Esta técnica de pulimentar los morteros, será adoptada por los romanos en paredes, suelos, etc.

Vitruvio es la mejor fuente para el estudio y conocimiento de los materiales y elementos constructivos del mortero a los que cita como "antiguas técnicas griegas". En sus Diez libros de Arquitectura describe los materiales empleados en su elaboración, la selección cuidadadosa de los mismos (elección de la arena, de la cal y de la piedra para cocerla) y se refiere a los mecanismos y técnicas de su aplicación (la razón de la aplicación del pulimento, así como la proyección en varias capas del estuco, entre otras técnicas). El pulimentado es un proceso que consistía esencialmente en la trituración de la cal y del carbonato del mortero, para crear una estructura superficial densa que aumentara la impermeabilidad del material, mejorara su fuerza y durabilidad. La masa era comprimida con pilones, para llenar absolutamente todos los intersticios y expulsar todas las burbujas de aire.

Por dicho autor sabemos también que la mezcla de materiales se hacía en la

proporción de una de cal y tres de arena, o de dos de cal por cinco de arena, según la calidad de los componentes y aditivos, *"del polvo llamado Pozzolana"*; este último producto confería al mortero propiedades hidráulicas.

De forma genérica, se puede decir que los morteros helénicos estaban compuestos por cal y arena fina, a los que según las necesidades, se le añadían aditivos para hacerlos más duraderos y estables, como el polvo volcánico o "Tierra de Santorin", tejo o ladrillo triturado. Su excepcional calidad se debe al cuidado en la elección de los materiales constituyentes y a la técnica de aplicación; gracias a el, han perdurado en numerosos casos hasta nuestros días.

II.1.4. Morteros romanos.

En este periodo se mejoran los procedimientos de fabricación de la cal, las técnicas de aplicación del mortero, su pulimento, su aplicación en multicapa, así como la de añadir aditivos a las pastas; métodos que heredan de los constructores griegos. Al mortero de cal se le denomina "*Opus caementitium*". Su uso se menciona por Catón (II a. J.C.), quien describe una construcción *ex calce et caementis*, aunque se desconoce la fecha exacta de su primera utilización. Fue una técnica constructiva que se desarrolló rápidamente y dejo en desuso la técnica de construir con bloques ajustados sin morteros o "a hueso" (*opus quadratum*) y ladrillos secos (*later crudus*).

Existen pruebas evidentes de la consistencia y durabilidad de estos morteros romanos, ya que sometiendolos a unas condiciones ambientales fuertemente desfavorables, tanto a morteros romanos como a morteros actuales, los segundos sufren claramente más daños que los primeros.(Malinowski, 1981; Furlan y Bissegger, 1975).

La buena calidad de los morteros romanos, se debe a la cuidadosa elección de los materiales (cal y árido de excelente calidad), a la homogeneidad y la correcta proporción de las mezclas, a la correcta cocción y apagado de la cal (la cal era preparada calcinando a 1000 °C calizas muy puras); además de añadir aditivos muy especiales como la caseina y la albúmina, aceites y urea (Sickels, 1981). Y por último, a una aplicación en obra especialmente cuidadosa. Todas estas características conducen a pensar que no existió ningún secreto en la fabricación de los morteros de cal como en algunos casos se ha apuntado; de haber existido, hubiera sido transmitido por Vitruvio, buen conocedor de la tradición griega y romana.

En la bibliografía existen diversos estudios detallados de morteros de esta época (Flores et al., 1998; Gülec, 1989; Lechman y Hobbs, 1987; entre otros).

II.1.5. Morteros medievales.

Desde la caída del Imperio Romano no se aprecia ningún progreso técnico en los morteros de cal. Los morteros en este periodo varían de un lugar geográfico a otro. Las construcciones de esta época son transitorias, como si fueran conscientes de la proximidad de su fin; por ello, los materiales empleados son de baja calidad, frágiles, poco homogéneos y mal aplicados. El descenso en la calidad se debe a la pérdida de los procedimientos romanos en la fabricación de la cal, en su selección, cocción y extinción, también a la inadecuada proporción de las mezclas del ligante/árido y a la falta de homogeneidad. Es a partir del siglo XII cuando las mezclas adquieren mayor calidad, son más homogéneas, las cales mejor seleccionadas, y se incorporan aditivos orgánicos tales como albúmina de huevo, goma arábiga, azúcar, cerveza, cera de abejas y arroz, entre otros para mejorar la calidad del mortero (Sickels, 1981).

En esta época, por razones económicas y por tradición, sólo se construían con piedras y aglomerantes inorgánicos los edificios religiosos y militares; que son las únicas construcciones que han llegado hasta nuestros días; la población construía sus casas con materiales combustibles, finos, ligeros, y poco resistentes (principalmente madera); construcciones que eran destruidas, en su mayor parte, por los continuos saqueos.

Stewart et al. (1988) y Moropolou et al. (1997), son algunos de los autores que han estudiado morteros de la época, en

su mayor parte colocados en fortificaciones, como el Castillo de Corfe (Adams et al., 1992).

II.1.6. Morteros islámicos.

Estos materiales se pueden estudiar en la España musulmana. En la época nazarí se emplean abundantemente las yeserías o estuco "andalusí", que son morteros a base de cal y yeso. Además pigmentaban las yeserías con agua de cal para dar base a sus complejas policromías. Claro ejemplo de ello se observa en la Alhambra. En la época califal se emplean sobre todo estucos de cal.

Introducen el empleo de la construcción conocida como Tapial, típico de fortificaciones. Esta técnica comienza a utilizarse en España en el siglo VIII, se generalizó durante el reinado de los reyes Ziries a lo largo del siglo XI, mejorándose en los periodos almorávide, almohade y nazarí. El tapial es una construcción hecha de una mezcla de tierra apisonada con cal ligeramente humedecida con agua y colocada en un molde o encofrado que se revestía con mortero de cal. Un buen conocedor de esta técnica es Torres Balbas (1940), quien describe: *"murallas de tapia, mezcladas con arcillas, arena y cal revuelta y echadas en cajones, fábricas más sólidas que la piedra"*.

II.1.7. Morteros del Renacimiento y del Barroco.

En el Renacimiento y Barroco italiano se produce un gran desarrollo en el empleo de estucos y revocos de cal. En la mayoría de los casos las obras de ladrillo, incluyendo las columnas, eran revestidas de estucos. La piedra se reservaba para detalles ornamentales, tales como basas y capiteles de columnas y huecos de puertas y ventanas (jambas, dinteles y alfeizares). Se hicieron también suelos de estuco.

La principal innovación de este periodo fue la de introducir los ligantes hidráulicos, susceptibles de endurecer bajo el agua, y anteriormente empleados por los romanos. Su estabilidad frente al agua se fundamenta en una reacción lenta entre la cal, y la sílice y alúmina coloidal contenida en los productos cementantes, lo que provoca la formación e hidratación de aluminosilicatos, fundamentalmente cálcicos. La materia prima en este caso, era una caliza margosa.

En el siglo XVIII, toman importancia los tratamientos en muros interiores y los decorados de estucos en relieve. Se desarrollan elementos moldurados. Se introduce el uso de la *"scagliola"*, que imitaba el mármol en estucos coloreados.

Existen numerosas descripciones de su uso en esa época, entre ellas, obras de Bramante en Milan en el siglo XV (Alesandrini et al., 1989), de morteros del siglo XVI en la República Dominicana (Luxan et al., 1996) y en Granada (Sánchez-Navas et al., 1992).

II.1.8. Morteros modernos.

El descubrimiento del ligante hidráulico moderno se remonta al año1756, momento en el que Smeaton se propuso encontrar una cal que pudiera resistir la acción del agua del mar, para poder emplearla en el Faro de Eddyston (Plymouth). Los resultados fueron positivos, cuando en los ensayos se empleó calizas con cierto contenido de arcillas.

En 1812, Vicat, estudia las mezclas de calizas puras y arcillas, y demuestra definitivamente que las propiedades hidráulicas se deben a los compuestos que se forman durante la cocción conjunta de la cal y los constituyentes de la arcilla. Por la acción del calor se producia primero una deshidratación de la arcilla, luego una descomposición de la caliza y por último la combinación entre la cal, sílice, y los óxidos de hierro y aluminio, originándose diversos silicatos de calcio hidratados. Los primeros ligantes así fabricados, tenían a menudo las características de los cementos rápidos actuales, ya que eran ricos en aluminatos, y por ello tenían un fraguado rápido producido por la reacción de los aluminatos y silicatos con el agua.

Las cales hidráulicas, pueden ser consideradas como productos intermedios entre la cal hidratada y el cemento Portland actual.

II.1.9.- Morteros actuales.

En 1811, James Frost, patenta el cemento artificial obtenido por calcinación lenta de caliza molida y arcilla; se anticipa a los cementos hidráulicos artificiales. Es en 1824 cuando Vicat y Joseph Apsdin, patentan un cemento que dice ser *"tan duro como la piedra Portland"*. Se prepara desmenuzando y calcinando varias veces los materiales. Primero se calcinaba la caliza, en segundo lugar, la cal resultante (óxido de calcio) con arcilla y por último la mezcla, una vez hidratada.

Posteriormente L.C. Johson (1845) descubre que el clinker, producto que hasta entonces se consideraba como residuo, confería mejores resultados que lo que se consideraba cemento, si estaba finamente triturado. En 1851, y con motivo de la Exposición Universal celebrada en Londres, se produce una amplia difusión de dicho producto. Es a partir de este momento, cuando se produce una notable gama de aglomerantes derivados del Portland, denominación que actualmente se emplea para los derivados del cemento y no la de su procedencia.

Es por tanto a partir de este momento cuando se usaron de forma indiscriminada los morteros de cemento en obras de conservación del Patrimonio Arquitectónico, dejando de lado el material tradicional por excelencia (el mortero de cal), dando lugar, en numerosos casos, a daños irreparables en muros de fábrica tradicionales. Los morteros de cemento son totalmente desaconsejables cuando se trata de intervenir en el patrimonio, a pesar de tener muy buenas propiedades; su resistencia mecánica alta, elevada impermeabilidad, alta conductividad térmica, elevada adherencia, unido a un alto coeficiente de dilatación térmica y elevado contenido en sales solubles, les hace ser incompatibles con los elementos de fábrica tradicionales.

En la actualidad, los morteros tradicionales han sido sustituidos por morteros de cemento, la cal ha pasado a un segundo plano, y nos encontramos con que su uso y conocimientos se han perdido a lo largo del tiempo; además apenas existe mano de obra especializada, la cual se hace necesaria para intervenir en el Patrimonio Histórico (Fischer, 2000). Se suele recurrir a conocimientos clásicos, tales como *"Los diez libros de arquitectura"* de Vitruvio, en los que se hace una descripción detallada de dicho material en lo que se refiere a la obtención de la materia prima, su posterior calcinación, así como su apagado; sin embargo, estos datos aunque valiosos, son en general incompletos. Por otra parte, se llevan a cabo trabajos de investigación en monumentos antiguos, que nos dan una idea del material que se empleaba, la proporción, etc. (Adams et al., 1992; De la torre, 1995, Moropoulou et al., 1995-1997; Lynch, 1998; Gülec, 1989) y que nos informan que, a pesar de ser un material de escasa resistencia, el mortero de cal se caracteriza por su longevidad; prueba evidente de ello es que han llegado hasta nuestros días.

II.2 COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MORTEROS

II.2.1. INTRODUCCIÓN

El término genérico de mortero se define como la mezcla de aglomerante inorgánico (cal, cemento, yeso, arcillas...), árido y agua; a veces el mortero puede contener otros componentes orgánicos y/o inorgánicos que mejoran sus propiedades (aditivos). Todos estos componentes se mezclan en tales proporciones que permitan que la masa resultante sea trabajable cuando está fresca, con unas propiedades físico-mecánicas aceptables (resistencia a la rotura, deformabilidad, adherencia, porosidad y permeabilidad al agua, entre otras), y que tenga cierta resistencia al endurecerse.

Seguidamente se efectuará una descripción detallada de los constituyentes de los morteros, pero con especial atención a la cal como aglomerante tradicional por excelencia y por ser objetivo primordial de esta memoria, y al metacaolin, por ser el aditivo puzolánico empleado en la elaboración de los morteros. Asimismo, indicar que las observaciones en cuanto a retracción y dosificación de morteros, han sido enfocadas desde el punto de vista de los morteros de cal.

En este sentido, aunque existen indicios de la existencia de morteros de cal desde tiempos muy remotos, y se sabe con certeza que los constructores neolíticos conocían la técnica como ya ha sido señalado, no ha llegado documentada hasta nuestros días la tecnología que empleaban. Es a partir de la época clásica cuando se conoce con exactitud a través de los Diez libros de Arquitectura de Vitruvio como se preparaba un mortero, desde la selección cuidadosa de sus materias primas hasta los mecanismos y técnicas de aplicación: *"Elegida la mejor arena para el mortero, se ha de poner no menos diligencia en la cal, haciendola de piedra blanca, o de pedernal. La de piedra densa y dura será mejor para fabricar, la de piedra más porosa, para los revoques. Después de apagada, se hará el mortero en esta forma, si la arena fuere de mina, a tres partes de ella se pondrá una de cal, incorporándolo todo bien, y si fuere de rio ó mar, á dos partes de arena, una de cal; de esta regla es la que debe seguirse en la composición de morteros. Si á la arena de mar ó rio se añadiese una tercera parte en polvos cernidos de ladrillo cocido, hará una mezcla de mucho mejor calidad..."* (Libro II, Cap.V).

II.2.2. CONSTITUYENTES DE LOS MORTEROS.

II.2.2.1. ÁRIDOS.

A la hora de elaborar un mortero, se ha de tener el mismo cuidado en la elección del árido a emplear que en la calidad del aglomerante; así viene siendo desde la antigüedad. Vitruvio se adelanta a su tiempo, incluso clasificando los áridos según su procedencia y calidad, y desechando aquellos perjudiciales: *"En las obras de cementicias lo primero que se ha de procurar es buena arena para la mezcla del mortero, que no tenga tierra alguna. Las especies de arena son negra, blanca, roxa y carbúnculo. La mejor de todas estas será la que rechinare estregada con las manos; lo qual no hará la que tuviere parte de tierra, por carecer de la aspereza. Será también buena, si puesta sobre un lienzo cándio, no dexare tierra ni señal de mancha. Si no hubiere cavas de arena, se tomará de los ríos, o se cernerá del cascajo. Podrá también usarse la de las playas del mar; pero esta tiene el inconveniente de secarse con dificultad en la fabrica, y la pared de esta arena no puede cargarse de presto y sin dexarla descansar con intermisiones: por cuya misma causa no es buena para bóvedas. Tiene otro inconveniente, y es que las paredes de esta arena escupen salobre, que hace caer quanto revoque se les ponga. Pero la de mina se seca brevemente en las obras, no perjudica a los revoques, y sufre las bóvedas: bien que estas calidades las tiene recién sacada de la mina; porque si se dexa mucho tiempo fuera, cocida del sol, luna y escarchas, pierde el vigor y se hace terrosa: por lo qual si se pone en la fabrica, no puede tener las piedras, sino que se desatan y van cayendo, y las paredes no tienen fuerza para mantener el edificio. Esta arena recién sacada de la mina, aunque tiene todas estas buenas circunstancias, no debe con todo eso emplearse en los revoques; porque su mortero, aun mezclandole paja, no se seca sin resquebrajarse, por ser muy pingüe y vehemente. Pero la de río, como menos pingüe, recibe en los revoques tanta firmeza como la obra signina, si se bate bien con mazuelos..."* (Libro II, Cap. IV).

Actualmente el árido se define como el material pétreo natural (de río, playa, etc.) o manipulado (procedente de machaqueo de canteras), cuyo tamaño está comprendido entre 0.075 y 5 mm; requisito este del tamaño que permite diferenciar a los morteros de los hormigones, ya que en estos últimos el tamaño de árido puede superar los 5 mm. Su misión principal es la de estabilizar el volumen, hacer de relleno y disminuir la retracción durante el secado del mismo. Además de proporcionar color y textura, los áridos deben ser duros, perdurables y limpios (no contener impurezas que puedan ser perjudiciales para la estabilidad del mortero). El árido debe ser resistente desde un punto de vista físico y químicamente inerte (Soriano, 1970).

Según la norma UNE 83-800-94 los áridos se definen como materiales granulares que no contribuyen de forma activa al endurecimiento de un mortero.

• Tipos de áridos.

Se clasifican en naturales, a los procedentes de río, playa, estuario, etc. y artificiales a los procedentes de cantera.

• Características texturales y composicionales de los áridos.

- ***Tamaño.*** Va a estar en función del fin determinado al que se destine. Los áridos de machaqueo se obtienen en plantas de clasificación y machaqueo que disponen de una serie de molinos, cribas, norias de lavado y cintas transportadoras que distribuyen el material en función de la granulometría deseada (Tabla 1).

- ***Granulometría.*** Es conveniente que la arena esta seriada por tamaños con el fin de reducir el número de huecos, es decir, favorecer el empaquetamiento de las partículas, de modo que los granos más finos favorezcan la acción ligante con los granos más gruesos. Las buenas cualidades de los morteros antiguos se debe, entre otras causas, a la gradación de tamaño del árido, lo que proporciona elevada resistencia a esfuerzos mecánicos y durabilidad (Papayianni y Karaveziroglou, 1993). El contenido en finos, sin

Tipos de áridos	Dimensiones (mm)
MORRO	80-150
GRAVA GRUESA	50-80
GRAVA MEDIA	40-60
GRAVA MENUDA	30-50
GRAVILLA	20-30
GARBANCILLO	5-20
ARENA GRUESA	2-5
ARENA FINA	0.05-2
POLVO	0.01-0.05

Tabla 1. Clasificación de áridos (Arredondo y Soria, 1983)

embargo disminuye notablemente la resistencia y la permeabilidad del mortero y aumenta el peligro de aparición de fisuras, por lo que debe ser una fracción a controlar.

- ***Porosidad del árido.*** Es un factor determinante cuando se requieren morteros especiales; por ejemplo, en el caso de morteros ligeros, el árido empleado tendrá una porosidad alta.

- ***Superficie y forma de los áridos.*** Se distinguen 6 tipos de superficies: lisa, vítrea, granuda, cristalina, cavernosa y porosa. Los tipos principales son: cantos rodados que proporcionan una superficie lisa y cantos de machaqueo que dotan al árido de una superficie rugosa. Los áridos de superficie lisa (cantos rodados), por lo general, proporcionan una superficie que influye positivamente en la docilidad de los morteros y transforma el rozamiento por deslizamiento en rozamiento por rodadura; por el contrario, producen poca adherencia entre la pasta y el árido. Las agujas y plaquetas son indeseables, ya que proporcionan una capacidad de giro y desplazamiento dentro de la masa del mortero muy limitada; pueden ademas, producir imbricación de las partículas u orientación preferente. Resumiendo, son deseables las formas rugosas y angulosas que permiten una mejor adherencia con la pasta.

- ***Composición química y mineralógica.*** La durabilidad de los morteros va a depender en gran medida de la calidad de cada uno de sus componentes; se ha demostrado en laboratorio, que los áridos en ocasiones pueden no tener la estabilidad deseada (Soriano, 1970), y que en algunos casos son los responsables directos de los deterioros producidos en los morteros. En la antigüedad, un mortero podía contener una amplia variedad de áridos, desde trozos de ladrillos, hasta fragmentos de morteros reutilizados (Ashurst, 1990). Los principales tipos de áridos según su composición química son:

- *Árido silíceo*: arenas graníticas, de cuarzo, tanto de río como de aluviones; arena marina y también puzolanas y tobas volcánicas.

  La arena silícea, es el agregado predilecto del mortero antiguo (Frizot, 1981; Martín Pérez, 1990). La mayoría de las arenas son silíceas, debido a que la sílice es muy frecuente y abundante en las rocas, también debido a su dureza y resistencia química (Álvarez de Buergo y González Limón, 1994).

- *Árido carbonatado*: calizas, dolomías y material fosilífero.

  También fue ampliamente utilizado. En el caso del árido calizo, está demostrado que produce mejoras en los morteros (Alejandre et al, 1996), sobre todo en lo referente a su resistencia mecánica.

  El árido dolomítico por su parte, puede producir reacciones álcali-carbonato, por dedolomitización del carbonato cálcico-magnésico en contacto con soluciones alcalinas. La reacción que se produce es:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2\ NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\ NaOH$$

  Los productos resultantes son la brucita e hidróxidos alcalinos (Hadley, 1961). Puede aparecer en las zonas de contacto entre el árido y la pasta o reaccionar con la sílice, creando una zona porosa alrededor del mismo por extracción de iones magnesio del carbonato, debilitando la unión pasta-árido; e incluso llegar a formar silicatos de magnesio (Soriano, 1991).

- *Otros agregados*: tejo, arcillas, fragmentos de cerámica y piezas de morteros reutilizados.

- *Agregados mixtos:* resulta de la mezcla de los tipos anteriores (arena silíceatejo, arena de cuarzo y caliza, etc.).
- *Otros minerales que pueden entrar en la constitución de los áridos y efectos perniciosos que producen en el mortero:*
  - *Minerales de la arcilla,* generan procesos disruptivos en el seno de la pasta.
  - *Micas,* disminuyen la docilidad y la resistencia mecánica porque tienden a orientarse según planos preferentes.
  - *Óxidos de hierro,* ya que dan lugar a un aumento de volumen y producen importantes tensiones internas.
  - *Sulfuros,* principalmente de hierro, porque producen oxidaciones que dan lugar a la formación de sulfatos (Chinchón et al., 1972).
  - *Sulfatos,* por formación de sales altamente expansivas.
  - *Compuestos de magnesio,* sobre todo óxidos, pueden dar lugar a la formación de brucita que es muy expansiva. Sin embargo Holmstram (tomado de Garate Rojas, 1993) recomienda reemplazar parte de la arena original por un 30% de dolomita triturada para mejorar el fraguado y endurecimiento, esto incrementa a su vez la cantidad de carbonato, lo que proporciona resistencia contra los ácidos de la polución, ya que actúa como escudo protector (sustancia tampón o buffer). Las dolomias dan lugar a partículas irregulares con superficies rugosas.
  - *Zeolitas,* que aceleran los procesos de reacciones con álcalis por su gran capacidad de intercambio iónico.
  - La presencia de *álcalis* procedentes del cemento, unido a la naturaleza mineralógica del árido y la presencia de humedad, pueden producir reacciones no deseadas *álcali-árido* (Ángel et al., 1995-1996; Soriano et al., 1984; Fontao et al., 1992-1994; Maiza et al., 1998).
  - *Feldespatos,* generan reacciones de hidróxido cálcico-árido.

- ***Adherencia pasta-árido.*** En el proceso de la carbonatación de los mortero, se producen uniones entre la pasta y el árido; estas uniones van a depender en gran medida de la naturaleza del árido, su forma, su textura y principalmente de su composición química. Los áridos pueden producir grandes modificaciones en la resistencia mecánica de los morteros, así los morteros elaborados con árido calcítico ofrecen mejores resistencias y fracturas transgranulares, lo que implica la existencia de una gran adherencia entre la pasta y el árido, por el contrario cuando se trata de áridos silíceos se observan fracturas intergranulares lo que sugiere una cierta debilidad entre la unión pasta-árido, o más posiblemente, debido a que el árido silíceo tiene mayor dureza que la cal.

- ***Resistencia mecánica.*** La resistencia mecánica del mortero va a depender de la propia resistencia del árido y de la resistencia de las uniones entre la pasta y el árido (Soriano et al., 1984).

- ***Durabilidad.*** El comportamiento de los áridos en respuesta a ensayos de envejecimiento acelerado (hielo-deshielo, humedad-sequedad y ciclos de choque térmico), depende del tamaño del árido y puede verse afectado por la textura porosa, la permeabilidad y la resistencia a la tracción de los áridos.

• Características físico-químicas que debe tener un árido.

La mayoría de ellas se recogen en la Instrucción EH-91 (*Instrucción para el proyecto y la ejecución en obras de hormigón en masa o armado*), en la cual se indican entre otros aspectos los requisitos que deben cumplir los materiales que se utilicen en su confección. Por lo tanto, las condiciones que debe cumplir un árido son:

- Poseer buenas propiedades mecánicas y de durabilidad.
- Tener buena adherencia.

- Permitir una mínima proporción de huecos en su normal apilamiento.
- No exigir mucha cantidad de agua para alcanzar la masa la docilidad adecuada.
- Mantener la homogeneidad de la pasta fresca durante la manipulación, impidiendo su segregación.
- No provocar efectos negativos ni durante, ni después de su hidratación.
- Gran limpieza en la totalidad de los áridos, ausencia de terrones de arcillas e inexistencia de contaminantes.
- Bajo contenido en partículas blandas.
- No contener partículas susceptibles de ser catalogadas como partículas de bajo peso específico.
- Tener un contenido en compuestos de azufre y cloro mínimo.
- Que el contenido en materia orgánica cumpla con lo establecido en la Instrucción EH, aunque pueden detectarse indicios.
- Los áridos no deben presentar indicios de reactividad expansiva.
- Los coeficientes de friabilidad y desgaste deben ajustarse en la mayoría de los casos a la limitación de la Instrucción EH-91.
- Valores de absorción muy bajos, por debajo de los límites establecidos por la Instrucción.
- Valores aceptables en ensayos de heladicidad.
- Bajo contenido en finos (partículas de tamaño inferior a 0.080 mm).
- El coeficiente de forma debe cumplir con lo establecido por la Instrucción.

Por lo general se recomienda un árido limpio, bien seleccionado y gradado (desde finos hasta groseros), evitando tamaños de grano uniforme que puedan generar problemas en la mezcla, así como altos porcentajes de arcillas.

II.2.2.2. AGLOMERANTES.

Son los componentes principales de un mortero y los responsables de unir adecuadamente los elementos estructurales en una construcción ya que permiten el fraguado y endurecimiento del mismo; deben estar formados por partículas muy finas y ser más reactivos químicamente que el resto de los componentes.

Los aglomerantes más utilizados en la construcción son:

• Cal.

La cal (hidróxido cálcico o magnésico), es el endurecedor más empleado en la fabricación de los morteros tradicionales. Según las normas UNE 80-501-93, la cal es un término general que incluye formas físicas y químicas de diferentes variedades que pueden presentar los óxidos e hidróxidos de calcio y magnesio.

Desde que la materia prima se extrae de la cantera hasta su puesta en obra, la cal sufre una serie de procesos que son conocidos como *"Ciclo de la cal"* (Figura 3); consiste en una primera fase en someter a calcinación la piedra caliza o dolimia para obtener cal viva (CaO o MgO); su posterior apagado con agua permite obtener cal apagada (portlandita: $Ca(OH)_2$ o brucita: $Mg(OH)_2$), componente que cuando se pone en contacto con el CO_2 atmosférico se transforma en calcita (y/o magnesita o hidromagnesita).

Ciclo de la cal.

- ***Calcinación.***

La calcinación es un proceso bien estudiado (Adams, 1927; Murray,1956; Ashurst, 1990; Giles et al., 1993); ya Cobarruvias en 1611 (tomado de G. Rojas, 1993) la describe como *"La piedra quemada convertida en blandos terrones que se desmoronan y buelven polvo. Esta mezclada con el arena es la travazón de las piedras de los edificios, latine, calx, cis." "La cal viva es la que se acaba de sacardel horno de la cal antes que se mate con el agua; es fuertissimo en su calor y el mesmo fuego".*

La cal viva, material calcinado que está compuesto principalmente por óxido de calcio (o magnesio), es capaz de apagarse mediante la adición de agua, dando

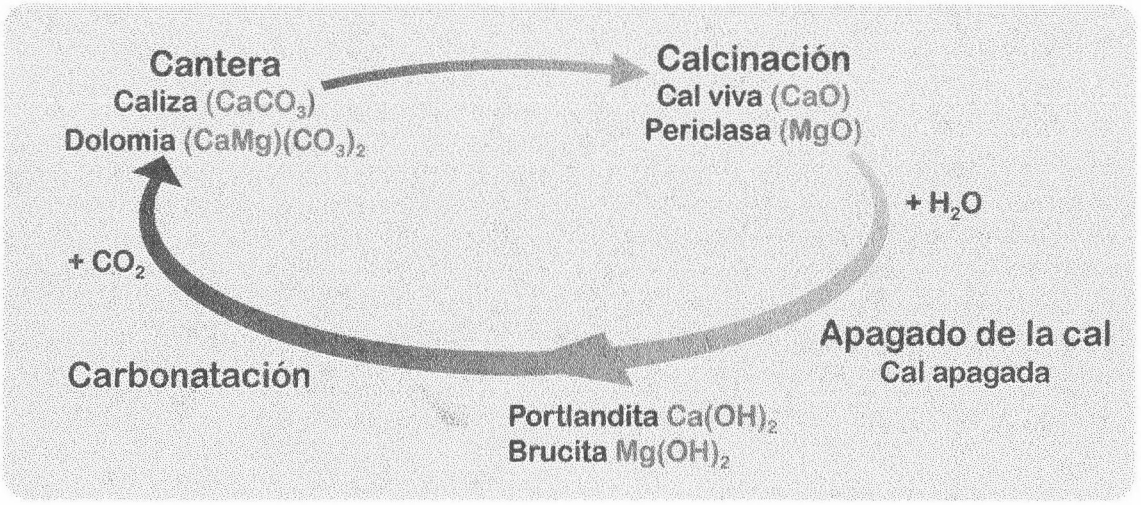


Figura 3. Ciclo de la cal.

una reacción exotérmica. Según su granulometría se clasifica en: cal en terrones, cal viva granular y cal viva molida.

Factores que afectan a la calcinación:

Este proceso, que consiste en la calcinación de las piedras calcáreas a elevadas temperaturas, va a estar influenciado principalmente por la naturaleza y tamaño de partículas de la piedra caliza de procedencia. En lo que se refiere a su naturaleza, la temperatura de calcinación varía con la composición química ; para piedras calizas puras, la temperatura de calcinación se produce entre 800-1200 °C y para calizas que contienen impurezas o son dolomítica, entre 700-800 °C. En cuanto al tamaño de partículas, la calcinación es más rápida cuando se trata de partículas pequeñas (McCllean et al., 1970; Mullins y Hatfield, 1970; Boynton, 1984), ya que las partículas grandes requieren más tiempo para que la calcinación alcance su interior. Estos factores junto con el grado de calcinación que tiene lugar (Mullins y Hatfield, 1970) y la composición de los gases contenidos en el horno (Adams et al., 1992), van a determinar algunas características del producto resultante (cal viva) como son la densidad, la porosidad, la reactividad y el tamaño de cristal. La calcinación de una calcita se produce según la reacción:

$$CaCO_3 + \text{calor} = CO_2(g) + CaO(s)$$
$$\Delta H_{298} = 178.1 \text{ Kj}$$

Fenómenos que se producen durante la calcinación:

La calcinación es un proceso que incluye varias etapas (Oates, 1991): transferencia de calor a la superficie de las partículas. El proceso de calentamientos conlleva varios puntos críticos en los cuales a los 110 °C se produce la pérdida de agua de cantera absorbida; a los 700 °C, la descomposición de las arcillas y entre los 800 y 1200 °C, la disociación por calentamiento del carbonato cálcico (y/o magnésico) que da lugar a la migración del CO_2 formado hacia la superficie de las partículas, mientras que el calor fluye y se difunde desde la superficie al interior (Ashurst, 1990).

Tipos de productos que se generan:

En estas etapas se pueden producir tres grupos de partículas según sea el calentamiento (Adams et al., 1992):

- Partículas que no han completado su calcinación, con un núcleo central de carbonato cálcico; son los grumos mal calcinados. Producen una baja retracción y densidad aparente, y una alta porosidad y reactividad química en el mortero.
- Partículas que han completado su calcinación: se caracterizan por una baja densidad aparente y alta reactividad en agua.

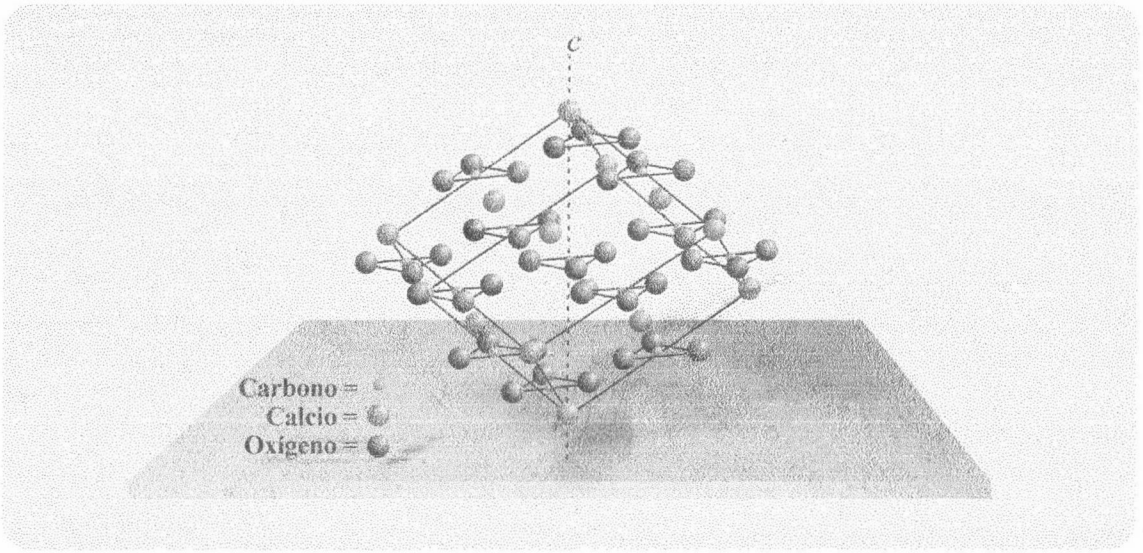


Figura 4. Estructura cristalina de la calcita.

- Partículas sinterizadas, las cuales han rebasado el punto de calcinación. No son deseables por su alta densidad aparente, reducción de la porosidad y una marcada reducción de la reactividad de la cal viva con el agua.

Propiedades físico-químicas de la cal viva (óxido de calcio y magnesio) (http://webmineral.com; Hurlbut y Klain, 1988).

Generalmente la cal viva es blanca con diferentes grados de intensidad; dependiendo de algunas impurezas químicas puede ser incluso grisácea o amarillenta. Su textura es cristalina, pero los agregados cristalinos varían en tamaño y cuando son microcristalinas le confieren aspecto de fases amorfas.

La calcita, que tras la fase de calcinación se transforma en óxido de calcio, cristaliza en el sistema trigonal (clase: $\bar{3}2/m$ y grupo espacial: $R\bar{3}c$). Su celdilla unidad (sistema cúbico) se deforma al sistema trigonal (Figura 4). Los parámetros de la celdilla unidad de la calcita son a=b= 4.989 (Å) y c= 17.062 (Å) y su densidad de 2.71 g/cm^3.

Por su parte, el óxido de calcio (cal), cristaliza en el sistema cúbico (Figura 5) grupo espacial: Fm3m. Los parámetros de celdilla son a=b=c (4,79 Å); su densidad 3,34 g/cm^3. El óxido de magnesio (periclasa), es isoestructural con el óxido de calcio, pero presenta cristales más pequeños y densos (Tablas 2 y 3).

La transformación del carbonato a óxido de calcio se ha completado cuando se produce el colapso de la estructura cristalina de la calcita (Murray, 1956).

- ***Apagado o hidratación de la cal.***

Cuando la cal viva se pone en contacto con el agua se produce el fenómeno de hidratación. Al reaccionar el agua con los óxidos se lleva a cabo una fuerte reacción exotérmica, con la consiguiente liberación de calor, de aproximadamente 950 KJ/Kg, y una modificación del pH del agua de los poros de una alcalinidad de 12.6. También se produce un importante aumento de volumen; el aumento de volumen al transformarse el óxido de calcio en hidróxido calcico es de un 90 % y para el hidróxido de magnesio de un 117 % (Chatterji, 1995).

	a_o (Å)	densidad (g/cm^3)
CaO	4,797	3,34
MgO	4,203	3,8

Tabla 2. Datos de la celdilla unidad (cristal tipo AX) del óxido de calcio y de magnesio.

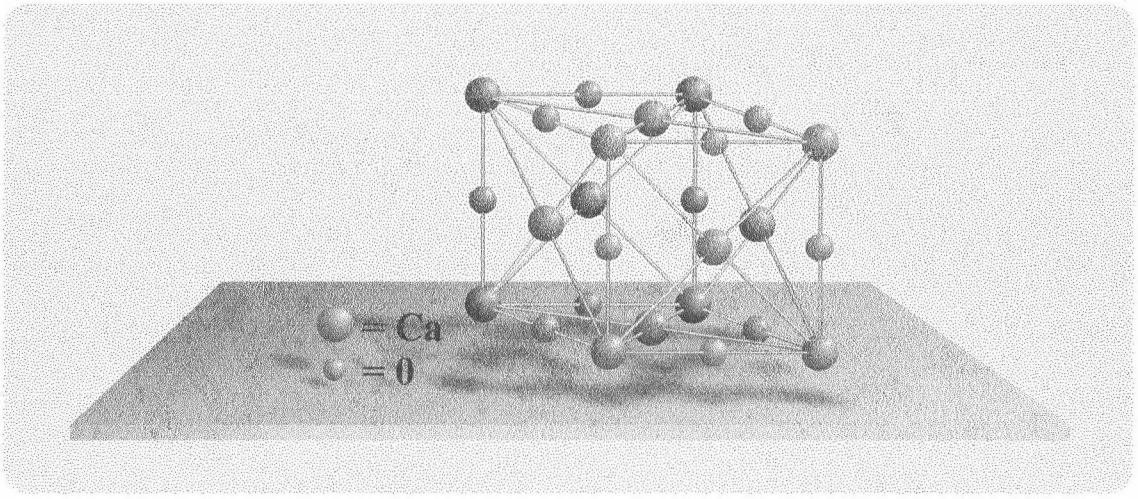


Figura 5. Estructura cristalina del óxido de calcio.

Durante el apagado se verifica la siguiente reacción:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + \Delta V + \Delta Q$$

$$\Delta V = 90\% \text{ y } \Delta Q = 950 \text{ Kj/Kg}$$

El apagado se puede efectuar por varios procedimientos (Gomá 1979):

- por simple extensión al aire, en cuyo caso se requieren varios meses y se origina una pérdida muy importante por carbonatación.
- por inmersión en agua durante un espacio corto de tiempo.
- por inmersión en agua realizada a pie de obra para pequeños volúmenes.
- por aspersión de agua sobre la cal introducida dentro de fosos en capas de poco espesor, paralelas y cubiertas con arena para protegerla de la carbonatación.

Factores que afectan a la hidratación:

Las propiedades físicas del hidróxido de calcio obtenido van a depender del procedimiento adoptado en la hidratación del óxido, y por lo tanto de la velocidad a la que se desarrolle dicho fenómeno

	CaO	MgO
Porosidad (%)	18-54	8-12
Peso específico real	3,00-3,34	3,5-3,6
Peso específico aparente	1,66-2,8	3,0-4,0
Dureza (escala de Mohs)	2 - 3	3 -4
Punto de fusión (°C)	2.570	2.800
Punto de ebullición (°C)	2.850	3.600
Calor de formación a 298 °C (cal/mol)	151,9	143,5
Calor específico a 20 °C ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	760	830
Energía superficial (erg/cm^2)	1.310	1.400

Tabla 3. Propiedades físicas del óxido de calcio y de magnesio. Según Oates (1991), Boynton (1984) y Watkin (1983).

Vitruvio y Plinio	3 años
Dornap, 1977	6 meses
Allen y McDonald, 1993; Carrington y Swallow, 1995.	3 meses
Norma NBE FL-90	2 semanas
Ashurst, 1990	2 semanas

Tabla 4. Tiempo de hidratación (envejecimiento) recomendado por algunos autores.

(Adams, 1927, Bonnell, 1934, Dornap, 1977; Whitman y Davis, 1926). Los principales factores son:

- *La composición de la cal viva*: ya que la cal calcítica provoca reacciones más rápidas que las cales magnésicas (Boynton, 1980).
- *Pureza de la cal*: las impurezas inhiben el grado de hidratación, al reducir la absorción de agua (Adams, 1992). La sobresaturación, las impurezas y la composición química de la solución, van a condicionar la calidad morfológica de los precipitados cristalinos al variar el mecanismo de crecimiento (Kontorovich et al., 1970). Los cambios producidos en el mecanismo de crecimiento pueden estar causados por una nucleación secundaria o por aglomeración de partículas (Dornap, 1977).
- *Tamaño de las partículas de la cal viva*: a menor tamaño, se acelera el proceso de hidratación. El tamaño de partícula del hidróxido (portlandita o brucita) puede disminuir de forma paralela al tamaño de las partículas de cal viva (Adams, 1927).
- *Temperatura de hidratación* : en general, para temperaturas elevadas, la hidratación es más rápida (Miller, 1961; Hedin, 1962), aunque va a depender de la reactividad de la cal empleada. Así para cales altamente reactivas, se precisa agua fría con lo que el proceso se acelera y el calor que se genera no provoca la ebullición violenta del agua. Por el contrario, para cales poco reactivas, se emplea agua precalentada (Carrington y Swallow, 1995).
- *El tiempo de hidratación* (Tabla 4): un mal apagado supone la existencia de partículas de cal viva, que pueden hidratarse posteriormente en el interior del mortero o de cualquier otro material y provocar fenómenos de rotura por caliche. Además, el llamado *"envejecimiento"* de la cal en agua aumenta notablemente su calidad.
- *El agua*: un exceso de agua puede generar un hidróxido poco reactivo. El agua en exceso puede cambiar la temperatura de la reacción (Adams et al., 1992), así como de la calidad de la cal. Por el contrario, volúmenes de agua insuficiente producen pastas de muy baja plasticidad. Por lo general, el apagado se efectúa con un volumen de cal por dos o tres volúmenes de agua (Carrington y Swallow, 1995).
- *La agitación:* acelera el proceso, ya que incrementa la dispersión de las partículas de cal y permite aumentar la temperatura durante el apagado (Boynton, 1980).
- *La presencia de coloides*: proporciona mayor plasticidad a la pasta por la existencia de partículas cargadas (Ray y Mathers, 1928).

Fenómenos que se producen:

- En ausencia de agitación de una suspensión, para que cristalicen nuevas fases es suficiente un alto grado de sobresaturación respecto a la fase cristalina. Se van formando continuamente núcleos en los poros de la estructura y en torno a los cristales ya formados. Este proceso va acompañado de deformación y destrucción parcial de la estructura original debido a la presión de cristalización (Kontorovich et al., 1970).

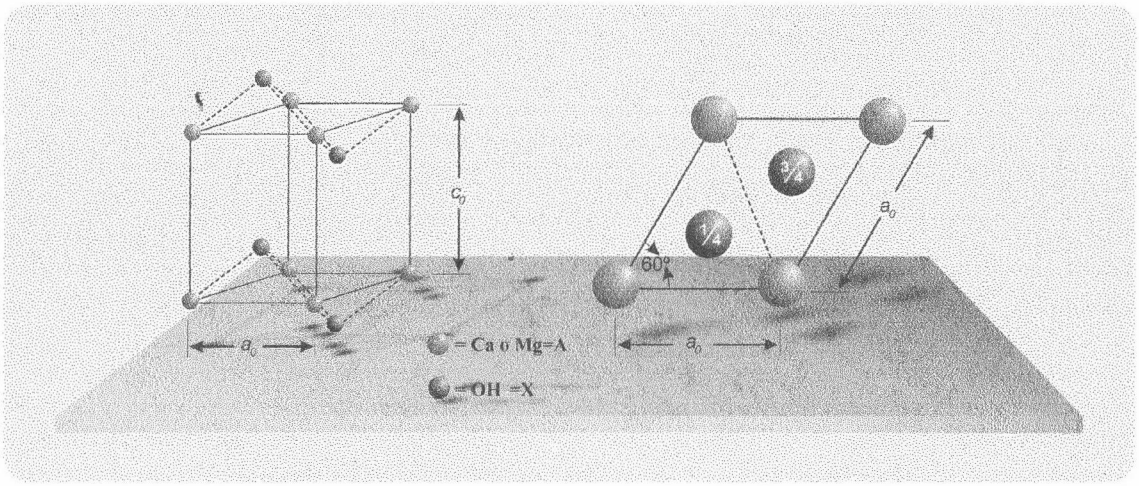


Figura 6. Celdilla unidad del hidróxido cálcico $Ca(OH)_2$.

- La calidad morfológica de precipitados cristalinos va a depender de algunas variables como son: la sobresaturación, la composición química de la solución y la presencia de impurezas. Los cambios producidos en el mecanismo de crecimiento pueden estar causados por una nucleación secundaria.
- la difusión de los iones Ca^{2+} y OH^- permite la precipitación de portlandita en aquellos lugares donde la sobresaturación es termodinámicamente posible (Bache et al., 1966).
- la hidratación genera un incremento en el área superficial y volumen de los hidratos si lo comparamos con los óxidos (Murray, 1956; Boynton, 1980 y Oates, 1991).

Propiedades físico-químicas del hidróxido de calcio y magnesio.

Tanto la portlandita como la brucita (cal apagada) cristalizan en el sistema hexagonal (Figura 6) (clase: $\bar{3}2/m$ y grupo espacial: $P\bar{3}m$) (Tabla 5). Tienen un cromatismo similar a la cal viva. El tipo de cristales formados durante la hidratación va a depender de la temperatura, siendo fases amorfas a temperatura ambiente y fases cristalinas a 82 °C (Whitman y Davis, 1926). Su tamaño varía desde microcristalina a submicrocristalina (coloidal), aunque las partículas hidratadas son cristalinas en apariencia (Oates, 1991). Crecen a través de soluciones en los espacios vacíos entre las partículas del agregado de CaO (Berger et al., 1970).

El $Ca(OH)_2$ se forma por mecanismos de precipitación o solución-precipitación (Yilmaz, 1991) apareciendo como pequeñas láminas hexagonales de perfecta exfoliación basal, alta superficie especifica (hasta aproximadamente 20 m^2/g) y una alta capacidad de retención de agua (50-100 %), además forma suspensiones muy plásticas.

La velocidad de hidratación va a depender de la solubilidad. La solubilidad se puede ver afectada por la presencia de algunas sales en solución; aunque este efecto depende de su concentración. La mayoría de las sales incrementan la solubilidad de la portlandita en un 10-15 %.

	$a_o = b_o$(Å)	c_o(Å)	densidad (g/cm^3)
$Ca(OH)_2$	3,58	4,89	2,23
$Mg(OH)_2$	3,11	4,74	2,39

Tabla 5. Datos de la celdilla unidad de los hidróxidos de calcio y de magnesio.

	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$
Dureza (escala de Mohs)	2,5-3,0	2,5-3,0
Calor de formación a 298 °C (cal/g.mol)	15.300	8.000-10.000
Peso específico real	2,3	2,5-2,7
Peso específico aparente	1,059	1,329

Tabla 6. Propiedades físicas de los hidróxidos de calcio y magnesio.

Parece ser que es 100 veces más soluble el hidróxido de magnesio, y que la presencia de calcio en la solución retrasa su crecimiento (Phillips et al., 1977). De todas maneras la solubilidad del hidróxido cálcico decrece cuando aumenta la temperatura (Watkins, 1983) y esta fase precipita cuando la solución esta sobresaturada (Tadros et al., 1976). Cuando aumenta la sobresaturación inicial, el tamaño de cristal decrece y se produce una nucleación homogénea y muestra un rápido crecimiento en la dirección paralela al plano (0001) (Bhandarkar, 1989). La temperatura es un factor limitante, ya que reduce la solubilidad y hace decrecer el pH. En la Tabla 6 se recogen algunas de las propiedades físicas de los hidróxidos de calcio y magnesio.

La orientación de estos cristales se puede calcular mediante difracción de rayos-X, según los planos (0001) y (10$\bar{1}$1) (Detwiler y Monteiro, 1988). Por otro lado, es posible determinar la morfología predominante en estos cristales (prismáticos y planares) de agregados orientado de portlandita, comparando las intensidades relativas de las reflexiones anteriores mediante la fórmula:

$$A_{(0001)} = \frac{I_{(0001)}}{I_{(10\bar{1}1)}}$$

Valores altos de $A_{(0001)}$, indican orientación preferente de los cristales con su eje c perpendicular a la superficie de las partículas, siendo un valor normal 0.74, valores mayores indican un predominio de cristales planares (desarrollo preferencial de caras (0001)). Este parámetro sirve para observar los cambios morfológicos e incluso de tamañoo de cristal (evaluando la anchura a mitad de altura de los picos de difracción de rayos X), según sea el proceso de apagado de la cal (Rodríguez et al., 1998). Se confirma una reducción del tamaño de los cristales de portlandita con el tiempo, lo que contribuye al incremento de su área superficial cuando se dejan envejecer inmersos en agua. Además, nuevos cristales planares de portlandita se generan al destruirse los cristales prismáticos de portlandita de gran tamaño, formándose nuevos cristales planares de escala submicrométrica por nucleación heterogénea sobre cristales preexistentes. La reducción del tamaño de los cristales de portlandita generan un incremento del área superficial y está condicionado por la solubilidad de diferentes caras del $Ca(OH)_2$. Existe diferente grado de solubilidad entre secciones de pinacoide basal (0001) y caras prismáticas (10$\bar{1}$1). La abundancia de placas {0001} está directamente relacionada con el grado de evolución por envejecimiento de la cal, valor que se obtiene a partir del parámetro $A_{(0001)}$.

- ***Carbonatación.***

La carbonatación o fraguado del mortero comprende el proceso de endurecimiento lento por secado y en la reacción irreversible con la atmósfera para formar carbonato cálcico (Lynch, 1998), lo que produce progresivos cambios microestructurales en el mortero (Grooves, 1994). Vitruvio lo describe como *"la causa de tomar la cal con el agua y arena tanta unión parece ser, porque teniendo la cal el poro abierto, arrebata a sí la arena que se*

le mezcla, uniéndose mutuamente; y abrazando después ambas la piedra al secarse, hacen todos un cuerpo, de que resulta solidez de los edificios" .

Es un fenómeno relativamente bien estudiado para el caso de morteros de cal (Paige, 1984; Kornev y Tsvang, 1986; Moorehead, 1986). Sin embargo, para una mejor compresión del fenómeno se suele recurrir a autores que lo describen en morteros de cemento (Barnes, 1978, Chatterji, 1995).

En presencia de dióxido de carbono atmosférico, el hidróxido de calcio reacciona formando carbonato cálcico, tal y como sigue:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Sin embargo, experimentalmente se ha comprobado que la anterior reacción no ocurre, o es extremadamente lenta, sin agua. En presencia de agua, la portlandita combinada con exceso de CO_2 en solución, forma bicarbonato cálcico $Ca(HCO_3)_2$, el cual se descompone por evaporación formando cristales de carbonato cálcico. El agua ayuda a disolver las partículas de hidróxido cálcico, formando una solución saturada y una pasta en condiciones de absorber moléculas de dióxido de carbono para formar carbonato cálcico (Swallow y Carrington, 1995):

$$Ca(OH)_2\ (s) + CO_2\ (g) = Ca(HCO_3)_2\ (s)$$
$$Ca(HCO_3)_2(s) = CaCO_3(s)+H_2O(l)+CO_2(g)$$

Según Van Balen y Van Gemert (1994) dicha reacción se produce en dos fases:

1. Disolución del CO_2 en agua para formar ácido carbónico:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2\,CO_3$$

2. Reacción del hidróxido cálcico con el ácido carbónico obtenido de la reacción anterior, dando lugar al carbonato cálcico:

$$Ca(OH)_2 + H_2\,CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O$$

Se puede resumir la reacción de carbonatación según los procesos físico-químicos que se describen a continuación (Papadakis et al., 1991):

1°. Reacción química de los productos contenidos en las pasta de mortero.

2°. Difusión de CO_2 atmosférico a través de los poros.

3°. Condensación del vapor de agua en las paredes de los poros en equilibrio con la temperatura y la humedad del ambiente.

4°. Disolución de portlandita en el agua de los poros y difusión de Ca^{2+} y OH^- disueltos.

5°. Reacción entre CO_2 disuelto en los poros y portlandita disuelta.

6°. La reacción del CO_2 con otros sólidos susceptibles de carbonatar contribuyen a la dureza de la pasta.

7°. Reducción del volumen poroso debido a los productos sólidos de la carbonatación.

Factores que afectan a la cinética de carbonatación:

Son factores que van a determinar las diferentes morfologías y tamaños de cristal de calcita (Cölfen y Antonietti, 1998):

- La temperatura, ya que al aumentar la temperatura decrece la solubilidad del $Ca(OH)_2$. El valor óptimo de temperatura sería de 20 °C. (Fernandez-Carrasco et al., 1999).
- La humedad relativa. Con un 50 % se obtiene la máxima velocidad de carbonatación. Cuando la humedad es muy baja se forma carbonato cálcico amorfo. Si la humedad es media- alta se forma aragonito (Korneev y Tsvang, 1986). Los mejores valores de resistencias mecánicas se obtienen en morteros que han sido curados de forma acelerada en atmósfera controlada (humedad relativa y exceso de CO_2). A la intemperie los resultados obtenidos son peores (Alvarez Cabrera, 1994; Fernandez-Carrasco et al., 1999). De acuerdo con Sauma (1971), la humedad relativa óptima oscila entre 50–75%.
- La presión de CO_2. La primera fase que se forma, si las concentraciones de

CO_2 son bajas (1.10%), es vaterita, que se transforma a calcita estable al aumentar la concentración de CO_2 (30%).

- La existencia de agua en el mortero, ya sea en forma líquida o como vapor (Van Balen y Van Gemert, 1994). Aunque si los capilares se rellenan de agua, decrece la velocidad de difusión del CO_2, y se causa un descenso en el grado de carbonatación (Korneev y Tsvang, 1986), ya que el coeficiente de difusión del CO_2 en el agua es bastante menor que en el aire.
- La estructura porosa del material, ya que el CO_2 se difunde a través del sistema poroso; es decir, que exista circulación de aire. Una alta porosidad se asocia a un enriquecimiento local de hidróxido cálcico (Bonen, 1994; Fernández-Carrasco et al., 1999).
- El espesor del material, ya que la carbonatación se produce desde el exterior hacia el interior del mortero a través del sistema poroso.
- El tiempo. El proceso puede durar desde días hasta meses o incluso siglos. El tiempo necesario para que el anhídrido carbónico de la atmósfera penetre en el interior del mortero de modo que el endurecimiento transcurre desde el exterior hasta el interior del mismo es muy prolongado. El proceso de carbonatación se ralentiza en lugares poco aireados por falta de CO_2 y en lugares donde exista bajo grado de humedad.
- La permeabilidad del medio: ya que la carbonatación resulta del intercambio de vapor de agua y dióxido de carbono, proceso que se favorece en condiciones de alta permeabilidad. La formación de carbonato incrementa el volumen del material en un 35% en el caso del hidróxido cálcico y un 44 % en el caso del hidróxido magnésico (Alessandrini et al., 1992), acomodándose en los poros y el mortero, por tanto, tiende a ser menos permeable (Moorehead, 1986); lo que hace que sea un proceso autolimitante.
- Composición de la cal, ya que la carbonatación de la cal dolomítica es más lenta (Boynton, 1980; Calvo, 1996).
- De la adición de un ligante parcialmente carbonatado (de baja calidad) ya que se reducen las discontinuidades de la matriz y en el contacto ligante/árido (Borrelli et al., 1996), o añadiendo un 6% de calcita, según Skoulikidus et al. (1996) se incrementa el grado de carbonatación. En ambos casos, lo que se produce, es la *carbonatación forzada.*
- Presencia de otras partículas como por ejemplo los aditivos orgánicos (Tracy, 1998) que dan lugar a que partículas esféricas de carbonato cálcico precipiten a partir de una fase acuosa como vaterita o aragonito. Por otra parte, la morfología cristalina puede ser controlada por la presencia de aditivos orgánicos.
- La variación del pH. Este parámetro es un buen indicador del proceso de carbonatación ya que decrece de 12 a 8,3 cuando la solución de carbonato cálcico está en equilibrio con la atmósfera (Paige, 1984). Esta propiedad se aprovecha mediante la aplicación de un indicador químico adecuado. Así la fenolftaleina que es un compuesto insoluble en agua y soluble en álcalis, adquiere color rojo intenso en ambiente alcalino e incoloro a pH neutro. La portlandita proporciona una clara reacción alcalina debido a que la fenolftaleina aplicada en solución alcohólica se vuelve roja, en un mortero que no está completamente seco, la alcalinidad es alta, incluso en las zonas parcialmente carbonatadas. Esto permite de forma sencilla determinar si un mortero está o no completamente carbonatado, y en su defecto, que grado de carbonatación ha alcanzado.

Tipos de cales.

Cal aérea:

Es el material aglomerante constituido fundamentalmente por óxido o hidróxido de calcio (y/o magnesio) y que tiene la propiedad de endurecerse, después de amasado con agua y expuestos al aire por la acción del anhídrido carbónico. Se obtiene a partir de calizas muy puras. Su endurecimiento es muy lento (años a siglos) y produce gran retracción de volu-

	cal aérea tipo I	cal aérea tipo II
(CaO+MgO) %	90	60
CO_2 %	5	5

Tabla 7. Composición de las de cales aéreas sobre muestra calcinada (UNE 83-501-93).

men en los morteros fabricados con este material.

Se clasifican, según la norma UNE 80-501-93, atendiendo a su composición química y su contenido en agua (Tabla 7).

De acuerdo con su composición química:

- *Cal grasa*: Es la cal aérea que contiene, como máximo un 5% de óxido magnésico (Cal aérea tipo I). La caliza de procedencia debe ser muy pura (90% CaO). Se emplea en revocos, blanqueos, acabados y morteros de albañilería.
- *Cal dolomítica* o *magra* (cal gris): Es la cal aérea que contiene más del 5% de óxido magnésico sobre muestra calcinada (Cal aérea tipo II). Además, la suma de óxidos de calcio y magnesio es de alrededor el 60 % como máximo. Se suele utilizar en trabajos toscos y en morteros para asentar fábricas.

Según su contenido en agua:

- *Cal en polvo*: Es la cal apagada en la que el agua añadida durante su hidratación, es la indispensable para formar el hidróxido. Ofrece un aspecto pulverulento.
- *Cal en pasta*: Es la cal apagada a la que se ha añadido, durante su hidratación, un exceso de agua sobre la cantidad indispensable para formar el hidróxido. Ofrece un aspecto exterior pastoso. Se le añade agua hasta obtener la consistencia deseada. Se puede obtener de dos formas, una de ellas apagando la cal viva con un exceso de agua y la segunda como una mezcla de cal ya previamente apagada y agua.

Cal hidráulica:

Es el material aglomerante, pulverulento e hidratado, que se obtiene calcinando calizas a elevada temperatura (1000-1300 °C) que contienen impurezas de hasta un 20% (sílice y alúmina), o también mezclando caliza pura molida y arcillas y sometiéndolas a una temperatura casi de fusión, para que se forme el óxido cálcico libre necesario para permitir su hidratación y, al mismo tiempo, se origine cierta cantidad de silicatos de calcio deshidratado que confieren a sus compuestos propiedades hidráulicas. Estas cales, después de amasadas con agua, se endurecen en el aire, y también en agua, siendo esta última propiedad la que las caracteriza:

- Cal hidráulica de bajo contenido de magnesia: Es la cal hidráulica cuyo contenido de óxido magnésico, sobre la muestra calcinada no excede del 5%.
- Cal hidráulica de alto contenido de magnesia: Es la cal hidráulica en la que el contenido de óxido magnésico sobre muestra calcinada, es superior al 5%.

Los procesos físico-químicos (Ciclo de la cal) de la cal hidráulica son los mismos que los ya comentados para la cal aérea, aunque las reacciones químicas que tienen lugar durante la calcinación son mucho más complejas. A temperaturas alrededor de 900°, se forman compuestos puzolánicos por descomposición de los carbonatos y reacción con los compuestos arcillosos. A los 1000° se forman silicatos y aluminatos cálcicos, y el clínker, que es un material inactivo hasta que se tritura finamente y se mezcla con agua.

El cemento "Romano", es un aglomerante hidráulico obtenido mediante la molienda fina de margas calcáreas o magnesianas que contiene más del 20 % de arcillas, cocidas hasta temperaturas alrededor de 900°C. Tiene la propiedad de endurecer y conservar la resistencia en el agua. El endurecimiento puede estar basado en la hidratación de sustancias que generan coloides poco cristalinos

Tipo de aglomerante	I	Carácter	Tiempo de fraguado
Cal grasa o aérea	< 0,1	no hidráulica	-
Cal hidráulica	0,1-0,16	débilmente hidráulica	10-30 días
	0,16-0,31	medianamente hidráulica	10-15 días
	0,31-0,42	propiamente hidráulica	2-7 días
	0,42-0.50	eminentemente hidráulica	24-48 horas.
Cementos naturales	I > 0,50	eminentemente hidráulicos	-

Tabla 8. Indice de hidraulicidad (I) de distintos aglomerantes (norma UNE 41 068).

(geles) de tipo tobermorita, que finalmente se coagulación al secarse el mortero (SiO_2 x H_2O, Al_2O_3 x H_2O). El contenido en silicatos y aluminatos será el factor que decidirá el carácter más o menos intenso de la hidraulicidad del aglomerante.

El contenido de SiO_2 % + Al_2O_3 % + + Fe_2O_3 % en el aglomerante referido a su contenido en óxidos de calcio y magnesio (%), dará un índice elemental (I), conocido como *"índice de hidraulicidad"* (Tabla 8) y que permitirá conocer la hidraulicidad o capacidad de endurecer bajo el agua, a partir del análisis químico:

$$I = SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \,/\, CaO + MgO$$

• Yeso.

Aglomerante empleado desde la antigüedad, sobre todo por los egipcios, quizás debido a que su temperatura de calcinación es notablemente más baja que la del resto de los aglomerantes. Se empleaba para la fabricación de morteros de construcción y en revestimientos de paramentos, solo o con cal. Tal como se emplea en la construcción, procede de la piedra de yeso (sulfato cálcico hidratado), cocida, luego molida y posteriormente mezclada con agua para formar otra vez una piedra de yeso; es lo que se conoce con el nombre de *Ciclo del Yeso.*

Procesos de transformación del yeso.

- A los 110 °C, pierde tres cuartas partes de su agua de constitución.
- Entre 120 y 160 °C el yeso se transforma en yeso semihidratado o hemihidrato, es el yeso clásico de construcción.

$$CaSO_4.2H_2O \rightarrow CaSO_4.1/2\ H_2O+3/2H_2O$$

- Entre 150 y 160 °C, se origina la transformación del hemihidrato a yeso de Paris.
- La fase anhidra se forma entre 170 y 300 °C.

Propiedades.

- Dureza media.
- No resistente a los agentes atmosféricos debido a su apreciable solubilidad (no se emplea actualmente en exteriores).
- Fraguado muy rápido (comienza a los 5 minutos de mezclarlo con agua).
- Resistente al fuego (soporta elevadas temperaturas sin perder sus propiedades).
- Buen aislante térmico y acústico.
- Gran adherencia a los soportes de diferentes tipos.

Tipos de yesos según su temperatura de cocción.

- *Hemihidrita* o *basanita* (entre 110 y 160 °C). Tiene un fraguado más rápido.
- *Yeso anhidro* o *anhidrita* (más de 160 °C). Su fraguado es muy lento.

Tipos de yesos según su finalidad.

- *Yeso de colocación*, utilizado para facilitar la ubicación de grandes bloques de piedra por deslizamiento en un plano oblicuo, su uso, por tanto es como lubricante.
- *Yesos de acabado*: empleado para el recubrimiento de irregularidades de superficies , juntas de acabado o enlucidos.
- *Yesos de decoración*, mejoran el aspecto estético, como por ejemplo los enlucidos.

• Cemento.

El uso del cemento se generalizó, como ya hemos indicado en el capítulo II.1 de Antecedentes Históricos, a partir del siglo XIX. Este producto no tiene nada que ver con el denominado *"cemento romano"*, ya que los romanos no disponían de la tecnología adecuada para su fabricación y designaban con este término a una cal fuertemente hidráulica. Actualmente la palabra cemento hace alusión al material ligante moderno obtenido mediante tecnologías avanzadas. El cemento se define como el producto artificial obtenido de la molienda de cal y arcillas en un molino húmedo y calcinado de la mezcla a temperaturas entre 1300 y 1500 °C. La caliza se convierte en cal viva, que unida químicamente con la arcilla se le denomina clinker de cemento Portland.

Clinker + yeso (5%) → cemento Portland

El *cemento Portland s.s.* es un producto de naturaleza sílico-calcárea obtenido artificialmente, cuya característica principal es que amasado con agua fragua y endurece, tanto al aire como sumergido en agua, ya que los productos de su hidratación son estables en tales condiciones.

El *clinker*, es el producto obtenido al tratar en un horno adecuado, una mezcla pulverizada y debidamente dosificada de materias primas, denominada "crudo", las fases minerales que se originan en este proceso son: C_3S (silicato tricálcico o alita), C_2S (silicato bicálcico o balita), C_3A (alulminato tricalcico) y C_4AF (ferritoaluminato tretracálcico).

Componentes del cemento.

- Componente calcáreo o principal (75-90% del crudo) , se emplean por tanto, rocas carbonáticas con una riqueza del 75%. Se utilizan margas calcáreas y/o calizas.
- Corrector o componentes secundarios: constituyen del 10 al 25% del crudo. Aportan los componentes químicos adicionales necesarios para obtener crudo de calidad adecuada, siendo básicamente las arcillas, pizarras, esquistos, lutitas, bauxitas, caolines y minerales de hierro (óxidos e hidróxidos)
- Regulador del fraguado: Yeso, anhidrita.

Tipos de cementos.

- *Cemento Portland Blanco*, es una mezcla de caliza y arcilla calcinada usando gasóleo como combustible en lugar de carbón. Tiene menos resistencia que el cemento portland ordinario.
- *Cemento de albañilería.* Tiene la característica de ser muy plástico y una gran capacidad de retención de agua. Se utiliza para reparaciones plásticas.
- *Cementos resistentes a sulfatos.* Se caracterizan por un bajo contenido en aluminato tricálcico, tienen buena resistencia al ataque químico por sulfatos.
- *Cementos aluminosos.* Obtenidos por la fusión de una mezcla de calizas y bauxitas. Tienen la ventaja o el inconveniente, dependiendo de cual sea su uso, de un fraguado más rápido que el de los cementos normales.
- *Cementos puzolánicos.* Son los elaborados con cemento portland y material puzolánico. Su endurecimiento es más lento, desprenden calor y tienen buena resistencia a los sulfatos.

Propiedades del mortero de cemento.

- Elevada dureza.
- Baja porosidad.

- Alta resistencia mecánica y elevado módulo elástico lo que produce rigidez.
- Elevada dilatación térmica.
- Fraguado rápido.
- Alta densidad y conductividad térmica, lo que favorece la formación de humedades de condensación.
- Principal inconveniente: contienen sales solubles e iones libres (por la presencia de álcalis).

• Otros aglomerantes (ligantes).

Entre ellos cabe destacar los morteros de barro, ampliamente difundidos quizás debido a la sencillez de su obtención y su amplia distribución geográfica. También se utilizó como ligante en la antigüedad el asfalto, sobre todo en Mesopotamia. La tierra o barro se utilizó como elemento de unión del material tal cual o cocido, como ligante de sí mismo (adobe) y acompañando a otros ligantes como la cal en la construcción de tapiales (Alhambra de Granada). Es un material que endurece por evaporación de agua, lo que va acompañado de una gran retracción de volumen, por lo que en ocasiones, lo encontramos con paja o estiércol para disminuir este efecto. En la actualidad carecen de interés debido a sus bajas resistencias y su fragilidad frente a condiciones climáticas adversas. Su uso más frecuente data de épocas prehistóricas, aunque actualmente también se usa en determinadas zonas geográficas (Hispanoamérica e incluso en España en Castilla y Aragón principalmente) con motivo de restauraciones.

II.2.2.3.- ADITIVOS.

Según la norma UNE-83-200-84 los aditivos son aquellas sustancias o productos que incorporados al hormigón, mortero o pasta antes o durante el amasado y/o durante un amasado suplementario, en una proporción no superior al 5% del peso del cemento (salvo casos especiales), producen la modificación deseada, siempre favorables, en dicho hormigón, mortero o pasta -en estado fresco y/o endurecido- de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento.

Los primeros datos del uso de aditivos en la elaboración de morteros para mejorar sus propiedades se remontan a la época egipcia (Sickels, 1981), en la cual se emplearon aditivos orgánicos tales como la sangre animal, huevos, caseína, etc. Pero es en la época griega y romana, donde se emplearon también aditivos inorgánicos como tejo o ladrillo triturado y la *"tierra de santorin"* o polvo volcánico, que llamaron *"pozzolana"*, (Vitruvio en sus "Diez libros de arquitectura"). En la época romana es cuando se mejora y se difunde su uso (heredada de la época helénica); son los primeros en atribuirle a esta mezcla la propiedad hidráulica (Alejandre, 1996), es decir, la propiedad de endurecer en contacto con el agua y/o en presencia de humedad, además de incrementar su resistencia a esfuerzos mecánicos y mejorar su durabilidad a largo plazo. En nuestros días el uso generalizado de aditivos obtenidos mediante procedimientos sofisticados, como los aditivos que modifican las propiedades del mortero (el fraguado y endurecimiento, el contenido en aire y otros gases, etc) o mejoran las propiedades del mortero (resistencia a acciones físico-químicas, aceleradores del fraguado, etc) nos hace recapacitar sobre los aditivos empleados en el pasado, que aunque no tan artificiosos, si resultaban de muy buena calidad. En la actualidad existen datos relevantes del empleo de arcillas como aditivo puzolánico (Charola et al., 1986; Bell, 1994; Domaslowski, 1996; Gibbsons, 1998), lo que es particularmente recomendado para incrementar la resistencia mecánica y la resistencia al agua, factores muy importantes que permiten utilizar los morteros en trabajos de restauración.

De la bibliografía consultada, se desprende que el empleo de aditivos, tanto orgánicos (Sickel, 1981; Magaloni, 1995), como inorgánicos para mejorar las propiedades de la cal (Domaslowski, 1996), comenzó con los griegos que añadían cenizas volantes o teja molida en sus mezclas. Posteriormente, los romanos lo practicaron a gran escala, al añadir a la cal arcilla cocida y sobre todo puzolana. Esta, producía en las mezclas cambios

microestructurales: modificaciones en el crecimiento de los cristales y en la morfología de la pasta, así como mayor dureza y resistencia mecánica y prevención frente a sales solubles (Böttger y Knöfel, 1993; Papayiani y Theocharidou, 1993) y en ciertas situaciones, mayor durabilidad (Furlan y Simond, 1981).

• Tipos de aditivos.

- *Orgánicos*: Sustancias que están en estado natural e inalterado antes de combinarse con otros materiales en el mortero. Pertenecen a este grupo la clara de huevo, caseína, albúmina, etc. (Sickel, 1981). Se han utilizado a lo largo de la historia, aunque en ocasiones, quizás como un hecho fortuito.

- *Inorgánicos*: Se dividen en inertes o no activos y activos.

  - *Inertes o no activos*, confieren propiedades especiales, como plasticidad, color y adherencia, entre otras, pero sin alterar el fraguado. Dentro de este grupo se encuentran los "fillers" calizos.

  - *Activos*, son ciertos materiales naturales o artificiales que confieren:
    - *propiedades hidráulicas* ya que dotan a los materiales de la capacidad de endurecer en presencia de agua o de humedad, como por ejemplo las escorias siderúrgicas.
    - *características puzolánicas*, debido a la capacidad de fijar hidróxido cálcico a la temperatura ordinaria, en presencia de agua, originando productos sólidos, insolubles y dotados de resistencia mecánica (predominio de elementos ácidos: sílice y alúmina > 80%; y elevado contenido en ópalo o vidrio). Participan en el fraguado y endurecimiento de la mezcla. Se pueden clasificar en:
      - *Puzolanas naturales*: principalmente rocas tobáceas, volcánicas vitreas, de naturaleza traquítica o pumítica.
      - *Puzolanas artificiales*: son un subproducto silíceo vítreo como las cenizas volantes, humo de sílice y ciertas escorias siderúrgicas. También pueden serlo ciertas arcillas naturales activadas mediante un proceso térmico, en un margen de temperatura comprendido entre 700 y 900 °C. En este margen de temperatura se consigue la eliminación del agua de constitución y la obtención de un material semi-amorfo que reacciona con la cal.

- *Aditivos sintéticos:* Son los elaborados por el hombre, o bien materiales naturales modificados como las resinas, polímeros acrílicos, siliconas, diversas fracciones del petroleo, etc. (Ashurt, 1983; Sickel, 1981).

• El metacaolin.

El uso de arcillas como la sepiolita, montmorillonita (Liebig y Althaus, 1997; Martinez-Ramirez et al., 1995b) y caolinita como aditivo en morteros, está siendo ampliamente difundido en la actualidad. En el caso concreto de los morteros de cal y aprovechando la capacidad de los aditivos puzolánicos de fijar el hidróxido cálcico, el metacaolin está particularmente recomendado en la bibliografía, ya que incrementa la resistencia mecánica, la resistencia al agua (Domaslowski, 1996; Liebig y Althaus, 1997) y aumenta la cohesión entre partículas (Sbordoni-Mora, 1981). Además, este tipo de morteros pueden ser aplicados a trabajos de conservación.

El metacaolín se obtiene a partir de caolinita activada térmicamente. Las propiedades físicas del caolín calcinado, están influenciadas por la temperatura del tratamiento (Sennett, 1989). La temperatura de transformación de caolín a metacaolin difiere de unos autores a otros (Tabla 9).

Cuando la caolinita se activa térmicamente, se genera un material amorfo de sílice y alúmina de alta superficie específica, muy susceptible de reaccionar con la

Autor	°C
Medin et al., 1995	400-600
Domaslowski, 1996	900
Barahona, 1974	500
Tjerk Peters, 1978	500-550
Brindley y Nakira, 1959	500

Tabla 9. Temperaturas de transformación del caolin $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ a metacaolin $Al_2Si_2O_7$+ +H_2O, según diversos autores.

cal (Collepardi, 1990). Al calentar la caolinita (silicato alumínico hidratado) se obtiene una fase anhidra con una relación sílice/alúmina baja, y al amasarla con la cal, da silicato monocálcico y aluminatos. Produce también una disminución de la proporción de portlandita, al formarse silicatos y aluminatos cálcicos hidratados que dejan geles de sílice y alúmina (Orus Asso, 1981). La resistencia mecánica alta, resulta en parte como consecuencia de la alta densidad de los morteros con metacaolin, aunque también va a depender de la morfologia y de la naturaleza de los granos usados como áridos.

• Propiedades de la caolinita.

La caolinita es un filosilicato del grupo de los minerales de la arcilla, que según el Comité de Nomenclatura de la AIPEA , está formada por láminas tipo 1:1 (capa tetraédrica de silicio unida a una capa octaédrica de aluminio) con una carga por fórmula unidad igual a cero, (Bailey, 1980) . Aparece como cristales muy pequeños que forman láminas hexagonales con un hábito hojoso y una dirección de exfoliación dominante según planos (001). Este mineral de la arcilla, tiene una alta plasticidad y es fácilmente dispersable. Cuando se usa como aditivo en los morteros, actúa a modo de lubricante y mejora la cohesión entre las partículas constituyentes. En la Tabla 10 se recogen algunas de las propiedades de este mineral de la arcilla.

Las reacciones de descomposición que se producen al someter la caolinita a diferentes temperaturas difieren según los autores. Así:

- La pérdida del agua estructural o deshidroxilación, se produce entre 400 y 600 °C (Medin et al., 1995; Barahona, 1974). De cualquier forma el producto obtenido es una fase altamente desordenada llamada metacaolinita, que se mantiene hasta los 800 °C. La metacaolinita, aunque se pensaba que no tenia estructura cristalina se ha comprobado que tiene la misma estructura que la caolinita (Singer, 1976). La transformación de caolinita a metacaolin se demuestra mediante la existencia en ATD de un pico endortérmico a 564 °C, debido a la pérdida de los OH^- de la capa octaédrica, momento en que se supone que la estructura de la caolinita es destruida (Liebig y Althaus, 1997),
- Entre 900 y 1000 °C la metacaolinita se va transformando poco a poco en espinela de silicio muy poco cristalina y cuarzo (Medin et al., 1995); según Singer (1976) dicho efecto se produce a los 950°C. Esta transformación produce desprendimiento de calor, y aparecen nuevos cristales de γ-alúmina (la alúmina amorfa pura comienza a cam-

	(Bell, 1994)	(Wild et al., 1996)
Peso específico	2,57	2,57
pH	5,0	4,6
Límite líquido (%)	75	61
Límite plástico (%)	42	32

Tabla 10. Propiedades de la caolinita según algunos autores.

biar a esta fase a los 600°C) y/o mullita. Según Blasco et al.(1989) al calcinar un caolin entre 900-1100 °C se obtiene un producto sólido de superficie específica mucho más elevada que el caolin de partida. Al calentar caolinita entre 980 y 1150 °C, se obtiene un producto que contiene sílice amorfa y una fase cúbica que algunos investigadores identifican como una espinela de Al-Si , o una solución sólida de γ-alumina y espinela de Al (Singer, 1976)

- Finalmente, a partir de 1200 °C se transforma en mullita más cuarzo.

• Propiedades que el metacaolin confiere a los morteros.

- Aumenta la resistencia al agua. El comportamiento bajo el agua de los morteros con aditivos hidráulicos, resulta de la presencia de la sílice y alúmina activa, que reacciona con el hidróxido cálcico, formando aluminatos cálcicos y aluminosilicatos como ya se ha indicado anteriormente

- Disminuye la capilaridad (disminución del volumen poroso y/o tamaño de poro), lo que incrementa la resistencia al agua. En este aspecto influye el tipo de árido empleado y su morfología (Domaslowski, 1996). También decrece la permeabilidad, que resulta de la formación de un gel cementante que produce cambios en la distribución del tamaño de poros hacia poros más finos, generando una disminución de la porosidad total. Además, se incrementa la densidad como un proceso lógico por lo comentado en el punto anterior.

- Aumenta la resistencia mecánica de la mezcla.(Eades y Grin, 1960; Eades et al., 1962). Esta mejora de las propiedades mecánicas es atribuida a la reacción álcalis-silicato ocurridas en la interfase arcillas-cal (Moropolou et al.,1996); además de la debida a la reducción de la porosidad.

- Aumenta la plasticidad de las mezclas debido al hábito hojoso de esta fase mineral.

- Se produce una expansión e hinchamiento en estadio temprano de la reacción en la zona de contacto entre la cal y el metacaolin; siendo causada principalmente, por la absorción de agua para la formación de los productos sólidos de dicha reacción (Abdi y Wild, 1993).

• Reacciones que se producen entre la cal y el metacaolin.

El metacaolin en su estado vítreo (sílice y alúmina) y dada su elevada superficie específica, reacciona fácilmente con pequeñas cantidades de cal formando nuevas fases cristalinas (silicatos y aluminosilicatos cálcicos hidratados). Estas nuevas fases se forman alrededor del núcleo de la metacaolinita. Durante la hidratación dan lugar a compuestos cristalinos que disminuyen el tamaño de poro: hidroaluminatos hexagonales (óxido de calcio, alúmina y agua) que adquieren alta dureza y resistencia bajo el agua (Collepardi, 1990).

La capacidad para reaccionar con el hidróxido cálcico puede deberse a que los compuestos vítreos de las puzolanas y materiales similares al metacaolin, tienen gran reactividad y en combinación con la cal forman hidrosilicatos cálcicos a temperatura ambiente al tiempo que fijan agua y aumentan el contenido de sílice y residuo insoluble en el líquido de contacto con la pasta, originándose silicatos y aluminatos de calcio hidratados, de composición no bien definida. La reacción puzolánica se produce si los compuestos que contienen sílice se disuelven en el medio alcalino, ya que sólo la fracción soluble reacciona con la cal (Soriano, 1991). De hecho si observamos un diagrama de solubilidad de la sílice y de la alúmina con respecto al pH, se observa un notable incremento de la solubilidad a pH alcalinos (siendo mayor en el caso de la alúmina).

En el producto final (mortero), también va a influir el tipo de agregado y su morfología (Domaslowski, 1996), el tamaño y forma de los cristales de las fases amorfas que aparecen durante la hidratación del oxido de calcio, que a su vez es afectado

por la temperatura e impurezas (Barker, 1984; Jefferson y Foss, 1998).

Según Eades et al. (1960, 1962) las reacciones que se producen entre la cal y las arcillas, son:

- Agradación causada por la floculación de arcillas dispersas.
- Intercambio de iones calcio por hidrógeno, sodio y potasio.
- Reacción puzolánica, basada en la formación de silicatos cálcicos por la reacción de la cal con la sílice libre.
- Reacción gradual de la cal y el CO_2 atmosférico que cementa las partículas y termina formandose calcita.

• Nuevas Fases Formadas.

Al mezclar cal apagada -$Ca(OH)_2$- con metacaolin y agua, se obtiene un sistema compuesto por CaO (C), Al_2O_3 (A), SiO_2 (S) y H_2O (H), en el cual la cal apagada reacciona con el CO_2 atmosférico y se transforma en carbonato cálcico. Además se generan nuevas fases minerales con proporciones variables de C-A-S-H que incrementan la resistencia mecánica. También se produce una disminución del pH, una mejora de la trabajabilidad y una disminución de la plasticidad. Estos cambios son atribuidos a la adsorción del OH^- y Ca^{2+} en la superficie de las partículas de arcillas. Este fenómeno produce modificaciones en la carga eléctrica de la doble capa y provoca la floculación de las partículas. Durante el proceso de "curado", se forman geles de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) y aluminatos cálcicos hidratados (A-C-H) (Berger y McGregor, 1972; Wild et al., 1987).

Todo el proceso da lugar a una cristalinidad muy pobre, incluso aunque se realice a altas temperaturas (75 °C) y un prolongado tiempo de curado (1 año). El producto amorfo inicial, se transforma en plaquetas y, en estadios más avanzados de la carbonatación, se forma aluminatos y silicatos calcicos hidratados.

Algunas de las fases que se pueden formar según Wang y Tomita (1997) son:

- *hibschita*: $Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7$
- *omisteinbergita*: $CaAl_2Si_2O_8$
- *tobermorita*: $Ca_5(OH)_2Si_6O_{16} \times 4H_2O$
- *tobermorita* no cristalina: gel
- *jaffeita*: $Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$

La caolinita reacciona con la portlandita formando $Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7$ y sílice amorfa inicialmente. A bajas relaciones de portlandita/caolinita, se forma tobermorita pobremente cristalina; en esta reacción aparece como producto intermedio la omisteinbergita. Cuando aumenta la relación portlandita/caolinita se forma jaffeita, que consume más portlandita. Aunque existen dos tipos de la hibschita (coexisten las dos), finalmente predomina la cristalina. La tobermorita cristalina tiene como precursora la no cristalina; la secuencia que se da se expone en el siguiente cuadro:

$$Al_2SiO_2O_5(OH)_4 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7 + 0.75Si(OH)_4\ (150\ °C)$$
Caolinita **Hibschita** **Silice libre amorfa**

$$6Si(OH)_4 + 5Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_5\,Si_6O_{17}.nH2O + (17-n)H_2O$$
(Silice libre+calcio libre) **Tobermorita pobremente cristalina**

$$Ca_5\,Si_6O_{17}\,.\,nH_2O \rightarrow Ca_5(OH)_2Si_6O_{16}.4H_2O + (n-5)H_2O$$
Tobermorita

$$Si(OH)_4 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 3Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6 + 3.5H_2O$$
Jaffeita

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7 + 0.75Si(OH)_4 \rightarrow 3CaAl_2Si_2O_8 + 9H_2O$$
Conversión de la caolinita remanente a omisteinbergita

$$Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7 + 0.75\ Si(OH)_4 \rightarrow Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4 + 3H_2O$$
Hibschita pobremente critalina **Hibschita critalina**

Proporción en volumen	Frizot (1981)	1/1 a 1/5
	Penkala y Zanzum(1988)	1/3
	Martín (1990)	1/ 2 a 1/3
	Malinowski (1981)	1/1,5 a 1/11
Proporción en peso	Gutiérrez-Solana (1989)	1/1 a 1/3
	Ashurst (1990)	1/ 2 a 1/2,5
	Hoffman y Vetter (1990)	1/ 2 a 1/4

Tabla 11. Proporción ligante/árido en morteros de cal recomendada por diversos autores.

Cuando se forman silicatos hidratados, la composición y morfología de estas fases es muy variada. El mecanismo de crecimiento de las fases hidratadas es topoquímico (reacciones en estado semi-sólido), mientras que en el caso de otros productos como portlandita y aluminatos hidratados es de disolución-precipitación (Novo et al., 1988).

II.2.2.4.- AGUA.

El agua constituye un elemento indispensable en la elaboración del mortero. Debe ser limpia y sin partículas contaminantes (disueltas o en suspensión). Si se emplean aguas de río, pantanos, de mar, deben ser analizadas previamente para determinar sus contenidos en impurezas y sales. Aunque se admiten todas las aguas potables y las tradicionalmente empleadas, en caso de duda el agua cumplirá con las siguientes condiciones:

- Acidez determinada según la Norma UNE 7234; pH no inferior a 5 ni superior a 8.
- Contenido en sustancias disueltas, determinado según la Norma UNE 7130, no superior a 15 g/l.
- Contenido en sulfatos expresados en $SO_4^{=}$, determinado según la Norma UNE 7131, no superior a 1 g/l.
- Contenido en cloruros, expresado en Cl^-, determinado según la Norma UNE 7178, no superior a 6 g/l.
- Contenido en aceites y grasas, determinado según la Norma UNE 7235, no superior a 15 g/l.
- Contenido en hidratos de carbono, determinado según la Norma UNE 7132, no apreciable.

II.2.3.- DOSIFICACIÓN DE LOS MORTEROS.

La dosificación de la mezcla según las normas UNE (UNE 83-800-94), es la proporción en volumen o en peso de los distintos materiales que integran un mortero. Va a depender de la finalidad del mortero, de su composición y de la resistencia mínima deseada. Hay que mantener una relación agua/árido baja, usando sólo la necesaria (Ashurst, 1990; Soriano et a l., 1984; Chinchón et al., 1971). En la Tabla 11 se recogen las proporciones en peso y en volumen más frecuentes encontradas en la bibliografía.

Hay que distinguir entre:

- Dosificación rica en aglomerante: producen mezclas de difícil trabajabilidad en estado fresco, y da lugar a fisuras en estado endurecido, debido a la contracción durante el fraguado del aglomerante. Una de las funciones de los áridos es la de disminuir los efectos de esta contracción.
- Proporción pobre en aglomerante, que genera morteros que se disgregan incluso en estado fresco y no tienen resistencia ni adherencia suficiente en estado endurecido.

La resistencia es uno de los principales factores que determinan las proporciones de las mezclas. Sin embargo, es difícil

Tipo de cal	Dosificación	Finalidad del mortero
Cal apagada	(1:1)	enlucidos
	(1:2)	revocos y muros delgados
	(1:3)	muros de obra de fábrica en general
	(1:4)	cimientos y muros de mampostería
Cal hidráulica	(1:2)	revocos y morteros impermeables
	(1:3)	revocos y rejuntado
	(1:4)	muro y obra de fábrica

Tabla 12. Tipos de dosificaciones en volumen de morteros de cal según su finalidad.

encontrar datos sobre la adecuada dosificación de morteros de cal, ya que la mayoría de los datos existentes en la bibliografía se refieren a dosificación de mezclas que contienen cemento (NBE-FL-90).

Centrándonos en los morteros de cal, hay que indicar que su dosificación va a variar según su finalidad y según el tipo de cal empleada en función del contenido en agua (Tabla 12).

De cualquier forma, la dosificación más empleada en la composición de morteros antiguos (Malinoswki, 1981, Sbordoni-Mora, 1981; Carrington y Shawlow, 1995; Frizot, 1981; Martín, 1990) y para elaborar morteros de restauración (Sbordoni-Mora, 1981), es la que contiene una parte de cal y tres de árido(1:3). Existe un método clásico para determinar la dosificación de morteros de cal y arena; consiste en introducir el árido en un recipiente y rellenarlo de agua hasta cubrirlo completamente. En la mayoría de los casos, la proporción entre el volumen de huecos ocupados por agua y el volumen ocupado por el árido, se ajusta a la proporción ideal (1:3) entre el ligante y el árido de los morteros de cal. En realidad se trata de ocupar con ligante, todos los huecos dejados por el árido (conv. pers. K. Van Balen).

II.2.4.- CLASIFICACIÓN DE LOS MORTEROS.

La calidad de un mortero va a depender de los aglomerantes utilizados en su fabricación, de los áridos, del agua y de los aditivos que permitan obtener unas propiedades especiales que se le exijan a determinados morteros. Los morteros se van a clasificar:

Según su concepto.

- *Morteros diseñados*: la composición y el sistema de fabricación son elegidos por el fabricante con el objeto de obtener las propiedades y características especificadas.
- Morteros prescritos: es el fabricado a partir de componentes primarios (conglomerantes, áridos) en proporciones determinadas (recetas).

Según el sistema de fabricación.

- *Hechos o preparados en fábrica*: clasificado, mezclado, amasado en la fábrica y suministrado a la obra de construcción. Pueden ser secos (hay que mezclarlos con agua) y húmedos (listos para el uso).
- *Predosificados*: son aquellos en los que los componentes básicos son dosificados en fábrica, se suministran a la obra listos para su utilización.
- *In-situ*: los componentes primarios son dosificados, mezclados y amasados en obra.

Según su función.

- *Mortero de fábrica*: une los diferentes elementos de fábrica (piedra, ladrillo, etc). Debe presentar buenas caracterís-

ticas mecánicas, adherentes e impermeables.
  - "Bedding" preparación para cimentación.
  - "Grouting", relleno de juntas: fábrica de refuerzo, consolidación, relleno.
- *Mortero de revestimiento ("facings")*: proporciona acabado y protección a la fábrica.
  - Paredes: enlucidos, revocos, estucos (plaster)
  - Pavimentos (suelo).
  - Otros elementos arquitectónicos.
- *Mortero de decoración*: para acabado de los paramentos con fines ornamentales.
  - En capas ("layered").
  - En relieve.
- *Morteros especiales*:
  - Hidrorepelentes.
  - Rejuntado, apuntalamiento.
  - Sellado de juntas.
  - Reparaciones.

Según la naturaleza del aglomerante.

- *Mortero de barro*: se prepara con tierras arcillosas y agua, endurece por evaporación del agua. Se emplea para juntas y revestimientos de fábricas de adobe.
- *Mortero de yeso*: formado por yeso cocido a alta temperatura a cuyo amasado con agua se le añade arena. No se utiliza en exteriores o al aire libre.
- *Morteros de cal*: cal, arena y agua. La cal puede ser aérea (viva o apagada) o hidráulica.
- *Mortero de cemento*: mezcla de cemento arena y agua.
- *Mortero bastardo*: el aglomerante es una mezcla de cal y yeso o de cal y cemento.

Según sus propiedades y/o campo de aplicación.

- *Morteros de albañilería*:
  - De uso corriente: en juntas (espesor mayor de 3 mm), se utilizan áridos normales.
  - De capa fina: de espesor entre 1 y 3 mm, se utilizan áridos finos.
  - Morteros ligeros: morteros diseñados cuya densidad y módulo de elasticidad es menor que el mortero de uso general.
- *Morteros de revoco/enlucido*:
  - De uso general: tan solo deben cumplir las exigencias generales, se utilizan tanto en interiores como en exteriores.
  - Morteros ligeros: generalmente se usan como una primera capa. Tienen las mismas propiedades que los morteros de albañilería.
  - Morteros de revoco coloreado: suelen representar la capa final externa.
  - Morteros monocapa para exteriores: se aplican en una sola capa, y se pueden fabricar tanto con áridos normales como ligeros.
  - Morteros de renovación: realización de revocos/enlucidos sobre albañilería.
  - Morteros para aislamiento térmico.
  - Morteros de enlucido para aislamiento acústico.
  - Mortero resistente al fuego.

II.2.5.- MORTEROS DE CALES CALCÍTICAS Y CALES DOLOMÍTICAS.

Como ya se ha indicado en apartados anteriores, un mortero va a estar condicionado por la composición química de la cal; las diferencias más significativas entre cales calcíticas y dolomíticas, así como de los morteros elaborados con ellas, se resumen a continuación:

- Se precisan valores de la temperatura de calcinación más bajos para cales dolomíticas (650-750 °C) (Atzeni et al., 1996), que los necesarios para obtener cales calcíticas (800-1000 °C).
- Ambos óxidos (de Ca y Mg) cristalizan en el sistema hexagonal, pero en el caso del óxido de magnesio (periclasa),

su volumen molar es menor, siendo más denso que el óxido de calcio (Boynton, 1980). Al ser el tamaño de cristal más pequeño para el óxido de magnesio, al transformarse en hidróxido, le proporciona mayor plasticidad, lo que a su vez se traduce en una mejor trabajabilidad (Webb, 1952; Walker, 1982).

- Las densidades de las cales son diferentes (Alessandrini et al., 1992):
  - cal calcítica = 1.059 g/cm^3
  - cal dolomítica = 1.329 g/cm^3
- Las cales magnésicas son proporcionan más dureza al mortero y son menos solubles que las cales calciticas (Carrington y Swallow, 1995; Francis, 1997).
- En el proceso de carbonatación de la cal hidratada, considerando que la arena es inerte, la transformación en carbonato cálcico conlleva un incremento de peso del 25.1 % en cales cálcicas, mientras que para cales magnésicas el incremento de peso que se produce es de un 44.6 % (Alessandrini et al., 1992).
- La cal dolomítica es menos porosa.
- La cal calcítica provoca reacciones de hidratación más rápidas que las cales magnésicas. El óxido de calcio se hidrata rápidamente (90-180 °C) a presión atmosférica. Por el contrario, el óxido de magnesio no hidrata bajo estas mismas condiciones ni después de 24 horas (Webb, 1952).
- El proceso de carbonatación de la cal dolomítica, inicialmente es más rápido que en las cales calcíticas (Boynton, 1980).
- La cal dolomítica da lugar a la formación de hidratos y carbonatos básicos (Atzeni et al., 1996 y Garavelli et al., 1990). El magnesio ha sido observado en forma de: Brucita $Mg(OH)_2$, e hidromagnesita $Mg_5(OH)_2 4Ca(CO_3)4H_2O$.
- Las cales dolomíticas son más estables en ambientes salinos, presentan mejor comportamiento mecánico (Atzeni et al., 1996), aunque este es un aspecto bastante controvertido y otros autores opinan que a largo plazo provocan abombamientos (Ramachandran et al., 1964) y expansión que puede ser reducida por la adición de cloruro de calcio o de magnesio (Ritchie, 1970).

II.2.6.- RETRACCIÓN DE LOS MORTEROS DE CAL.

Es la reducción de volumen que experimentan las pastas (morteros, hormigones) antes, durante y después del fraguado, cuando están expuestos al aire . Este fenómeno según Alejandre et al. (1997) tiene dos orígenes:

- Retracción térmica por la hidratación de los compuestos anhidros del cemento, ya que es una reacción exotérmica.
- Retracción hidráulica o de secado. Por pérdida de agua de amasado, es decir, por evaporación del agua del mortero (Ashurt, 1990).

En morteros de cal no hay retracción térmica, pero si hidráulica o de secado por evaporación del agua de amasado en cuanto se expone a la atmósfera.

La retracción genera tensiones internas cuya intensidad depende de la duración del proceso, de la resistencia a la tracción y de la deformabilidad plástica. Puede causar desde reducción de volumen hasta fisuración. Esta retracción puede disminuir mediante la adición de árido porque crea una estructura tridimensional más estable (Adams et al., 1992), este fenómeno de retracción se puede también producir en el proceso de carbonatación, generando cambios en las propiedades mecánicas. Puede ser explicado como una disolución que extrae el material de zonas de tensión de contacto entre granos del árido y lo redeposita (precipitación) en lugares sometidos a menos tensión. Como resultado de la disolución y carbonatación de la cal libre, se produce una disminución del volumen poroso y un incremento de la compresibilidad (Swenson y Sereda, 1968).

II.3. GLOSARIO

En la confección de este glosario se han utilizado palabras relacionadas con diferentes disciplinas, todas ellas vinculadas al campo de la restauración (arqueología, arquitectura, geología, construcción, etc.)
(Gárate Rojas, 1994; http://www.angelfire.com/biz/BuildingPathology/BlngPathGlsry.htlm; http://www.lime.enta.net/products. html; http://www.trp.dundee.ac.uk/research/glossary.html; http://www.summistres.com/glossary.html;Ordaz y Esbert, 1988).

A

Albañilería.
Oficio y obra de construcción en que se emplea la piedra, el ladrillo, el adobe, etc, uniendo estos mediante argamasa o mortero a base de cal, arena, cemento, etc.

Adición.
Material orgánico finamente dividido - ni árido ni conglomerante- que se puede añadir al mortero para mejorar determinadas propiedades u obtener ciertas propiedades particulares (filler, cenizas volantes, polvo de piedra, puzolana natural).

Aditivo.
Material añadido antes o durante la mezcla del mortero, en pequeñas cantidades en proporción a la masa del ligante, de manera que aporte a sus propiedades determinadas modificaciones bien definidas.

Aglomerante
Componente que tras agregarsele agua endurece y adquiere capacidad de ligante (cemento, cal, yeso).

Agua de cal.
Suspensión muy diluida de cal hidratada en agua.

Alteración.
Modificación en la composición química, mineralógica o textural de un material de construcción, producida por los agentes meteóricos.

Alveolización.
Degradación de origen fisico-químico, en forma de alveolos, de ciertos materiales rocosos o de construcción.

Anisotropía.
Característica de un medio o sustancia mineral, en la cual la propiedad vectorial varía en base a las tres direcciones del espacio.

Arcilla.
Filosilicatos que se presentan como cristales muy pequeños, solamente identificables mediante difracción de rayos X. Posee una gran plasticidad, propiedad que pierde al someterla a elevadas temperaturas, adquiriendo gran dureza.

Arena.
Material producto de la disgregación de rocas silíceas y calcáreas que, por procesos de erosión, se han ido depositando como partículas pequeñas en las costas y en las riberas de los ríos. Juega un papel fundamental en construcción, sobre todo para la formación de distintos tipos de argamasas. Su tamaño de grano es inferior a 5 mm.

Arenización.
Tipo de meteorización de un material pétreo, caracterizada por la pérdida grano a grano, espontánea o inducida, de material tamaño arena.

Argamasa.
Mezcla de cal, arena y agua principalmente. Se usa para unir piezas o ladrillos en obras de albañilería.

Árido.
Los ingredientes que hacen perder plasticidad y dan cuerpo al mortero o la masa. Arena y grava.

Arista.
Línea de intersección de dos superficies planas o curvas.

Azogar.
Ahogar la cal rociándola con agua, de modo que se deshaga sin formar lechadas.

Asfalto.
Residuo de la oxidación del petróleo. De color negro, se derrite al fuego. Se emplea para la pavimentación de calles y carreteras, mezclado con arena, así como de revestimientos de muros, etc.

B

Bauxitas.
Deposito sedimentario compuesta de hidróxidos de aluminio fundamentalmente.

Biocidas.
Productos químicos (bactericidas, pesticidas, insecticidas) cuya finalidad es la de eliminar el foco de infección, y la proliferación de organismos y microorganismos que causan deterioro en los materiales pétreos.

Biodegradación.
Deterioro producido por la acción biológica.

Brucita.
Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), cristaliza en el sistema hexagonal. (clase: óxidos e hidróxidos, grupo: brucita)

C

Cal.
Óxido de calcio, sustancia blanca ligera cáustica y alcalina. Término general que incluye formas físicas y químicas de diferentes variedades en que puede presentarse el óxido de calcio y los hidróxidos de calcio y magnesio.

Cal apagada.
Cal que al ponerse en contacto con el agua, se hidrata desprendiendo calor y transformándose en hidróxido cálcico.

Cal apagada en polvo.
Cal hidratada previamente tratada por procedimientos especiales que originan su desmoronamiento y conversión en polvo.

Cal libre.
Óxido de calcio (CaO) contenido en la cal viva o hidratada.

Cal aérea.
Cal compuesta principalmente de óxido e hidróxido de calcio, que endurece lentamente al aire por acción del dióxido de carbono atmosférico.

Cal dolomítica.
Cal aérea que contiene más del 5 % de óxido de magnesio sobre muestra calcinada (Cal gris).

Cal en terrones.
Es la cal viva que se presenta en forma de terrones a la salida de los hornos donde se calcina la roca carbonatada.

Cal grasa.
Cal aérea que contiene como máximo un 5% de óxido de magnesio.

Cal magra.
Cal aérea cuyo contenido en magnesio es mayor del 5% sobre muestra calcinada.

Cal en pasta.
Cal hidratada, que forma una pasta o masa plástica y contiene agua libre.

Cal en polvo.
Cal hidratada, previamente tratada por procedimientos especiales que originan su desmoronamiento y conversión en polvo.

Cal hidráulica.
Cal formada por la calcinación de una mezcla de piedra caliza con arcilla. En contacto con el agua se endurece debido a la hidratación de los silicatos y aluminatos de calcio formados por la reacción de la cal y la arcilla.

Cal de construcción.
Es un aglomerante cuyos principales constituyentes, sobre la base del análisis químico, son los óxidos e hidróxidos de calcio (CaO, $Ca(OH)_2$), magnesio (MgO, $Mg(OH)_2$), silicio, aluminio (Al_2O_3) y hierro (Fe_2O_3).

Cal viva.
Cal generada por la calcinación de piedras calizas a elevadas temperaturas y obtenida como óxido de calcio y magnesio. Produce una reacción exotérmica cuando se pone en contacto con el agua.

Calcita.
Carbonato cálcico ($CaCO_3$)(clase: carbonatos, grupo: calcita), generalmente blanco y con brillo vítreo o variablemente coloreado por impurezas. Componente principal de rocas calizas. Cristaliza en el sistema trigonal.

Calcinación.
Descomposición por el calor de una piedra caliza en hornos específicos (700 y 1100 °C) para transformarla en cal viva.

Caliche.
Óxidos de calcio sin hidratar, o cal sin combinar.

Caliza.
Roca sedimentaria que contiene al menos un 50% de calcita. densidad 2.4-2.8 kg/dm^3.

Carbonatación.
Proceso de endurecimiento de un mortero de cal, mediante reacción del dióxido de carbono de la atmósfera con el hidróxido de calcio para formar carbonato cálcico.

Carbonatación forzada.
Adición de un ligante parcialmente carbonatado que reduce las discontinuidades entre la matriz y el contacto ligante/árido. También se denomina así a la adición de calcita pura en la mezcla del mortero.

Carbúnculo.
Se refiera a ceniza que resulta de algún material combustible o a tierra arenisca, o arena terrosa natural, utilizado como aditivo en morteros de cal. Confiere hidraulicidad.

Caolinita.
Mineral de la arcilla ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)-(clase: silicato, subclase: filosilicatos, grupo: caolinita-serpentina), compuesto por sílice (46.56%), alúmina (39.49%) y agua (13.95%); hábito cristalino en plaquetas hexagonales.

Caustico.
Todo aquello que tiene fuerza de abrasar y quemar.

Cementicias.
Hormigón que se compone de mortero común y piedra de figura irregular (Vitruvio)

Cemento.
Argamasa. Producto elaborado por los romanos a base de arcillas y calizas cocidas a elevadas temperaturas. A partir del siglo XIX se crean cementos industriales, de igual composición, a base de arcillas y calizas, elaborados en hornos giratorios a temperaturas de 1.350 °C, que posteriormente son molidos. Tiene la propiedad de endurecer con el agua, adquiriendo una gran consistencia.

Cemento Portland.
Cemento elaborado con arcilla y caliza.

Cimentación.
Parte especialmente sólida de un edificio, que enterrada sirve de soporte, apoyo y base a la estructura fundamental del mismo, funcionando como elemento transmisor de las cargas de éste al terreno.

Clinker.
Es el producto obtenido al tratar en un horno adecuado a temperatura entre 1400-1500 °C, una mezcla pulverizada y debidamente dosificada de materias primas denominadas "crudo". Es la base del cemento Portland moderno.

Conglomerante.
Material utilizado para unir el conjunto de partículas sólidas de manera que forme una masa coherente.

Conservación.
Acción necesaria para preservar algo de reconocido valor.

Consolidación.
Reparación in situ de la fábrica existente.

Consolidante.
Tratamiento químico diseñado para penetrar en materiales deteriorados y conferirles resistencia.

Contracción.
Reducción del volumen de un material, ya sea por desecación (disminución del contenido en humedad natural o de absorción), o por otras causas como por ejemplo efectos térmicos.

Construcción.
Obra construida. Edificar, levantar una construcción.

Costra.
Lámina compacta de material en la parte externa de un material de construcción. Es producto de una transformación superficial. Su naturaleza químico-mineralógica y características físicas son parcial o totalmente distintas de las del sustrato pétreo sobre el que se asientan. Visualmente se distingue por sus rasgos morfológicos, dureza y por su color.

Crudo
Producto obtenido al tratar en un horno una mezcla pulverizada y debidamente dosificada de materias primas.

D

Degradación.
Modificación del material de construcción que implica un empeoramiento o declinación de sus características fisicomecánicas, desde el punto de vista de su conservación.

Descementación.
Disminución o pérdida de material cementante o matriz de un material por procesos de disolución.

Descohesión.
Disminución o pérdida de la cohesión o adherencia entre los granos o componentes texturales o estructurales de un material de construcción. Conduce a un aumento de la porosidad, microfisuración y a una reducción de la resistencia mecánica.

Dolomita.
Carbonato doble de calcio y magnesio ($CaMg(CO_3)_2$) (clase: carbonatos, grupo: dolomita), más densa que la calcita. Inadecuada en la fabricación de

cemento, de color variable entre blanco a parduzco y brillo vítreo. Componente principal de rocas dolomíticas. Cristaliza en el sistema trigonal. Es isoestructural con la calcita.

Dolomia.
Roca sedimentaria carbonatada que contiene un 50% o más de carbonatos, del que al menos la mitad se presenta como dolomita.

Durabilidad.
Resistencia de un material a alterarse.

E

Eflorescencias.
Capa o acumulación de cristales de sales solubles, de color blanquecino, no muy consistente, que se forma en la superficie de un material poroso, debido a fenómenos de migración y evaporación de una solución salina.

Encalado.
Blanquear un enfoscado con lechada de cal.

Enfoscado.
Es la primera aplicación del mortero sobre el soporte, al que protege de agresiones. Proporciona al muro una superficie plana y sirve de base al revoco.

Enlucido.
Revestimiento de un paramento de muro o pared en general, para conseguir una superficie lisa y uniforme a base de mortero, cemento o yeso. Generalmente es una capa de yeso o de cal y arena la cual reviste el enfoscado para dar al paramento una superficie lisa. Según Vitruvio presenta tres capas que van disminuyendo hacia el exterior en su tamaño de árido.

Enyesar.
Dar una capa de yeso a las paredes para cubrir e igualar las superficies alisándolas. Generalmente es la última capa antes de proceder a encalarlas o pintarlas.

Escayola.
Yeso espejuelo calcinado.

Estado fresco.
Estado del mortero antes de comenzar su fraguado.

Estuco.
Pasta de cal apagada y mármol pulverizado o alabastro con que se cubren las paredes antes de ser pintadas. También puede componerse de alabastro y yeso, o de yeso blanco y agua de cola.

F

Fábrica.
Construcción u obra realizada con piedra o ladrillo y argamasas.

Filler.
Aditivo puzolánico inerte o no activo en la composición de un mortero. Confiere propiedades especiales, pero no altera el fraguado o endurecimiento. Generalmente son partículas finamente divididas que actúan a modo de relleno.

Fisuras.
Aberturas de ancho inferior a 1 mm. Pueden ser superficiales o profundas.

Fraguado.
Proceso de endurecimiento y solidificación de la cal, yeso y en general de las masas de aglomerante.

G

Grava.
Piedra triturada para la elaboración del hormigón, de tamaño de grano superior a 5 mm.

Grietas.
Aberturas normalmente superiores a 1 mm de anchura que suelen atravesar el espesor de un elemento constructivo.

Guarnecido.
Indistintamente enlucido o revoco.

H

Haloclastia.
Fisuración o fragmentación de un material por acción de la cristalización de sales solubles.

Heladicidad.
Susceptibilidad de un material a la acción del hielo.

Hidratación.
Proceso de apagado de la cal.

Hidrofugante.
Hidrorepelente, cuyo fundamento se basa en la orientación de sus grupos polares y no polares respecto a las moléculas de agua, de tal forma que la parte hidrófuga se orienta hacia el exterior, mientras que los grupos polares se orientan hacia el interior (o material que protege).

Hormigón.
Mezcla o aglomerado a base de arena, grava, piedras pequeñas y cemento y/o cal.

J

Junta.
Espacio comprendido entre dos sillares o ladrillos contiguos de una obra de fábrica y lleno de mortero.

L

Ladrillo.
Bloque de arcilla moldeada en forma generalmente de paralelepípedo, que después de secado al sol o cocido y debido a las propiedades de consistencia y dureza, sustituye a la piedra en la construcción.

Lechada.
Masa líquida elaborada generalmente con cal o yeso, usada para blanquear paredes, unir sillares o ladrillos, o bien tapar los poros que estos dejan entre sí.

M

Mezcla.
Argamasa, mortero.

Microfisuración.
Fisuración de tamaño microscópico.

Mortero.
Mezcla de cal, cemento o yeso con arena y agua.

Mortero bastardo.
Mezcla de cal y cemento (o cal y yeso), arena y agua.

Mortero hidráulico.
El formado a base de cal hidráulica o de cemento. Especialmente usado por su resistencia a la acción del agua.

Metacaolin.
Caolinita activada térmicamente entre 700 y 900 °C ($Al_2Si_2O_7 + H_2O$), se obtiene un producto amorfo de sílice y alúmina de alta superficie específica, susceptible de reaccionar con la cal.

Montmorillonita.
Mineral de la arcilla del grupo de las esmectitas, subgrupo dioctaédrico $(Ca,Na)_{0.7}(Al,Mg,Fe)_4[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$.

O

Obra signina.
Suelos de cisternas, o de lagos artificiales, de arcas de agua, de acueductos, de baños y demás receptáculos que contengan agua; se hacía con argamasa compuesta de cal, arena o puzolana, polvos y casquijos de ladrillo cocido en vez de piedra. Constaban

estos suelos de varias capas de dicha mezcla (Vitruvio).

P

Pátina.
Colorido que adquieren las construcciones con cierta antigüedad, a consecuencia de la acción atmosférica sobre los materiales de construcción.

Periclasa.
Óxido de magnesio (MgO) del sistema cúbico (clase: óxidos e hidróxidos). También se le denomina magnesia calcinada. Sirve para la preparación de carbonatos básicos de magnesio y de morteros resistentes al agua.

Porosidad.
Relación entre volumen de los espacios vacíos y el correspondiente volumen de roca, expresado normalmente en tanto por ciento.

Porosidad intercristalina.
Porosidad entre cristales que puede estar originada por reemplazamiento o por cristalización.

Porosidad intergranular.
Porosidad original o deposicional del sedimento calcáreo.

Porosidad intragranular.
Porosidad existente dentro de un grano mineral.

Porometría.
Se refiere a la distribución del volumen poroso en función del radio de acceso de los poros (tamaño). Se expresa en forma de curvas acumulativas.

Porosidad abierta.
Calculada mediante introducción de fluidos (líquidos o gases) en los espacios vacíos. Existe tanto la porosidad accesible al agua (método de pesada hidrostática), como la accesible al mercurio (método de inyección de mercurio)

Portlandita.
Hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), sistema hexagonal (clase: óxidos e hidróxidos, grupo: brucita).

Preservación.
Trabajo en el que solo es necesario asegurar la supervivencia de la fábrica y otros elementos constructivos originales.

Puzolana.
Son materiales naturales o productos artificiales capaces de combinarse con la cal a la temperatura ambiente y en presencia de agua para formar compuestos hidráulicos.

R

Rejuntado.
Operación que consiste en rellenar juntas de ladrillos en una pared con cemento, cal, yeso, etc.

Restauración.
Alteración de una estructura constructiva o fábrica para devolverla al estado o condición que presentaba en un momento particular de su historia.

Retracción.
Reducción de volumen que sufren los materiales aglomerantes del mortero (cal, cemento, etc.) debido al proceso fisico-químico de secado y endurecimiento.

Revestimiento.
Cubrimiento de la superficie externa de un edificio realizado con elementos lapideos.

Revoco.
Capa aplicada sobre el enfoscado, con árido en general más fino, y que constituye la capa ornamental externa. Puede estar constituido de varias capas.

S

Sepiolita.
Mineral de la arcilla ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) de morfología fibrosa y con estructura laminar de filosilicato.

T

Tejo.
Producto de la molienda de material de tierra cocida de coloración rosada o rojiza. Es el agregado, junto con la cal, característico de la época romana.

Termoclastia.
Fisuración o fragmentación de un material pétreo producida por la acción repetida de ciclos de expansión-contracción térmica.

Tierra de Santorim.
Polvo volcánico de características similares a la puzolana.

Toba.
Roca de origen volcánico, muy porosa y de poco peso.

Y

Yeso.
Sulfato cálcico hidratado. Se obtiene por procesos de deshidratación por calor y posteriormente molido. Se endurece tras haber sido amasado con agua.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y METODOLOGÍA DE ESTUDIO

III.1 MATERIALES EMPLEADOS

Los morteros que se han elaborado y estudiado han sido de composición muy variada, para ello se emplearon diferentes tipos de aglomerante y de árido. En el aglomerante se ha variado la composición química, usando cales calcíticas y cales dolomíticas, así como la forma de presentarse (en polvo y en pasta), siempre teniendo en cuenta la disponibilidad de dichos materiales en el entorno de Granada; la única excepción ha sido la cal en polvo dolomítica que procede de Marruecos. Así mismo se han empleado cales calcíticas con tiempo de hidratación muy diferente. De los agregados, el primero de ellos y tomándolo como referencia, ha sido una arena silícea normalizada (UNE 80-101-88/ CEN EN 196-1, suministrada en bolsas de 1350 ± 5 g de granulometría controlada. Este árido procede del Instituto Eduardo Torroja (Madrid). Los otros dos agregados, utilizados ampliamente en el sector de la construcción en Granada actualmente, han sido de naturaleza carbonatada. El aditivo de naturaleza puzolánica empleado ha sido el metacaolin.

De forma esquemática, los materiales empleados en la elaboración de los morteros han sido:

- *Cales*: según su composición química y la forma de presentarse:
  - Cal calcítica en polvo.
  - Cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación.
  - Cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación.
  - Cal dolomítica en polvo.
  - Cal dolomítica en pasta.
- *Áridos*:
  - Silíceo (agregado de referencia normalizado).
  - Carbonatado: calcítico y dolomítico.
- *Aditivo*: Metacaolin.

  Las características composicionales de estos materiales empleados en la elaboración de los morteros y su procedencia, se especificará en un capítulo posterior (*Capítulo IV.1. Estudio de los materiales empleados en la elaboración de los morteros*).
- *Agua*: suministrada por la red del Ayuntamiento de Granada y cuyas características y datos de composición media durante los años en los cuales se llevo a cabo la elaboración de las

Características	Año 1998	Año 1999
Turbidez (UNF)	0,2	0,152
pH	7,95	7,68
Conductividad (mS/cm)	266	200
Amonio (ppm)	0	0,09
Nitritos (ppm)	0	0
Aluminio (ppm)	0,07	0,07
Nitratos (ppm)	1,66	0,6
Oxidabilidad ($KMnO_4$) (ppm)	0,25	0,5
Calcio (ppm)	43,9	28,5
Magnesio (ppm)	12,37	8,6
Dureza total (Grados franceses)	15,8	10,7
Alcalinidad total (ppm)	129,7	80,7
Bicarbonatos (ppm)	158, 23	98,5
Cloruros (ppm)	15,98	10,6
Fluoruros (ppm)	0,06	0,1

Tabla 13. Características y datos de composición media del agua durante los años 1998 y 1999.

probetas de morteros fueron facilitados por EMASAGRA, y se expresan en la Tabla 13.

La elaboración de los morteros se llevó a cabo según las normas UNE; sin embargo, y tal como se recoge en el *Capitulo III.2. Elaboración de las probetas*, se variaron algunos de estos aspectos, ya que originalmente estaban destinados a la normalización del proceso de elaboración de morteros de cemento(morteros hidráulicos). Se han variado algunos aspectos como:

- La dosificación en peso de ligante/árido ha sido la 1:3 en volumen, como la más recomendada en la bibliografía para la composición de morteros antiguos y de restauración según sus funciones más frecuentes, pero en esta por su facilidad en la aplicación a pie de obra, se ha utilizado la proporción en peso. Ocasionalmente se ha empleado la dosificación (1:4) para morteros de cales en pasta. En el caso de los morteros elaborados con aditivo puzolánico (UNE-83-200-84), la dosificación en peso ligante/árido/aditivo empleada ha sido (0.9:3:0.1).
- La relación en peso agua/cal ha sido de 1 para las cales en polvo y de 0.5 para las cales en pasta.

Los tipos de morteros fabricados se han agrupado para su estudio de la siguiente forma:

Grupo I.

Morteros de cales calcíticas (tanto en polvo como en pasta de un año de hidratación) y áridos de diferente naturaleza, y morteros elaborados con metacaolin; cuya finalidad ha sido la de poder comparar la influencia que ejerce el tipo de árido y de metacaolin sobre cales calcíticas de diferente forma de presentarse (en polvo y en pasta). Al mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo lo denominaremos como mortero *Tipo 1.*

En resumen, se trata de comparar el comportamiento de cales de igual composición química en función de la naturaleza del árido, y del empleo o no del metacaolin.

Grupo II.

Morteros elaborados con cales dolomíticas (en polvo y en pasta) y árido inerte con la cal (árido silíceo). Al mortero elaborado con cal dolomítica en polvo lo denominaremos como mortero *Tipo 2.* Han sido utilizados para estudiar la influencia que ejerce la composición de la cal en el mortero. A lo largo de esta memoria, en este Grupo se incluirán sus homólogos del Grupo I, pero de composición calcítica.

Grupo III.

Morteros elaborados con cales calcíti cas de distinto tiempo de hidratación,

	Aglomerante (y aditivo)	Árido	Aglomerante/ /árido/aditivo	Agua/cal
Grupo I	Cal calcítica en polvo	Silíceo	1/3/-	1
		Dolomítico		
		Calcítico		
	Cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación	Silíceo	1/3/-	0.5
		Dolomítico		
		Calcítico		
	Cal calcitica en polvo + metacaolin.	Silíceo	0.9/3/0.1	1
		Dolomítico		
		Calcítico		
Grupo II	Cal dolomítica en polvo	Silíceo	1/3/-	1
	Cal dolomítica en pasta			0.5
Grupo III	Cal calcítica en pasta (1 año de hidratación o envejecimiento)	Silíceo	1/3/-	0.5
			1/4/-	
	Cal calcítica en pasta (14 años de hidratación o envejecimiento)		1/3/-	
			1/4/-	

Tabla 14. Tipos de morteros elaborados.

distinta dosificación y el mismo árido silíceo. Este Grupo de morteros se realizó al observar que en el mortero elaborado con cal calcítica en pasta de un año de hidratación y árido silíceo del Grupo I, se producían numerosas grietas de retracción y fisuras, por lo que se preparó otro con dosificación más alta de árido (1:4), al igual que con el mortero de cal con 14 años de hidratación. Esto permite evaluar la influencia del grado de hidratación de la cal y la dosificación del árido en las características de estos morteros, y compararlos con el resto de morteros de igual composición en cuanto a la cal y la naturaleza del árido (inclusive el mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo del Grupo I). Al mortero elaborado con cal de 14 años de hidratación y dosificación (1:3), lo denominaremos como mortero *Tipo 3*. En resumen, esta agrupación pretende comparar la influencia del tiempo de envejecimiento de la cal y la dosificación de aglomerante/árido.

Los morteros elaborados y sus características se resumen en la Tabla 14.

III.2. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS

III.2.1. INTRODUCCIÓN

Los morteros se han elaborado manualmente siguiendo determinados aspectos de las Normas Españolas UNE, ya que en ausencia de normas específicas para la elaboración de probetas de morteros de cal, este proceso se efectuó siguiendo normas en su mayor parte para morteros de cemento: 80-101- 88 (EN 196-1); 83-821-92; 83-800-94; 80-501-93, aunque para ello se llevaron a cabo diversas modificaciones que se describirán mas adelante.

El uso y modificación de una normativa específica para la elaboración de morteros de cal tuvo como proposito el de obtener una alta reproducibilidad y repetitividad en el proceso de la elaboración de las probetas de los distintos tipos de morteros. A pesar de ello, existen numerosas causas que pueden variar ambos requisitos (debidas al operador, al equipo empleado, calibración de los equipos y medioambiente -temperatura, humedad, polución-); por ello, los resultados obtenidos han de ser valorados con esta premisa ya que un mortero no se puede considerar como un medio homogéneo; por otra parte, en el tiempo transcurrido desde su elaboración hasta su endurecimiento, va a sufrir modificaciones, que variaran en intensidad según el material empleado en su elaboración. Los datos obtenidos pueden ser comparables con estudios realizados por otros autores, teniendo siempre en cuenta las posibles diferencias existentes entre la metodología empleada en este caso, y la de otros autores que se han basado para la fabricación de morteros en otras normas como BS 4551, EN 1961, RILEM y NORMAL (Henriques y Charola, 1996; Peroni et al, 1981; Gillard y Lee, 1969)

Antes de proceder a la elaboración de las probetas, hubo que preparar algunos de los materiales a utilizar como es el caso del árido procedente de cantera al que hubo que ajustar su granulometría, o apagar la cal dolomítica que fue suministrada como cal viva en terrones. Estas fases de preparación del material se describen a continuación:

III.2.2. PREPARACIÓN DEL ÁRIDO

De los áridos calcíticos y dolomíticos, procedentes ambos de cantera, hubo que eliminar la humedad natural que contenían. Para ello se secaron en una estufa

KOWELL D2 NOVA durante 24 horas a una temperatura de 110 °C. Posteriormente se dejaron enfriar durante dos horas antes de proceder a su trituración, ya que venían de la cantera con un tamaño de partícula superior al tamaño arena (≥5 mm). La reducción de tamaño se llevó a cabo en una trituradora de mandíbula hasta obtener fracción arena. Posteriormente hubo que tamizarlos; el método consistió en cribar la arena a través de una serie de tamices y cedazos que cumplían las recomendaciones de las norma UNE 7050. Esta operación se efectuó en una tamizadora automática mediante movimientos laterales y verticales, durante el tiempo necesario para eliminar la fracción total de finos.

Como se disponía de árido silíceo de referencia normalizado CEN (UNE 80-101-88/EN 196-1), cuya composición granulométrica es conocida y está comprendida entre los límites definidos en la Tabla 15, se tamizó una bolsa de este, tal como viene suministrado de fábrica; aunque por cuestiones técnicas se efectuó una modificación, consistente en utilizar un tamiz de luz de malla de 1,60 mm, en vez de 1,68 mm.

Una vez finalizado el proceso de tamizado, se pesaron las distintas fracciones del árido silíceo normalizado retenidas en cada tamiz, con el objeto de obtener la proporción en peso de cada una de las fracciones granulométricas. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 16.

Dimensiones malla cuadrada (mm)	Residuo acumulado sobre los tamices (%)
2	0
1,6	7 ± 5
1	33 ± 5
0,5	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

Tabla 15. Composición granulométrica del árido silíceo normalizado (UNE 80-101-88 EN 196-1).

Posteriormente se procedió a tamizar los áridos calcíticos y dolomíticos para separar las diferentes fracciones granulométricas que a continuación se pesaron según las mismas proporciones obtenidas en el árido silíceo normalizado.

III.2.3. PREPARACIÓN DE LA CAL VIVA DOLOMÍTICA

Para obtener una cal en pasta dolomítica, hubo que apagar la cal viva en terrones (obtenida directamente tras su calcinación) mediante el método de inmersión (Gomá, 1979). Este proceso de apagado de la cal, duró tres meses. Dado el gran número de grumos mal calcinados que contenía, hubo que tamizar la cal una vez apagada para eliminar la mayor parte de estos grumos. El tamizado se efectuó en el límite del tamaño arena en un tamiz de luz de malla de 5 mm.

III.2.4. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS

Las etapas de las que consta la elaboración de las probetas son: a) adición de materiales constituyentes del mortero, b) amasado, c) enmoldado y compactación, d) desmoldado y e) conservación y curado. Todos estos procesos se llevaron a cabo en la E.U.A.T. de Granada, la cual dispone de la maquinaria normalizada necesaria para dicha finalidad.

a) Adición de materiales constituyentes del mortero.

Como ya se ha indicado anteriormente, la proporción en peso de aglomerante:árido elegida fue la 1:3, como la más recomendada en la bibliografía en la composición de morteros antiguos y para la elaboración de morteros de restauración (Gutiérrez- Solana et al., 1989; Hoffman y Vetter,1990). Además es la dosificación más empleada en la mayoría de los trabajos de albañilería actuales (enfoscados, estucos, revocos, etc). Una vez pesados los diferentes materiales, se procedió a su mezcla en un recipiente según la norma UNE para morteros de cemento, de forma

que cada amasado para tres probetas debe constar de:

450±2 gr de cal + 1350±5 gr de arena +
+ 225± 1 gr de agua

El orden de adición de los componentes del mortero según las citadas normas UNE (primero agua, en segundo lugar la cal y en tercer lugar el árido y posterior amasado del conjunto), tuvo que ser modificado tras el primer amasado ya que no se conseguía una correcta homogeneización por segregación de los componentes, de forma que, para los restantes amasados se mezcló primero la cal con el agua, y una vez bien mezclados ambos componentes se les adicionó el árido.

b) Amasado.

El primer amasado se realizó de forma mecánica, en una amasadora ICON 1287109 y siguiendo la normativa para cementos en cuanto al tiempo de amasado y velocidad de la amasadora. Se observó una mezcla mala y una imperfecta homogeneización de los componentes, además parte de la cal se había quedado adherida a las paredes del recipiente de acero inoxidable de la amasadora y la cantidad de agua había sido insuficiente. Por estos motivos y en base al apartado 5.6.2 de la norma UNE 83-800-94 en lo que se refiere a la producción y amasado del mortero ("*Los componentes del mortero se deben amasar y mezclar adecuadamente, de tal modo que se garantice una distribución uniforme de los mismos. La eficacia del amasado y tiempo de duración del mismo así como los procedimientos utilizados, deben ser conocidos por el personal que lo realiza. Si ciertos procedimientos, materiales o ciertos tiempos de amasado son necesarios se deben especificar por el fabricante*"); se adoptó la solución de realizar un amasado manual, adicionando en primer lugar la cal (en el caso de elaborar morteros hidráulicos, el aditivo se adicionó junto a la cal), seguido de cantidades controladas y fácilmente cuantificables de agua hasta obtener una mezcla homogénea, trabajable y plástica. La relación agua/cal resultó ser 1, no entre 0.9 y 1 (Gorchakov, 1984). Además siendo excesiva al estar esta cantidad la relación aglomerante/agua de amasado debe ser lo más baja posible, pero sin rebasar el límite de contenido insuficiente de agua (Gomá, 1979). Posteriormente se añadió el árido poco a poco, amasando el tiempo necesario hasta que la homogeneización de la mezcla se había completado.

Tamiz (mm)	Residuo acumulado (Kg)	Peso (%)
2,00	0,00	0,00
1,68	0,06	4,40
1,00	0,44	32,54
0,50	0,44	32,54
0,16	0,30	22,22
0,08	0,12	8,80

Tabla 16. Fracciones granulométricas y porcentajes obtenidas del tamizado de un árido de referencia normalizado EN 196-1.

c) Enmoldado y compactación.

Se utilizaron moldes normalizados (UNE 83-821-92) de acero con tres compartimentos separados por paredes y placa base rígida, que cumplían con las condiciones de las citadas normas en cuanto a planeidad, paralelismo, etc (Figura 7). Se obtuvieron prismas de dimensiones: 40mm x 40 mm x 160 mm. Antes de proceder al rellenado de los tres compartimentos del molde, hubo que lubricar sus paredes con aceite mineral.

El enmoldado, ligado directamente con la compactación, se ejecuta con un primer llenado del molde hasta la mitad, seguido de una primera compactación mediante sesenta golpes; una segunda capa hasta completar el volumen del molde y de nuevo sesenta golpes, y por último y una vez enrasada las probetas con una regla metálica eliminado el exceso de mortero, se volvió a compactar con sesenta golpes. La compactadora empleada ha sido una Pact Norm tipo 63 m. Se consideró que la compactación había terminado cuando en la superficie externa de la probeta no se observaban burbujas de escape de aire

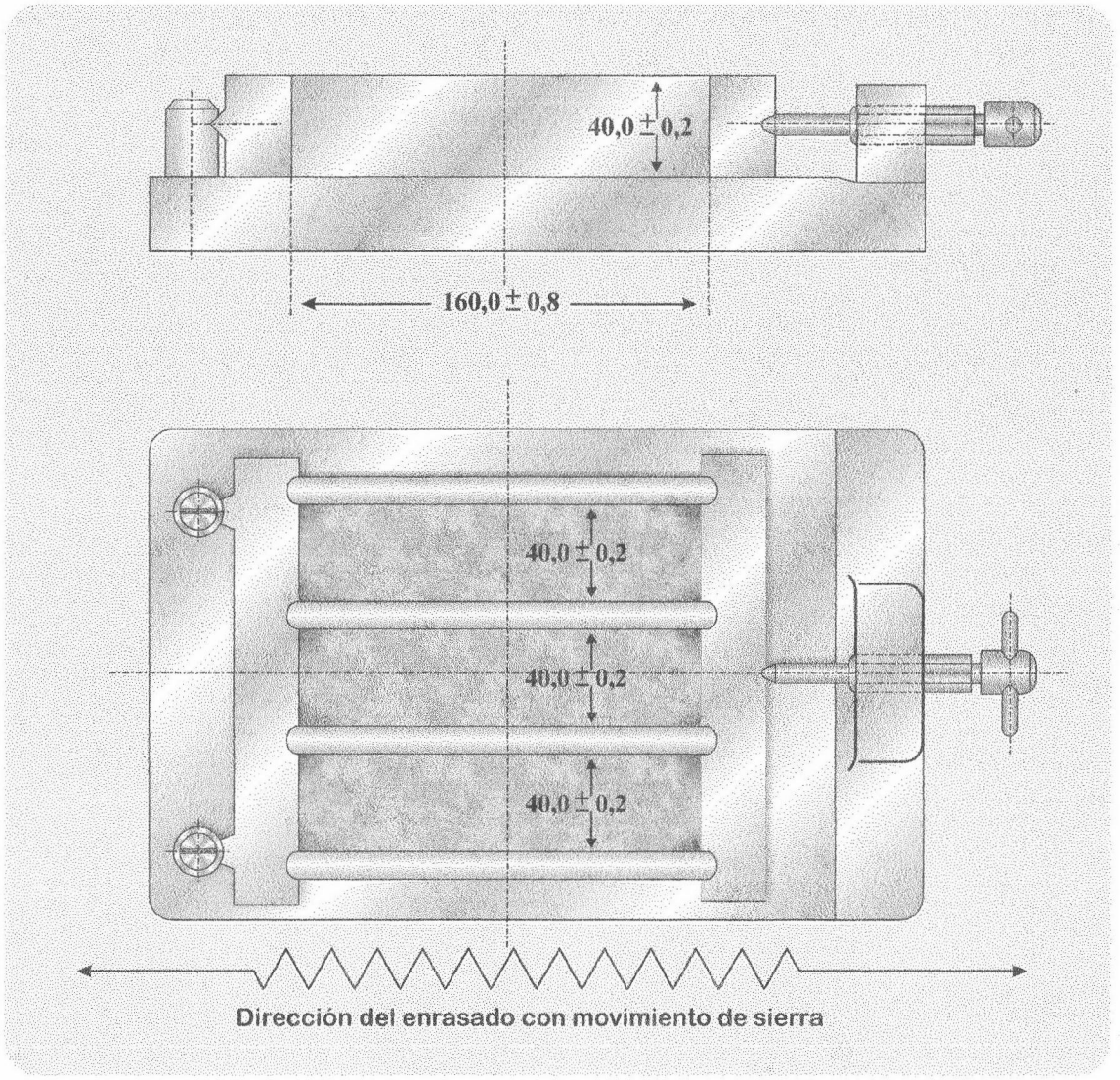


Figura 7. Molde normalizado UNE 83-821-92.

d) Desmoldado.

Se realizó transcurridos siete días de la elaboración de las probetas, cuando se observó un endurecimiento adecuado de las mismas, y no el 5° día como recomienda la norma para morteros de cemento, ya que los morteros de cal tienen un fraguado muy lento y no adquieren la consistencia necesaria para ser desmoldados en un periodo de tiempo tan corto. Además, hay que indicar que en estos primeros días se produce una retracción de volumen considerable como respuesta a una perdida de agua producto del fraguado o endurecimiento de los mismos, con lo cual las probetas se separan del molde y el desmoldado se produce sin ninguna dificultad.

e) Conservación y curado.

Las probetas, posteriormente a su desmoldado, no se conservaron en cámaras de curado por tratarse de morteros de cal aérea que endurecen al aire (UNE 83-800-94) y no ser hidráulicos como es el caso del cemento, además de ser contraproducente la falta de CO_2 en el ambiente, ya que este es necesario para que se produzca la carbonatación o endurecimiento de este tipo de morteros. Por tanto, se optó por conservarlos en condiciones ambientales, a cubierto y con

	Normas UNE	Modificaciones
Tipo de amasado	**Mecánico** (Se observa falta de homogeneización en el amasado)	**Manual** (Se consigue una buena homogeneización del mortero)
Orden de adición de componentes	1°-agua, 2°-cal, 3°-árido	1°-cal, 2°-agua, 3°-árido
Amasado para tres probetas	450 ± 2 g cal 1350 ± 5 g arena 225 ± 1 g agua	450 ± 2 g cal 1350 ± 5 g arena 450 ± 1 g agua
Relación agua/cal	**0.5** (Cantidad de agua insuficiente)	**1** (Se adiciona agua en cantidades controladas hasta obtener una mezcla plástica)
Compactación	- Llenado del molde hasta la mitad (60 golpes). - Llenado total (60 golpes). Enrasado con regla metálica.	- Llenado del molde hasta la mitad (60 golpes). - Llenado total (60 golpes). - Enrasado con regla metálica (60 golpes).
Desmoldado	- En atmósfera húmeda (20 ± ± 2 °C y 95 ± 5 %HR) 5 días en el molde y 2 días desmoldados. - Hasta ensayos mecánicos, 21 días a 20 ± 2 °C y 65 ± 5 % HR.	- En condiciones de Tª y HR ambientales, 7 días en el molde y el resto desmoldado hasta el momento del ensayo, a 20 ± ± 5 °C y 60 ± 5 % HR.

Tabla 17. Resumen de las normas UNE sobre la elaboración de las probetas y modificaciones efectuadas en este Trabajo de Investigación.

renovación de CO_2 , en un lugar muy ventilado; no muy seco, porque la carbonatación entonces es muy lenta, ni muy húmedo porque se retrasa el secado (Gárate Rojas, 1993). Las condiciones de temperatura fueron de 20±5 °C y una humedad relativa de 60±5 %, valor este último dentro del límite establecido por Verbeck como óptimo de humedad, 40 al 80% (Gaspar Tebar, 1996)

En la Tabla 17 se resumen los principales aspectos metodológicos modificados de las normas UNE (80-101- 88 (EN 196-1), 83-821-92, 83-800-94 y 80-501-93), aplicados en el proceso de elaboración de las probetas de morteros de cal.

III.3. MUESTREO

La toma y estudio de muestras de los materiales tanto, de partida como de los productos finales (morteros), ha variado según los casos:

- Estudio de los materiales empleados en la elaboración de las probetas de morteros:
  a) La cal se mantuvo en recipientes cerrados, con mínima exposición al CO_2, hasta efectuar los ensayos o hasta el mismo momento de elaborar las probetas de morteros.
  b) Del árido, se tomaron y estudiaron muestras antes de su preparación (triturado, tamizado, etc.).
  c) Del metacaolín, se efectuaron análisis antes y después de activarlo térmicamente.

- El muestreo de los morteros se ha efectuado sobre cortes frescos de las probetas que habian alcanzado distintos tiempos de carbonatación (mortero en estado fresco: 10, 28, 49 y 63 días, y con el mortero en progresivo endurecimiento: 6, 9, 12, 18, 24, 30 y 36 meses); tanto en zonas internas como externas de las mismas según el requerimiento de la técnica (Figura 8) y que se especificará en cada caso, al igual que el modo de preparación de la muestra; es decir, si el ensayo se ha efectuado sobre muestras molidas, compactas, metalizadas, etc.

En los periodos de tiempo indicados más arriba, se efectuaron cortes perpendiculares el eje mayor de la probeta cada 4 cms de distancia como se aprecia en la Figura 8 (tres cortes para obtener 4 probetas cúbicas de 4 cm de lado), con el objeto de obtener zonas frescas, es decir, de mínima exposición al CO_2 y conservando las mismas distancias en las tres direcciones ortogonales de las probetas.

En una de las caras del corte se tomaron porciones tanto de la zona interna como de la externa de la probeta para efectuar los análisis con las distintas técnicas (DRX, SEM, etc.). La cara opuesta se reservó para la aplicación de fenolftaleina.

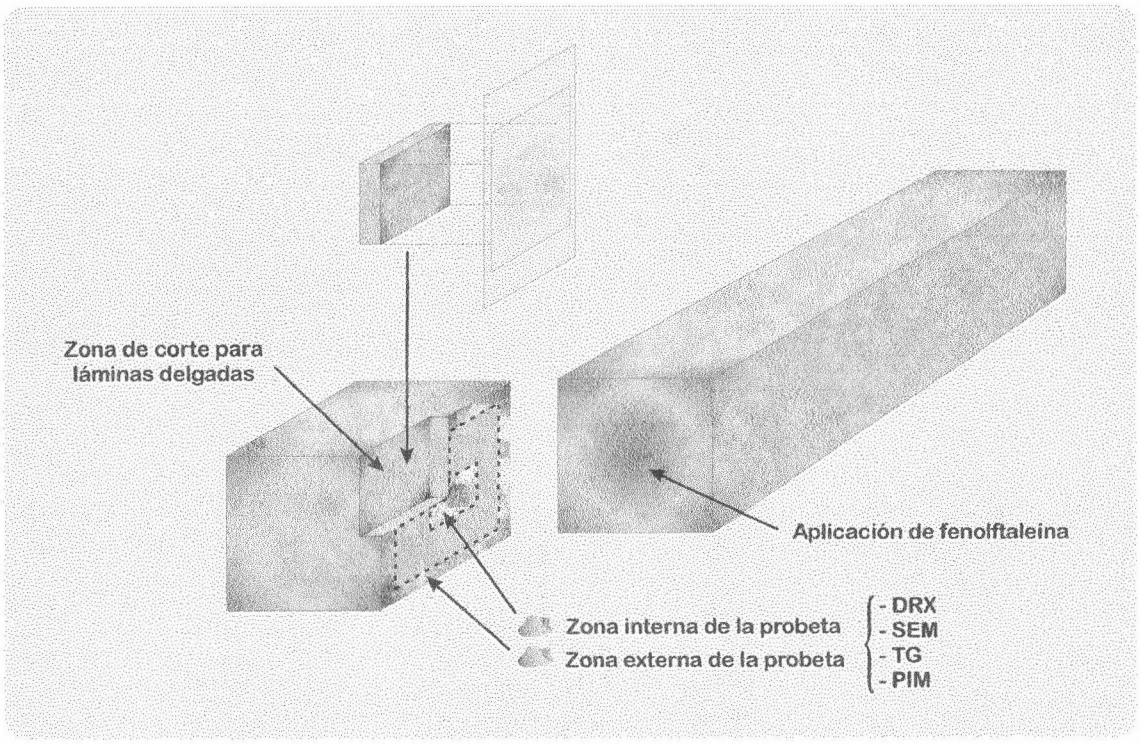


Figura 8. Esquema que representa el muestreo llevado a cabo en una probeta normalizada de un mortero de cal. Se indica así mismo el tipo de análisis efectuado en cada zona.

III.4. METODOLOGÍA DE ESTUDIO

III.4.1. INTRODUCCIÓN

Tras una minuciosa revisión bibliográfica acerca de las técnicas y ensayos habitualmente empleadas en trabajos de investigación sobre materiales de uso en el Patrimonio Arquitectónico, y en concreto, sobre las utilizadas en la caracterización de morteros de cal antiguos y de restauración, se han seleccionado las más adecuadas y resolutivas para alcanzar los objetivos planteados. Incluyen el análisis mineralógico-petrográfico y los ensayos físico-mecánicos, típicos del estudio en geología y que, por otro lado, forman parte del trabajo interdisciplinar en el campo de la restauración. En la Tabla 18, se enumeran algunas de estas técnicas así como diversos trabajos en que se utilizaron para el estudio de materiales ornamentales; estas técnicas en su mayoría son de carácter destructivo (difracción de rayos-X, análisis termogravimétrico, etc.), a excepción de los ultrasonidos y la colorimetría, que son muy utilizadas actualmente en el campo de la restauración y conservación por su elevada repetitividad en la adquisición de datos en tiempo real y la posibilidad de poder ser aplicadas in situ, unido a su naturaleza no destructiva.

A grandes rasgos, el esquema de trabajo seguido en esta memoria y que se describe a continuación, se puede agrupar en tres fases de acuerdo con las distintas etapas de estudio y las técnicas empleadas en cada una de ellas (Figura 9).

III.4.1.1. Estudio de los materiales empleado en la elaboración de las probetas (cal, árido y metacaolin).

Este estudio se ha efectuado con aquellas técnicas que han permitido la caracterización de ciertas propiedades del material a emplear en la elaboración de las probetas (composición química y mineralógica, morfología y tamaño de cristal), ya que las propiedades de los componentes van a determinar en gran medida el comportamiento final del mortero. Estas técnicas han sido:

- *Difracción de rayos X (DRX)*: permite establecer la composición mineralógica, parámetro $A_{(0001)}$ de las cales (*grado de evolución de los cristales de portlandita*) y análisis semicuantitativo de las fases mineralógicas.
- *Análisis granulométrico (ATP)*: sirve para calcular las proporciones granulométricas comprendidas entre 1 y 100 μm en las cales y metacaolin.

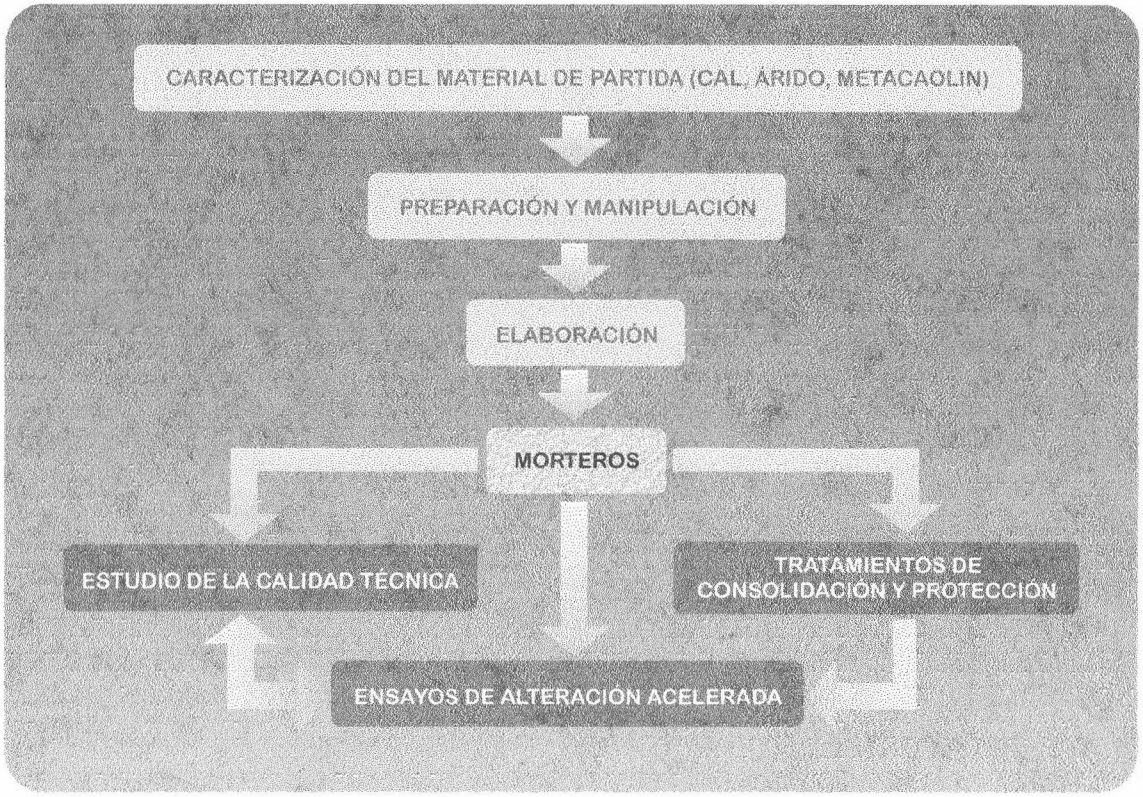


Figura 9. Fases de análisis y técnicas empleadas en cada una de ellas.

- *Microscopia electrónica de transmisión (TEM)*: permite visualizar el aspecto bidimensional de las cales y el metacaolin (morfología y tamaño de cristal).
- *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*: proporciona información relativa al aspecto tridimensional de las cales y el metacaolin (morfología y tamaño de cristal).
- *Microscopia óptica (MO)*: sirve para conocer el aspecto bidimensional del árido (morfología y tamaño de cristal), así como la composición mineralógica y textura de las muestras.

III.4.1.2. Estudio de la calidad técnica de los morteros.

Tras la elaboración de las probetas, se determinó la calidad técnica de los distintos tipos de morteros a medida que evolucionaba su carbonatación mediante la combinación de distintas técnicas. Estas han sido aquellas que permiten controlar la evolución de la carbonatación de los distintos tipos de morteros con respecto al tiempo, es decir, desde que el mortero se encuentra en estado fresco (10, 28, 49 y 63 días) hasta en su progresivo endurecimiento (6, 9, 12, 18, 24, 30 y 36 meses). Los principales parámetros determinados han sido:

- Transformación de portlandita a calcita a través del parámetro *"R"* (definido como la razón calcita/portlandita), tanto en zonas internas (núcleo de la probeta) como en las externas de las probetas (*Difracción de rayos X, Análisis termogravimétrico, pruebas con fenolftaleina).*
- Cambios de las propiedades físico-mecánicas del mortero respecto al tiempo, a través de la variación que experimenta la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas por el seno del mortero (Ultrasonidos), retracción de volumen, propiedades mecánicas, modificaciones del sistema poroso (saturación de agua en vacío y porosimetría de inyección de mercurio) y propiedades hídricas (ensayos de absorción y desorción libre de agua).

Difracción de rayos X (*DRX*)	Brett, 1969; Detwiler y Monteiro, 1988; Eades y Grin, 1960; McCllean et al., 1970, Luxan et al., 1996, Moropolou et al., 1997; Marchese, 1980; Lewin, 1981; Grassi y Stafferi, 1987.
Microscopia óptica (*MO*)	Bhandarkar, 1989; Bache et al., 1966; Berger y McGregor, 1972; Charola et al., 1986, Moropolou et al., 1997.
Microscopia electrónica de barrido (*SEM*)	Barnes et al. 1978; Charola et al., 1986; Eades y Sandberg, 1969; McCllean et al., 1970; Luxan et al., 1996; Moropolou et al., 1995; Marchese, 1980; Nemati, 1997; Neubauer y Jennings, 1996; Lewin, 1981.
Microscopia electrónica de transmisión (*TEM*)	Bhandarkar et al., 1989; Grooves, 1994.
Termogravimetría (*TG*)	Brett, 1969; Marchese, 1980; Newton y Sharp, 1987 Marchese, 1988;Moropolou et al., 1997; Paama et al., 1998; Fiori y Macchiarola, 1996.
Pruebas con fenolftaleina	Pavia Santamaría, 1994; Peroni et al., 1981; Balayssac et al., 1995.
Ultrasonidos	Martín Pérez, 1990; Ersen et al., 1995.
Porosimetría de inyección de Hg (*PIM*)	Gulec, 1989; Meucci y Rossi Doria, 1981.
Colorimetría	Alejandre, 1999.

Tabla 18. Técnicas más empleadas en el estudio de morteros de restauración.

III.4.1.3. Comportamiento de los morteros frente a ensayos de alteración acelerada.

Fijando un tiempo determinado en la carbonatación de los morteros (2 años), que pensamos bastante óptimo en base fundamentalmente a los resultados obtenidos con las pruebas de ultrasonidos y apoyados por otras técnicas, se ha efectuado un control de la durabilidad de los distintos tipos de morteros.

Este control se ha efectuado mediante la evaluación del cambio de las propiedades fisico-mecánicas de los mismos, una vez sometidos a una serie de ciclos de alteración acelerada (ensayos normalizados). Estos ensayos fueron los siguientes: a) hielo-deshielo, b) humedad-sequedad y c) cristalización de sales. Este tipo de ensayos no se ha limitado únicamente al estudio del comportamiento frente a fenómenos de alteración de los morteros s.s., si no que se ha extendido a morteros tratados con consolidantes y protectivos comúnmente utilizados en intervenciones de conservación en el Patrimonio Histórico. Ello ha permitido, además de establecer qué morteros presentaban una mejor calidad técnica (durabilidad), qué tratamientos de conservación son más apropiados.

Esta fase se ha estructurado de la siguiente forma:

- En primer lugar aplicación de los tratamientos de consolidación y protección, dejando un grupo de morteros sin aplicación de estos productos con objeto de poder comparar muestras tratadas y sin tratar.
- Simulación en el laboratorio mediante, ciclos agresivos y concentrados en el tiempo, de las principales causas de alteraciones que se producen en los monumentos (ciclos de hielo-deshielo, de humedad-sequedad y cristalización de sales).

Posteriormente, se han estudiado las modificaciones texturales, además de calcular los cambios de peso producidos tanto por la aplicación de tratamientos como por el deterioro producido por los ciclos de alteración, ya que son de vital importancia el desarrollo de huecos, poros, fisuras y grietas de retracción, es decir, daños que van a determinar el comportamiento de este material frente al agua, como agente más importante de alteración de morteros de cal. Se han empleado con este propósito técnicas y ensayos como la microscopia electrónica de barrido (SEM), evaluación de las propiedades hídricas y porosimetria de inyección de Hg (PIM)

III.4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

A continuación se detalla como se efectuó cada tipo de análisis y ensayo:

III.4.2.1. Difracción de rayos X.

Se ha empleado el método de polvo cristalino desorientado, montando la muestra en un porta de aluminio una vez triturada en un mortero de ágata y tamizada a un tamaño inferior a 50 µm. El equipo empleado ha sido un difractómetro Philips PW 1710 equipado con rendija automática, disponible en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. El tratamiento de los datos obtenidos se ha llevado a cabo mediante el programa informático PLV 2.01 (Martín Ramos, 1990). Las condiciones instrumentales se recogen en la Tabla 19.

Radiación	Cu Kα
Longitud de onda	1.54051 Å
Zona explorada	3-70° (2θ)
Tiempo integración	0.4 s
Velocidad goniómetro	0.15-0.20 (2θ/s)

Tabla 19. Condiciones instrumentales del difractómetro Philips PW 1710.

Esta técnica ha servido para:

- La identificación de fases minerales presentes en las muestras de cal, árido, metacaolin y morteros. Aunque se trata de una técnica destructiva, se precisa sólo una pequeña cantidad de muestra (0.5 gr) para obtener un análisis cualitativo de las fases cristalinas existentes (originales o de neoformación).
- El análisis semicuantitativo, empleando los poderes reflectante de los minerales más comunes (Tabla 20) y determinados utilizando el difractómetro Philips PW 1710 del Departamento de Mineralogía y Petrología de la UGR. Aunque existen fases minerales para las que no ha sido calculado este valor, como es el caso de la brucita, a estas se les ha adjudicado un valor proporcional al existente entre portlandita y calcita. El error de medida mediante este método es de al menos un ± 5%, dada la relación de tipo no lineal existente entre la intensidad de los picos y concentración de las fases (entre otras causas debido a la posible existencia de orientaciones preferentes, etc.). El análisis de la anchura de los picos a mitad de altura nos ofrece además información sobre el grado de cristalinidad de las fases cristalinas, aunque además de las diferencias de cristalinidad, influyen otros factores como la forma y tamaño de distintas fases minerales, orientación preferencial en algunas de ellas, manipulación previa de las muestras, etc. (Mellinger, 1979).
- Calcular la razón calcita/portlandita. A este parámetro se le ha denominado **R**, y nos indica el grado de carbonatación de los morteros.
- Así mismo, antes de proceder a la elaboración de las probetas de morteros, se ha determinado en las cales la proporción de hidróxidos de calcio de hábito planar respecto a otras morfologías (prismática) mediante el parámetro $A_{(0001)}$, calculado según la fórmula (Detwiler y Monteiro, 1988):

$$A_{(0001)} = \frac{I_{(0001)}}{I_{(10\bar{1}1)}}$$

En esta fórmula $I_{(0001)}$ y $I_{(10\bar{1}1)}$ son las intensidades (áreas integradas de cada pico) de las reflexiones más intensas de la portlandita (Figura 10).

III.4.2.2. Microscopia óptica de luz transmitida.

El estudio se ha llevado a cabo usando un microscopio óptico Carl Zeiss, modelo Jena nº 748913, disponible en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la UGR. Se han preparado láminas delgadas de las probetas de mortero cortadas perpendicularmente a la dirección más larga, con el fin de observar posibles modificaciones composicionales y texturales desde la zona externa hasta la interna de la misma.

El estudio se ha centrado fundamentalmente en el análisis textural y composicional de los morteros (Figura 11):

- Observación de la porosidad.
- Composición del árido y la matriz.
- Determinación del tamaño de árido y cuantificación (%) del mismo.

	Poder reflectante	d (Å)
Ffilosilicatos	1	4,5
Calcita	1	3,03
Dolomita	9,8	2,88
Portlandita	5,3	2,62
Cuarzo	1,38	3,33
Brucita	5,2	2,36

Tabla 20. Poderes reflectantes aplicables en diagramas de polvo calculados para el difractómetro Philips PW 1710 y valores de espaciado de la reflexión de intensidad máxima de los minerales más comunes en morteros de cal.

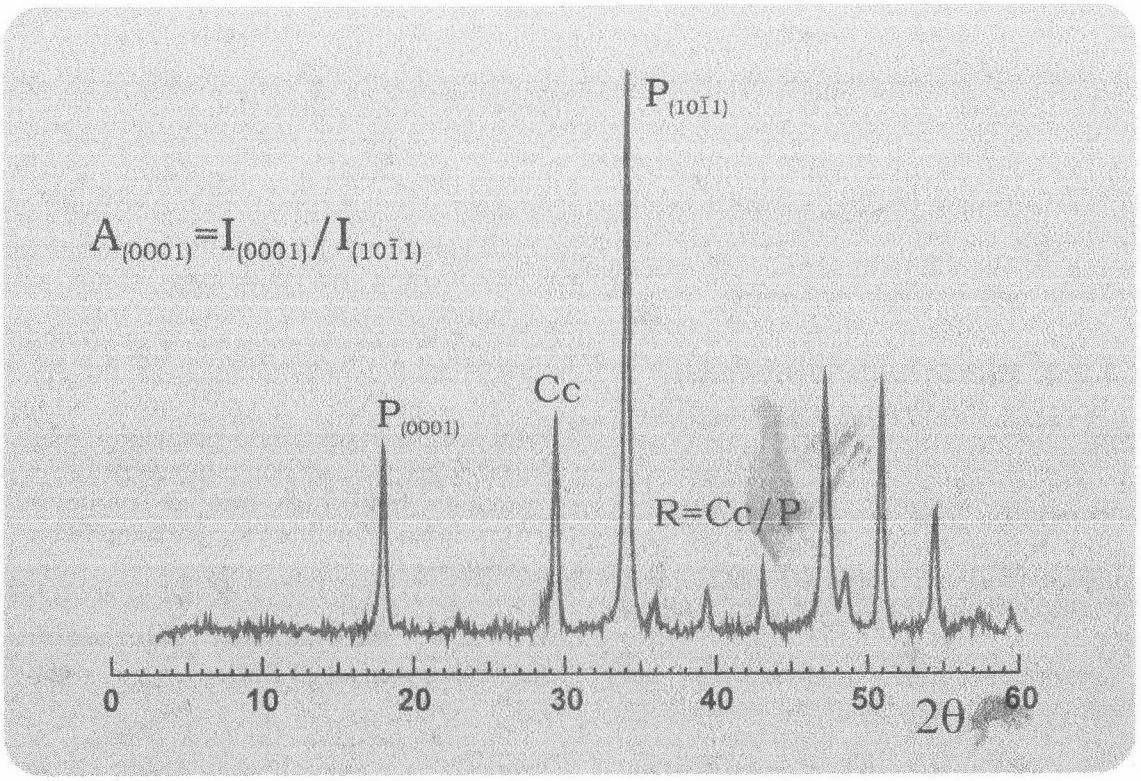


Figura 10. Ejemplo de un registro correspondiente a una de cal calcítica. Se han identificado las fases minerales presentes en la muestra (P- portlandita, Cc-calcita,) y el parámetro $A_{(000\bar{1})}$.

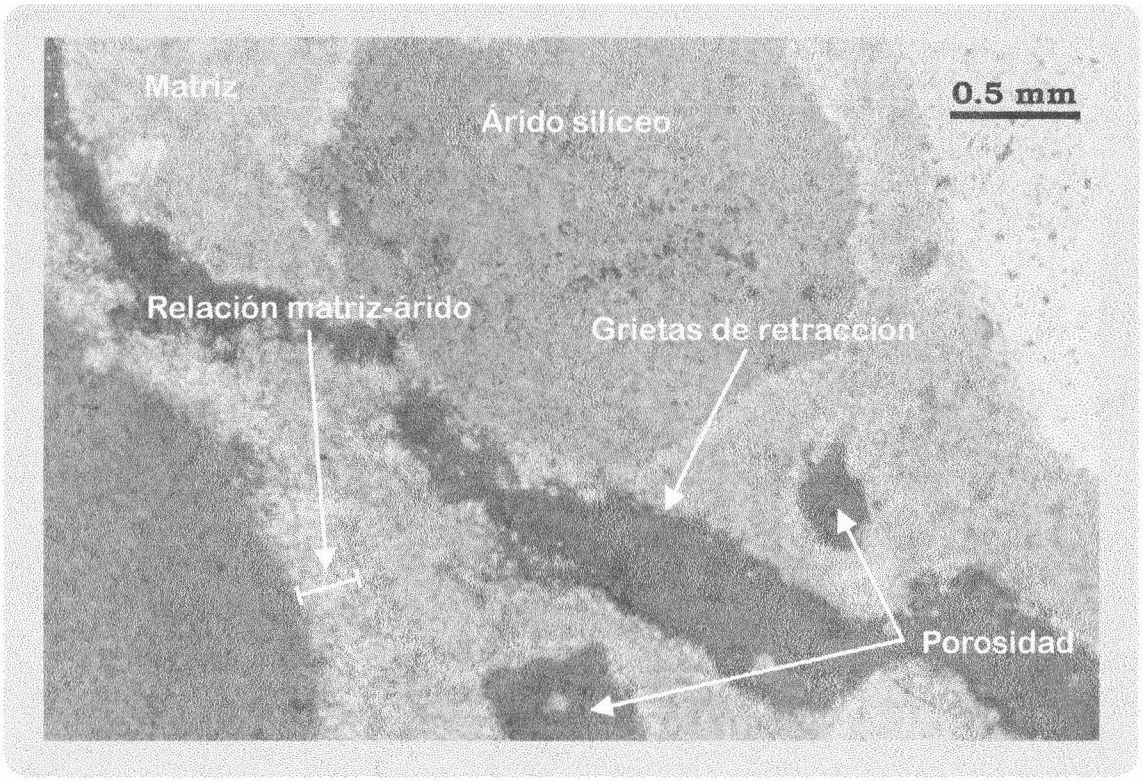


Figura 11. Ejemplo del aspecto que presenta un mortero de cal con árido silíceo observado con un microscopio óptico (nicoles cruzados). Se advierte en la microfotografía las relaciones entre la matriz y el árido, la presencia de poros y de fisuras de retracción.

- Estudio de las zonas de contacto entre matriz-árido.

La elaboración de las láminas delgadas se hizo a partir de los 6 meses de la fabricación de los morteros, ya que su escasa consistencia impedía obtenerlas antes de este intervalo de tiempo.

II.4.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) con microanálisis EDX.

El estudio mediante esta técnica se realizó con el equipo Zeiss DMS 950 equipado con microanálisis EDX, Link QX-2000, disponible en el C.I.C. de la UGR.

Previamente a la visualización de las muestras, fue preciso metalizarlas con una fina capa de oro y/o carbono, para obtener una buena calidad de imagen en el primer caso y un microanálisis sin interferencias en el segundo.

Con esta técnica se ha efectuado la observación detallada de:

- La morfología y tamaño de los distintos materiales (cal, metacaolin y árido).
- De los morteros a diferentes intervalos de tiempo transcurridos desde su elaboración, observando los cambios o diferencias existentes entre el interior y zonas externas del mortero. Se analizó la relación y tipo de contacto entre el árido y la matriz, la porosidad, fisuras y grietas, así como otras modificaciones texturales que se pudieran producir durante la carbonatación (Figura 12).

III.4.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Para el estudio con esta técnica, se preparó una suspensión diluida en alcohol de las muestras, se montaron en rejillas de cobre de 3 mm de diámetro, y

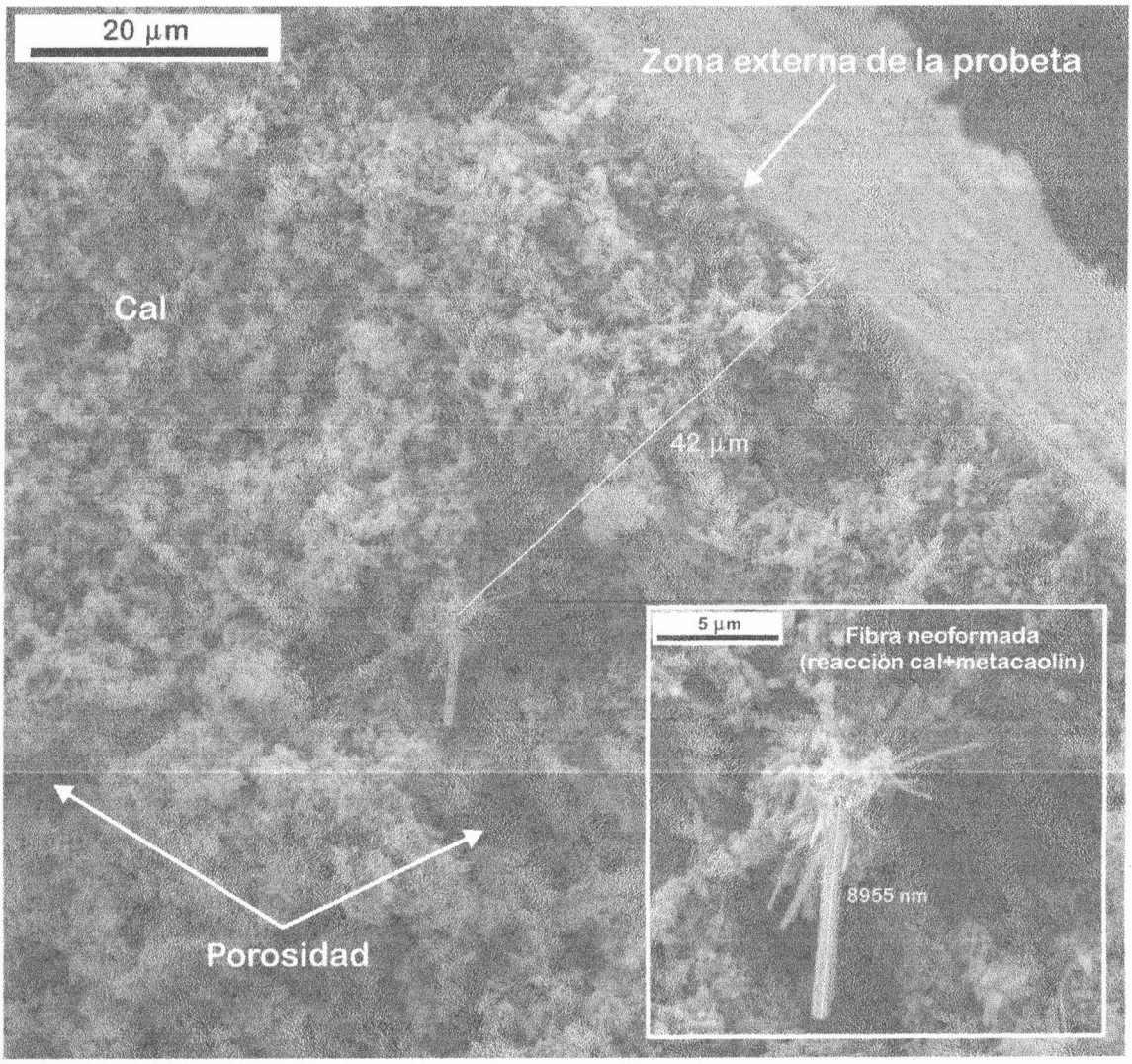


Figura 12. Ejemplo de un mortero de cal visualizado al SEM. Se aprecia la morfología de la matriz, su porosidad y la presencia de minerales neoformados.

se metalizaron con carbono. El equipo empleado ha sido un microscopio electrónico de alta resolución TEM Philips CM 20 (200Kv), que tiene acoplado un sistema de microanálisis por dispersión de energía (EDX), disponible en el C.I.C. de la UGR. Esta técnica ha permitido caracterizar el hábito, morfología y tamaño cristalino (Figura 13), además de la composición química de los distintos tipos de cales y el metacaolin.

III.4.2.5. Análisis granulométrico (ATP).

Para la determinación de la granulometría de las cales y del metacaolín, se ha utilizado un equipo láser Galai CIS-1, disponible en el C.I.C. de la UGR. Las fracciones granulométricas determinadas están comprendidas entre 1 y 100 µm. Esta técnica además aporta datos sobre el diámetro, superficie, volumen y tipo de partículas así como su concentración. Las muestras se han dispersado en agua destilada para el caso de las cales en polvo, mientras que las cales en pasta se han disgregado mediante ultrasonidos.

III.4.2.6. Análisis termogravimétrico (TG).

Se ha determinado la variación de peso debida a la transformación térmica de los

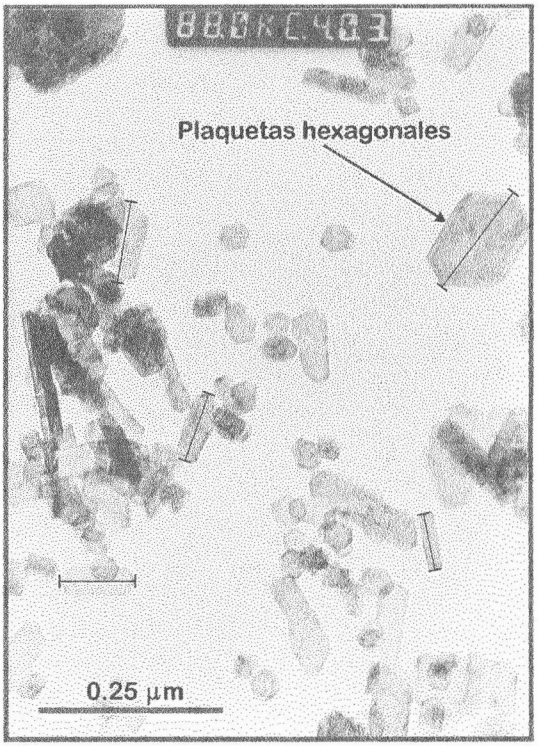


Figura 13. Ejemplo del aspecto que presenta una muestra de cal hidratada en pasta, vista al TEM. Se observa la morfología y tamaño de diversos cristales de portlandita.

Sustancias	Temperatura en °C
Humedad de la muestra (agua adsorbida)	20-120
Pérdida de agua estructural y materia orgánica (CO y CO_2)	300-550
Dolomita ($MgCO_3$)	550-610
Calcita ($CaCO_3$)	600-900
Portlandita ($Ca(OH)_2$)	410-600
Brucita ($Mg(OH)_2$)	510-570

Tabla 21. Valores de las temperaturas de descomposición de algunas sustancias según diversos autores (Álvarez Galindo, 1997; Marchese, 1988; Newton y Sharp, 1987).

distintos minerales constituyentes de los morteros en un analizador termogravimétrico (TG) SHIMADZU, mod. TGA-50H, que trabaja en un intervalo de temperaturas entre 25 y 950°C, disponible en el C.I.C. de la UGR.

Esta técnica ha servido para confirmar los resultados obtenidos mediante DRX en lo que se refiere a la relación entre porcentajes de calcita y portlandita de los diferentes morteros (Figura 14); por lo tanto las determinaciones se han efectuado en los mismos plazos de tiempo de carbonatación y de las mismas zonas de la probeta (indicado en el apartados III.3 Muestreo).

En la Tabla 21 se recogen los valores de las temperaturas de descomposición de los componentes más frecuentes en los morteros de cal.

III:4.2.7. Pruebas con fenolftaleina.

La fenolftaleina es un indicador químico ($C_{20}H_{14}O_4$) que cambia de color (de rojo a incoloro) al pasar de pH alcalino a neutro. En el caso concreto de los morteros, la aplicación de fenolftaleina produce color rojo vinoso intenso cuando el mortero esta fresco y predomina como fase mineral la portlandita (medio alcalino) e incoloro cuando la fase predominante es la calcita (medio neutro). Así, el proceso de carbonatación se manifiesta como una corona incolora que avanza hacia el núcleo desde la parte externa de la probeta (Figura 15).

Esta técnica, se considera fiable según K. Kouzell, si en la muestra existe más de un 10% de portlandita (en Pavia Santamaría, 1994), y consiste en la aplicación (pulverizada) de una solución de fenolftaleina al 0.2 % en etanol, sobre superficies de morteros recién cortadas con el fin de que exista la mínima exposición al CO_2, ya que el avance de la carbonatación se da a través del sistema poroso, por difusión desde el exterior hacia el interior de la probeta.

Lo mismo que en el caso del análisis por DRX y TG, este ensayo que ha servido también para determinar la evolución de la carbonatación, se ha efectuado en los mismos intervalos de tiempo.

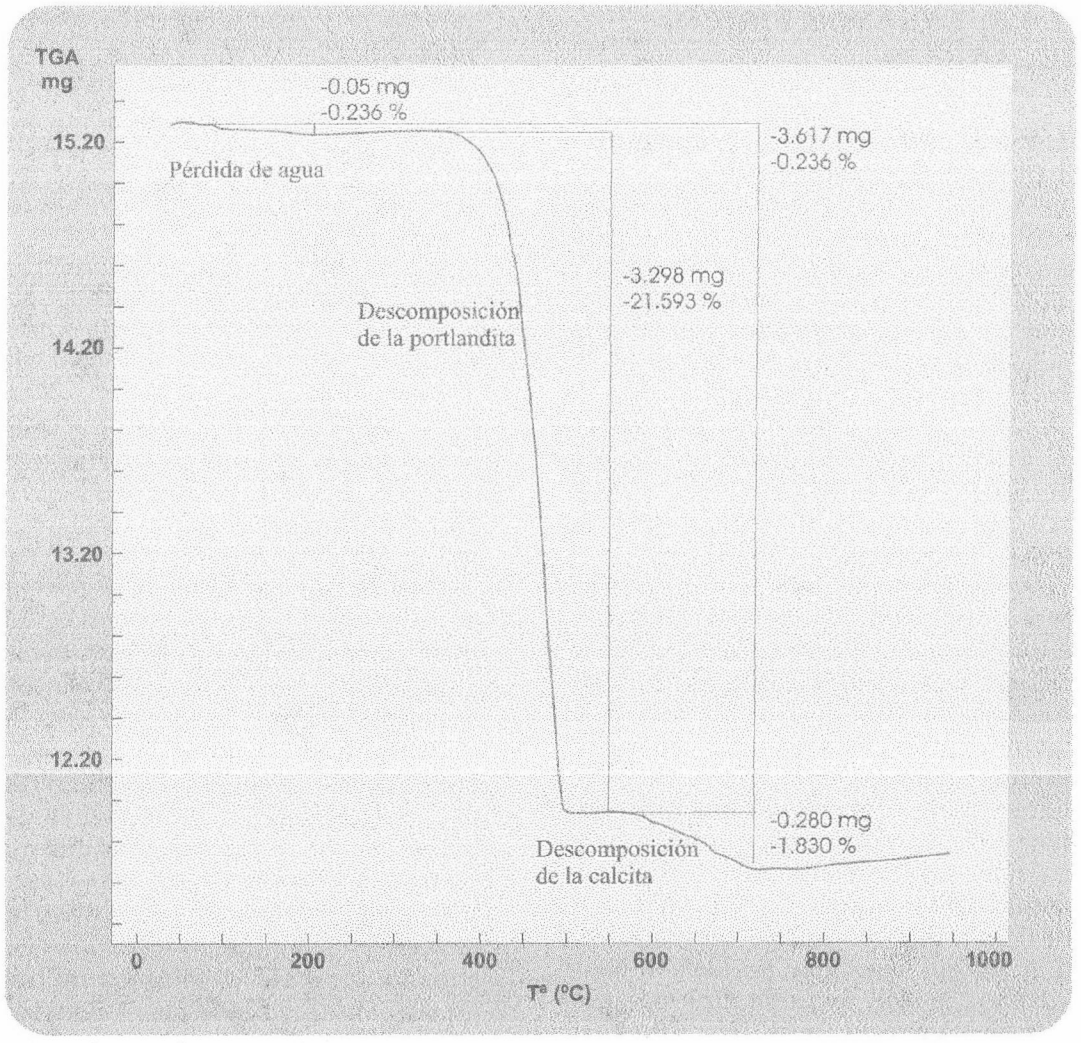


Figura 14. Ejemplo de una curva termoponderal de una cal calcítica, que representa en ordenadas el peso de la muestra y en abcisas la temperatura.

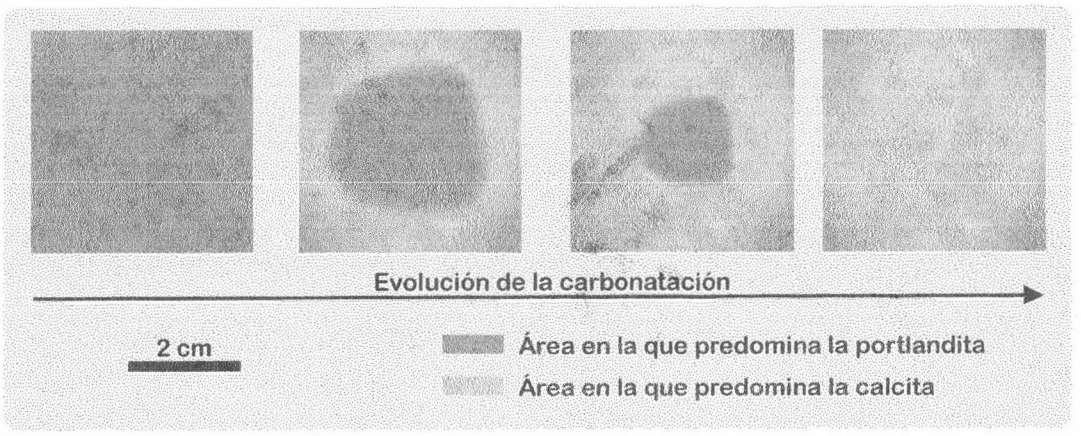


Figura 15. Esquema de la evolución en el tiempo de la aplicación de fenolftaleina en morteros de cal, a medida que progresa la carbonatación desde el exterior al interior de la probeta.

III.4.3. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS.

III.4.3.1. Medidas de propagación de pulsos ultrasónicos (Vp).

Se determinó la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas longitudinales, en el seno de las probetas de morteros, en tres direcciones ortogonales tal y como se observa en la Figura 16. El método fue el de transmisión directa. El equipo de ultrasonidos empleado, ha sido un STEINKAMP BP-5, equipado con transductores de 100 Khz y disponible en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la UGR.

Se realizaron medidas en tres probetas correspondientes a distintos amasados de cada uno de los morteros. Se obtuvieron un total de 20 medidas en cada dirección del espacio; se les aplicó un tratamiento estadístico y se obtuvieron los valores medios.

Los valores obtenidos se han representado como: Vp_1 (velocidad de ondas longitudinales perpendicular a la dirección de compactación, en m/s), Vp_2 (velocidad paralela a la dirección de compactación en m/s), Vp_3 (velocidad paralela al plano de compactación según la dirección más larga de la probeta, en m/s), y valores de anisotropía estructural ΔM (anisotropía total en %) y Δm (anisotropía relativa en %) de acuerdo con las fórmulas (Guyader y Denis, 1986):

$$\Delta M(\%) = 1 - 2x\frac{Vp_1}{Vp_2 + Vp_3}100$$

$$\Delta m(\%) = 2\frac{Vp_2 - Vp_3}{Vp_2 + Vp_3}100$$

De estas fórmulas, que en ocasiones proporcionan valores negativos, se han tomado los valores absolutos (Conv. pers. Prof. Ugo Zezza).

Esta técnica permite conocer el grado de compacidad que van alcanzando los morteros conforme evoluciona la carbonatación, en los intervalos de tiempo indicados, ya que estos datos van a variar según evolucione la composición mineralógica, las conexiones intercristalinas, el contenido en humedad ya que la presencia de humedad incrementa la velocidad (Martín,1990; Esbert et al., 1997), y el volumen de poros y fisuras de los morteros por que la velocidad decrece cuando aumenta el volumen de huecos (Ersen et al., 1995). La velocidad de propagación de los ultrasonidos está también ligada a la compacidad del me-

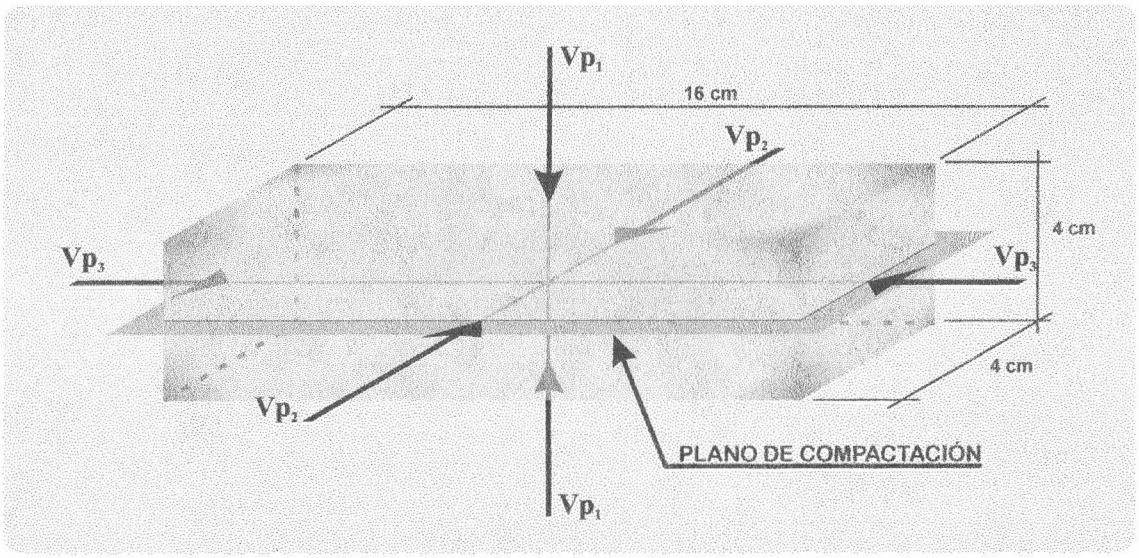


Figura 16. Esquema que representa las medidas de las velocidades de propagación de ultrasonidos (Vp) en tres direcciones ortogonales de una probeta normalizada.

dio y varía en el mismo sentido que la resistencia mecánica; así, la anisotropía total (ΔM) las diferencias de compactación, porosidad, etc, según tres direcciones perpendiculares del espacio y la anisotropía relativa (Δm), mide las variaciones respecto al plano de compactación de las probetas de morteros.

III.4.3.2. Retracción de volumen.

La cuantificación de la retracción hidráulica o de secado de los morteros, no se ha podido efectuar según las normas UNE 80-113-86 y UNE 80-112-89, debido al tamaño de las probetas (4x4x16 cm) y a la imposibilidad del desmoldado de estas a las 24 horas de su elaboración. La medida de longitud de los morteros, se ha realizado simultáneamente a la prueba de medida de propagación de los ultrasonidos mediante una regla calibrada. Aunque es un método menos preciso permite disponer de valores de comparación entre los distintos tipos de morteros, y por tanto conocer de forma cualitativa el grado de retracción de volumen que sufren las probetas a medida que evoluciona la carbonatación, en los intervalos de tiempo de los ensayos ya indicados.

III.4.3.3. Ensayos mecánicos.

Se han efectuado siguiendo las normas de aplicación a cementos (UNE 83-821-92), dada la escasez de trabajos científicos sobre ensayos mecánicos de morteros de cal, así como la inexistencia de una normativa al respecto, se han efectuado. Estos ensayos se realizaron a los 28 días de la elaboración de los morteros, con tres probetas de amasados diferentes pero de igual composición. Los primeros ensayos que se llevaron a cabo fueron a flexión. Las dos mitades obtenidas de cada probeta del ensayo a flexión se utilizaron para efectuar el ensayo a compresión (obteniéndose por tanto, en total seis medidas). Los aparatos normalizados empleados (Figura 17) han sido: ICON 1206.105 para los ensayos a flexión y SCI BIOTECNO para los ensayos a compresión, ambos disponibles en la Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica (E.U.A.T.) de la UGR.

Los valores obtenidos van a depender del ligante, dosificación empleada y de la relación agua/ligante, es decir, de la tecnología de fabricación y su puesta en obra (Sbordoni-Mora, 1981; Malinowski, 1981). La resistencia a rotura de los morteros de cal es muy pequeña y se obtiene a largo plazo (Arredondo, 1991).

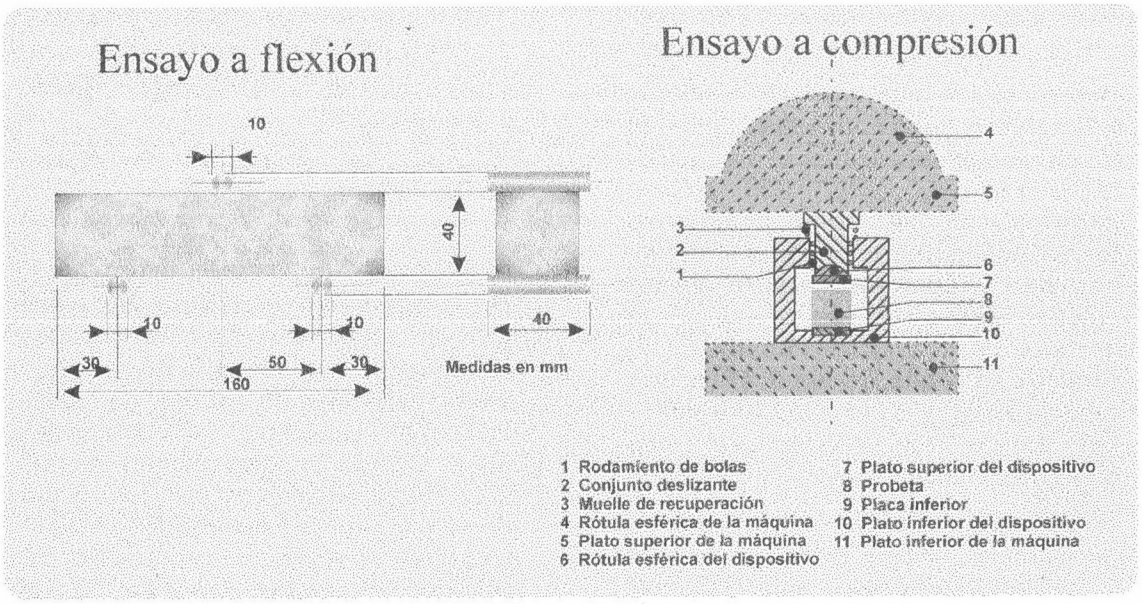


Figura 17. Esquema de los aparatos normalizados empleados en los ensayos mecánicos.

Por lo tanto la correlación de los resultados con la composición mineralógica y características físico-mecánicas debe hacerse con precaución, ya que además de la escasa consistencia que presentan a los 28 días, las muestras son muy heterogéneas.

III.4.3.4. Análisis porométrico.

Los poros o espacios vacíos son un componente textural primordial en un material de construcción; en el caso concreto de los morteros de cal, son la vía por donde se va a producir el fenómeno de transformación de portlandita a calcita ya que el CO_2 penetra hacia el interior del mortero, más o menos rápidamente según el tamaño y grado de conexión de los poros. También va a influir la geometría, permitiendo establecer una relación directa entre esta y la génesis del poro (Choquette and Pray, 1970). El tamaño es otro factor determinante y los tamaños que es posible evaluar quedan marcados por la técnica empleada en cada caso; mediante la porosimetría de inyección de Hg, se analizan normalmente poros de radio de acceso comprendidos entre 0.003 y 360 µm. Todas estas características del sistema poroso (tamaño, forma, volumen, etc.) se pueden visualizar de forma directa mediante microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido.

Para caracterizar el sistema poroso se llevaron a cabo los siguientes estudios:

- Saturación de agua en vacío *y pesada hidrostática*: para la determinación de la porosidad accesible al agua (RILEM/PEM 25, 1980). Este ensayo permitió calcular otros parámetros físicos de los morteros como la densidad real y aparente a partir de los valores siguientes: M_1 (masa de la probeta desecada), M_2 (masa de la probeta saturada de agua al vacío y pesada sumergida (pesada hidrostática) y M_3 (masa de la probeta saturada de agua al vacío):
  - *Porosidad abierta o accesible al agua*: Se define como el cociente del volumen de poros accesibles al agua dividido por el volumen aparente de la muestra, generalmente se expresa en %. Representa el volumen de poros comunicados entre sí y con el exterior. Sin embargo no proporciona información sobre la distribución de tamaño de poro:

$$P=\frac{M_3-M_1}{M_3-M_2}x100$$

  - *Densidad*: es una propiedad física de los materiales que se define como la masa por unidad de volumen y se expresa normalmente en g/cm^3:
    - *Densidad aparente (ρA)*: se define como el cociente entre la masa y el volumen determinado por la superficie exterior de la muestra (volumen aparente), se expresa en g/cm^3. (Relación entre masa y volumen aparente incluido los poros o espacios vacíos de la probeta)

$$\rho A=\frac{M_1}{M_3-M_2}$$

    - *Densidad real (ρR)*: es el cociente entre la masa y el volumen impermeable de la muestra, es decir el volumen de la muestra sólida más el volumen de poros no accesibles al agua, se expresa en g/cm^3. (Relación entre masa y volumen impermeable de la probeta):

$$\rho R=\frac{M_1}{M_1-M_2}$$

- *Porosimetría de inyección de Hg*, realizada con un porosímetro Micromeritics Autopore III, modelo 9420 que permite medir tamaños de acceso de poros entre 0.003 y 360 micras. Se determinó el porcentaje de volumen poroso accesible al mercurio y la distribución de tamaño de poros también definida como porometría. Las muestras se tomaron de zonas externas de las probetas a los 10 días y 18 meses transcurridos desde su elaboración

con el fin de poder obtener un valor aproximado del % de porosidad y distribución de tamaño de acceso de poro en este tipo de material y determinar como evolucionan estos parámetros en el tiempo.

III.4.4.5. Colorimetría.

La colorimetría se ha empleado para medir y expresar cuantitativamente el color según la intensidad y tipo de longitude de onda de la luz reflejada por la superficie analizada (luminosidad y cromaticidad). Este dato va a variar según la composición y características del mortero; fundamentalmente varían con el tipo de árido y tipo de cal empleada en su elaboración (Alejandre, 1999), así como por la presencia o de aditivos.

El equipo empleado ha sido un colorímetro Minolta Chroma Meters CR-210 con lámpara de xenón que proporciona una iluminación difusa sobre la muestra, su ángulo de visión es de 0° y el área de medida de 50 mm de diámetro. Posee seis fotocélulas de silicio de alta sensibilidad y sistema de doble rayo de realimentación del medidor para medir luz incidente y reflejada. Las señales vienen expresadas en coordenadas Yxy, L*a*b* o L*C*H° (Munsell, 1977).

III.4.3.6. Propiedades hídricas.

Las propiedades hídricas determinan el comportamiento de las probetas de mortero frente al agua. Ello es de suma importancia ya que el agua es un elemento omnipresente en todo proceso de alteración de materiales de construcción. Se ha considerado importante establecer de forma cuantitativa como es el comportamiento de estos sólidos porosos frente a fenómenos de absorción de agua y secado.

Este comportamiento va a estar directamente relacionado con las variaciones mineralógicas y texturales y, por lo tanto, con las modificaciones en el sistema poroso y fisural, por lo que la respuesta frente a ensayos hídricos (absorción y desorción libre de agua) será diferente según los casos. Este tipo de análisis por tanto, permite caracterizar el sistema poroso, debido a que su volumen y distribución determinan la cantidad de agua retenida y/o perdida, así como la velocidad a la que este proceso se desarrolla.

En cada ensayo (RILEM/PEM 25, 1980) se controla la variación del contenido en agua de una probeta de dimensiones normalizada (probetas cúbicas de 4 cm de lado) con respecto al tiempo. Los ensayos que se han efectuado son:

- *Absorción libre de agua*: permite determinar el tanto por ciento de agua absorbida en relación con la probeta desecada respecto al tiempo ($W_i(t)$).

$$W_i(t) = 100 * \frac{M_t - M_0}{M_0}$$

W_i *(t)* se considera como el contenido (en peso) de agua de una probeta i en el instante de tiempo t, donde *Mo* es la masa inicial (peso seco) y M_t es la masa en el instante t.

Gráficamente, se representa la variación de W_i *(t)* con respecto a $t^{1/2}$. La pendiente de la recta (en el intervalo inicial) se corresponde con la velocidad de absorción o coeficiente de absorción hídrica. A partir de un determinado valor de t, en todos los casos se produce una variación de la pendiente, llegando a hacerse la curva asintótica a un valor de Wi(t), que prácticamente coincide con Wmax (o de saturación), a este valor se le denomina W(t)abs.

Las muestras desecadas se sumergen totalmente en un recipiente con agua y se van pesando a intervalos de tiempos regulares. El proceso termina cuando dos pesadas consecutivas no difieran más de un 0.1%. Se puede decir que cuanto más bajos sean los coeficientes de absorción, menos influencia negativa ejercerá el agua sobre los morteros.

- *Desorción de agua o secado*: es la pérdida de agua por evaporación de las muestras saturadas en agua y expuestas a condiciones atmosféricas. Indica cuanto tiempo permanece el agua en el seno poroso. En este caso, las muestras fueron las mismas que las

empleadas en el ensayo precedente, las cuales una vez saturadas en agua, se dejaron secar en laboratorio con T y HR controlada (22±1 °C y HR 65%); se pesaron a intervalos de tiempo regulares y se representaron como valores de Wi(t) respecto a t.

III.4.4. Tratamientos de consolidación y protección.

El Grupo de Trabajo para Tratamiento de la Piedra (ICOM, OCP,PS. ICR-Roma), reunido en Bolonia en Octubre de 1991, decidió clasificar los procesos de conservación de la piedra en tres grupos (*limpieza, consolidación* y *protección*) como una secuencia ordenada de operaciones adecuadas a las diferentes necesidades, dado que una conservación efectiva requiere en primer lugar, la identificación del mecanismo de deterioro, un proceso de limpieza y en caso de ser necesario, una consolidación seguida de una protección.

La limpieza se efectúa por cuestiones técnicas y estéticas (p.ej. oscurecimiento del material), ya que se suelen producir costras más o menos oscuras en superficie constituidas por productos de alteración que varían sus características cromáticas. La elección del método de limpieza (con agua, abrasiva, química, mecánica, con láser) va a depender principalmente del tipo de material a eliminar (fases salinas, materia orgánica, etc.), del estado de la superficie de la piedra y del tipo y extensión de la superficie a limpiar.

Tras efectuar la limpieza, se pueden dar dos casos, el primero, que el material de construcción (piedra, ladrillo o mortero) este alterado, por lo que habría que aplicar un tratamiento de consolidación, o bien que la superficie quede rugosa y con mayor porosidad, por lo cual sería conveniente aplicar un tratamiento de protección. En la mayoría de los casos, lo que se hace es aplicar un tratamiento de consolidación y protección en conjunto.

Por consolidación se entiende la aplicación de un material (adhesivo o cementante), que al penetrar en profundidad en el material, mejore su cohesión, sus características mecánicas y la adhesión de las capas alteradas al sustrato sano.

El tratamiento de protección se refiere a la aplicación de un producto que proteja al material de la humedad, como factor más importante en el proceso de deterioro. Se trata normalmente de un hidrofugante, cuyo principal objetivo es el de reducir la absorción de agua a través de la superficie del material, sin afectar a su aspecto externo. Generalmente crea una película más o menos adherida a la superficie del material que rellena poros y fisuras y además hace disminuir la energía superficial del soporte, el agua no moja el sustrato al aumentar su ángulo de contacto. En el caso del agua que penetra hacia el interior de la piedra tratada, el tratamiento debe permitir que la humedad se transfiera al exterior de forma fácil. Normalmente, tanto consolidante como hidrofugante son compuestos orgánicos (p.ej. resinas acrílicas, polixilosanos, etc.) o silicoorgánicas (silicato de etilo).

El mecanismo de precipitación de estos compuestos se produce por evaporación del disolvente (en la mayoría de los casos se trata de etanol) que forma parte del tratamiento y que controla la viscosidad del mismo para facilitar su penetración, seguido de una hidrólisis y por último la polimerización y pérdida de agua por evaporación. En el caso del silicato de etilo y compuestos organosilícicos, lo que se producen son cadenas más o menos largas de átomos de silicio, unidos entre sí por átomos de oxígeno y en algunos casos, con grupos orgánicos dependiendo del monómero que se emplee, lo que va a determinar las propiedades hidrófugas ya que al final de la polimerización este presentará grupos orgánicos (hidrófugos) o nó, es decir, que será sólo consolidante, o bien también hidrofugante si contiene estos grupos orgánicos. Este tipo de tratamiento suele incluir un catalizador (ácido o base) que controla la velocidad de polimeración.

Los morteros de cal, aunque son un material de aparentemente escasa consistencia y durabilidad, en ocasiones han llegado hasta nuestros días, a pesar de haber estado expuestos a factores ambientales agresivos durante siglos e incluso milenios. Los criterios que en la actualidad se siguen en la conservación de materiales ornamentales (piedra,

ladrillos, morteros, etc.), son preservarlos o bien sustituirlos por otros materiales de iguales características. Dada la constante preocupación por la preservación de morteros, se ha recurrido a documentos históricos antiguos para elaborar morteros de restauración (los diez libros de arquitectura de Vitruvio), o bien a documentos recopilatorios recientes en los que se describe la aplicación de tratamientos a morteros antiguos que producen mejoras notables en dicho material.

En la actualidad se tiende a evaluar la eficacia de los tratamientos en el laboratorio, con el objeto de prever su comportamiento "en obra" en sustratos claramente dañados por los agentes atmosféricos, procesos que dada su lentitud en el tiempo hay que simular en laboratorio mediante ensayos de envejecimiento acelerado: ciclos de cristalización de sales, hielo- deshielo y humedad sequedad. A pesar de esta constante preocupación en lo que se refiere a morteros de cal, el tema de su consolidación y protección es prácticamente desconocido. La mayoría de los estudios efectuados hasta la fecha se refieren a materiales pétreos s.s. (Rossi-Manaressi y Tucci, 1984; Villegas, 1989, Esbert, 1993; Esbert y Díaz, 1993; Duran, 1996), que no son extrapolables, en la mayoría de los casos, a otros materiales de construcción, como los tradicionales de origen artificial: ladrillos y morteros de cal (Luxan et al., 1996; Grisson et al. 1999; Blanco-Varela 2001; Cultrone, 2001). Ello ha motivado que en esta memoria se ensayaran distintas metodologías y productos de tratamientos de consolidación y protección de morteros de cal, para intentar paliar el vacío existente en este tema.

Hoy en día existe un gran número de productos de consolidación y protección en el mercado. Los productos elegidos en esta memoria han sido los organosilicicos, los cuales se basan en la precipitación de sílice en el sistema poroso del material. Estos presentan mayores ventajas que los productos inorgánicos y orgánicos, que en general tienen baja solubilidad y penetrabilidad, además de generar sales y costras superficiales. A diferencia de ellos, los productos organosilicicos tienen buena penetrabilidad, buena adherencia al sustrato poroso y gran estabilidad térmica. La eficacia de los tratamientos va a depender en gran medida de la técnica de aplicación (pulverización, inmersión, etc), que a su vez va a estar condicionado por el tamaño del objeto a tratar, de la temperatura y de la humedad ambiental.

En este caso, la técnica de aplicación de los tratamientos ha sido por inmersión completa en las condiciones ambientales del laboratorio (18±5 °C de temperatura y 65±5 % de humedad relativa), que aunque no son transferibles siempre a casos reales (intervención en edificios), aseguraban una buena penetrabilidad del producto.

El procedimiento seguido en la aplicación de los productos de tratamiento ha sido:

- Preparar probetas talladas en forma cúbica de 4 cm de lado.
- Asegurar sus superficies limpias y sanas de eflorescencias de sales.
- Llevarlas a sequedad hasta pesada constante.
- Dilución de los productos: esta varía de unos casos a otros (ver Tabla 22).
- Inmersión total de las probetas en los productos elegidos durante 10 minutos.
- Secado de las probetas durante una semana, no exponiendo al sol las superficies tratadas al menos durante 24 horas.
- Repetición una vez más del proceso por inmersión total de las probetas.

III.4.5. Ensayos de alteración acelerada.

Los morteros al estar colocados en edificios o monumentos históricos bien sea como elemento estructural (de unión de fábrica de ladrillo) o como revestimiento, se encuentran expuestos a la intemperie en un ambiente con condiciones a veces muy agresivas como consecuencia de la combinación de procesos físicos, químicos y biológicos que les provocan daños irreversibles. Además, el mortero en un monumento, suele estar en contacto directo con el material pétreo que sufre

Producto	Propiedad	Dilución (%)	Composición
TEGOSIVIN HL 100	Hidrofugante	10 (etanol)	Metilxilosano de bajo peso molecular y exento de disolvente
SILO 111	Hidrofugante	Incluye disolvente	Organosiloxano oligomérico
ESTEL 1100	Consolidante + Hidrofugante	Incluye disolvente	Compuesto de esteres etílicos del ácido silícico y polisiloxanos oligoméricos

Tabla 22. Características de los productos consolidantes y protectivos aplicados.

de forma más acusada los ciclos naturales de temperatura y humedad, hielo o ataque químico (Budelman et al., 1993) y se lo transmite al mortero.

La morfología de la alteración de estos materiales va a depender de factores extrínsecos e intrínsecos:

1. *Factores extrínsecos* (ambientales, de tensión de uso, biológicos, etc.). Estos factores involucrados en la alteración son numerosos. Son difíciles de conocer en su totalidad y cuantificar, ya que generalmente no actúan aislados sino, a veces, simultáneamente. En general los que causan mayores daños a este tipo de material son:
   - El agua en sus diversas formas, vapor, líquido o hielo; da lugar a fenómenos de alteración de tipo físico (cuando se producen cambios de fase como humedad-sequedad, hielo-deshielo), químicos (disolución de carbonatos, reacciones de oxidación-reducción, hidratación, etc.) y mecánicos.
   - Las sales solubles: soluciones acuosas que contiene sales solubles de diferente naturaleza (sulfatos, cloruros, nitratos, etc.) pueden dar lugar a eflorescencias, subflorescencias o criptoflorescencias al cristalizar en superficie, o en el interior del material. También se acumulan en forma de costras o depósitos superficiales. Las sales pueden producir presiones al cristalizar en el interior de poros y microfisuras ocasionando fenómenos disruptivos, dando lugar a diferentes formas de alteración.
   - Los contaminantes atmosféricos esencialmente en forma de óxidos de carbono, nitrógeno y compuestos de azufre. Generalmente provienen de fuentes antropogénicas. Estos, en contacto con la humedad, atacan al material de construcción, dando lugar a la formación de sales solubles y otros productos de alteración.
2. *Factores intrínsecos*, que incluyen la composición química-mineralógica y estructura-textura: discontinuidades, anisotropías, espacios vacíos y otros componentes físicos. La intensidad de deterioro que llega a producir un determinado factor extrínseco, suele estar condicionado por los factores intrínsecos, es decir, depende de las características texturales y composicionales de la muestra en cuestión.

Se han efectuado experiencias de alteración en el laboratorio con las probetas de los morteros, que suelen ser en general acciones cíclicas muy violentas y concentradas en el tiempo. Aunque este tipo de ensayos son en cierto modo "cuantitativos", no son comparables con los procesos naturales que se producen en tiempos reales en la naturaleza; sin embargo, son importantes para predecir un determinado comportamiento frente a condiciones específicas, siendo de gran interés las experiencias que abarcan uno o pocos factores ya que ayudan a conocer los complejos mecanismos de alteración.

En la bibliografía existen datos sobre experiencias similares con morteros (Furlan, 1989; Harnik et al., 1978; Martínez-Ramírez et al., 1995a); se ha señalado que los efectos que producen son negativos, aunque existen algunas excepciones, por ejemplo, en morteros sometidos con anterioridad a ensayos de sales, se produce la inhibición en los ciclos de hielo/deshielo.

Los ensayos efectuados han sido los más frecuentemente utilizados de acuerdo con la RILEM (hielo-deshielo, humedad-sequedad y sales). Su procedimiento experimental ha sido el mismo en todos los casos y se ha basado en la repetición cíclica de un determinado proceso de alteración, con tres probetas de cada tipo de mortero talladas en forma cúbica de 4 cm de lado.

III.4.5.1. Ensayos de heladicidad.

Permite caracterizar el comportamiento de un material sometido a ciclos sucesivos de hielo-deshielo (30 ciclos de 24 horas). Se puede así estimar la durabilidad de una muestra sometida a fuertes variaciones climáticas naturales de humedad y temperatura. El agua cuando se congela en los poros y fisuras, aumenta en un 9% su volumen, por lo que se producen presiones internas que terminan fisurando y desprendiendo fragmentos del material.

Un ciclo se divide en (Figura 18):

- Pesada del material de partida antes de comenzar el ensayo (previo secado en una estufa a 110° C hasta pesada constante).
- Saturación del material por inmersión en agua durante 48 horas.
- Posteriormente se introduce en un congelador a aproximadamente -15°C durante 8 horas.
- Se deja descongelar en agua durante 16 horas y se pesa.
- Nuevamente se introduce en el congelador.

Para evaluar los resultados, se efectúan controles periódico que consisten en determinar la pérdida de peso y en la observación visual o con microscopio de la aparición de fisuras o grietas.

III.4.5.2. Ensayos de humedad-sequedad.

Consisten en ciclos que alternan la inmersión en agua de la probeta y el posterior secado en una estufa (en total 15 ciclos de 24 horas). Simula la degradación de los morteros a causa de fluctuaciones de la humedad (en ambiente húmedo y ambiente seco). Cada ciclo consta de las siguientes partes (Figura 19):

- Pesada del material de partida antes de comenzar el ensayo (previo secado en una estufa a 110 °C hasta pesada constante.

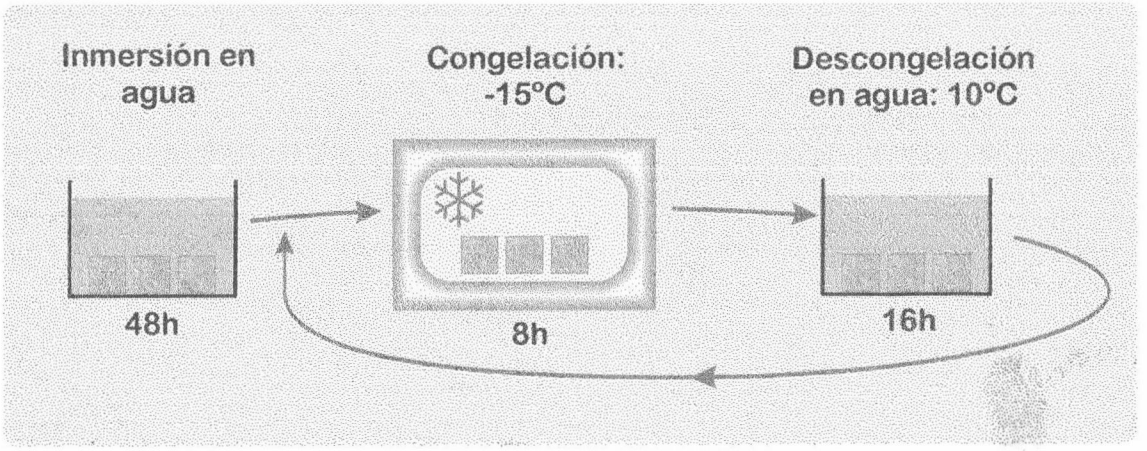


Figura 18. Esquema de trabajo seguido en un ensayo de heladicidad.

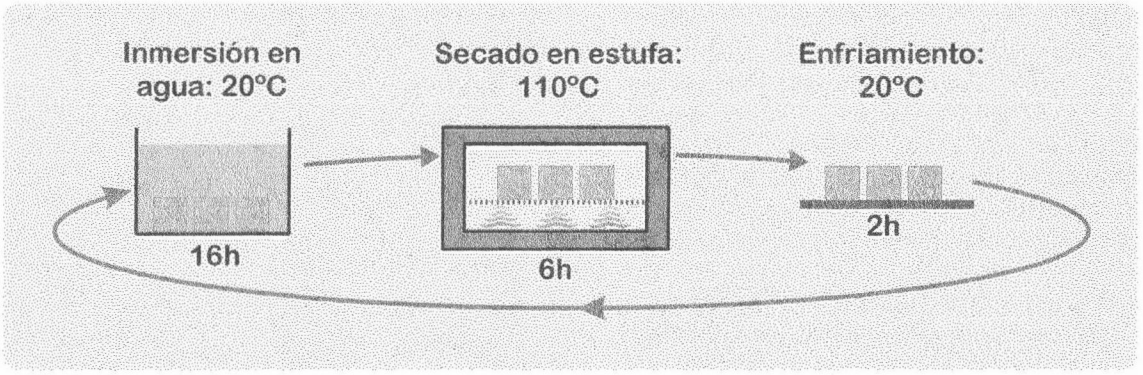


Figura 19. Esquema de trabajo seguido en un ensayo de humedad-sequedad.

- Inmersión en agua durante 16 horas a una temperatura ambiente aproximada de 20 °C.
- Posteriormente se desecan en una estufa a 110 °C durante 6 horas.
- Se dejan enfriar durante dos horas.
- Se pesan después de cada ciclo para contabilizar la pérdida de material.
- Nuevamente se ponen inmersas en agua, comenzando así un nuevo ciclo.

III.4.5.3. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total.

Reproduce los fenómenos originados por la cristalización de fases salinas en condiciones naturales. Las sales dan lugar a distintos tipos de acciones destructivas (picado superficial, disgregación y saltación de partículas) cuando cristalizan en el interior del sistema poroso. Este ensayo consta de 10 ciclos de 24 horas o bien concluye cuando se origina un grado de deterioro elevado o destrucción total de las muestras, hecho que suele suceder dada la elevada agresividad del procedimiento. Un ciclo consta de las siguientes partes (Figura 20):

- Secado de la muestra en una estufa a 110 °C hasta pesada constante.
- Inmersión de las muestras en una solución al 14% en peso de sulfato de sodio decahidratado durante 4 horas.
- Extracción de las probetas de la solución salina y enjuagado superficial con un paño húmedo y posterior introducción de estas en una estufa durante 16 horas.
- Antes de proceder a su pesada, se dejan enfriar y secar al aire durante 4 horas.

Como ya se ha indicado es un ensayo muy destructivo, la intensidad del deterioro va a depender del tipo y grado de

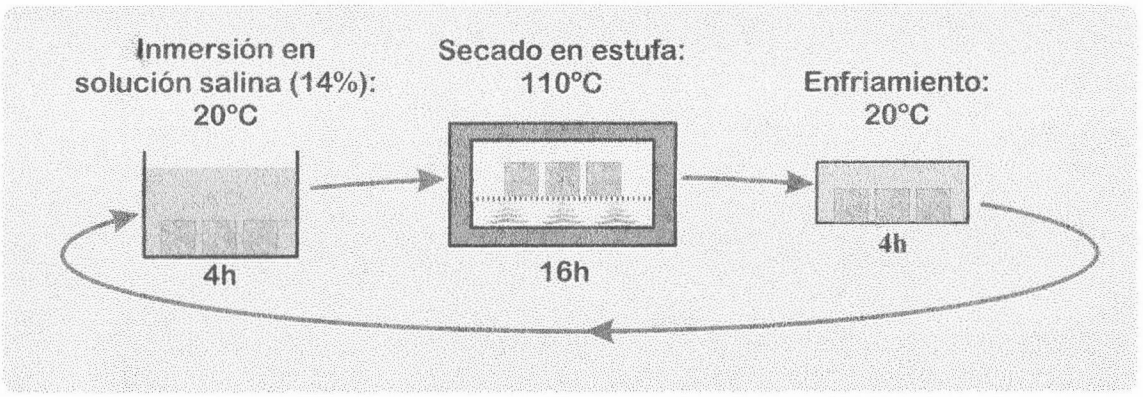


Figura 20. Esquema de trabajo seguido en un ensayo de cristalización de sales.

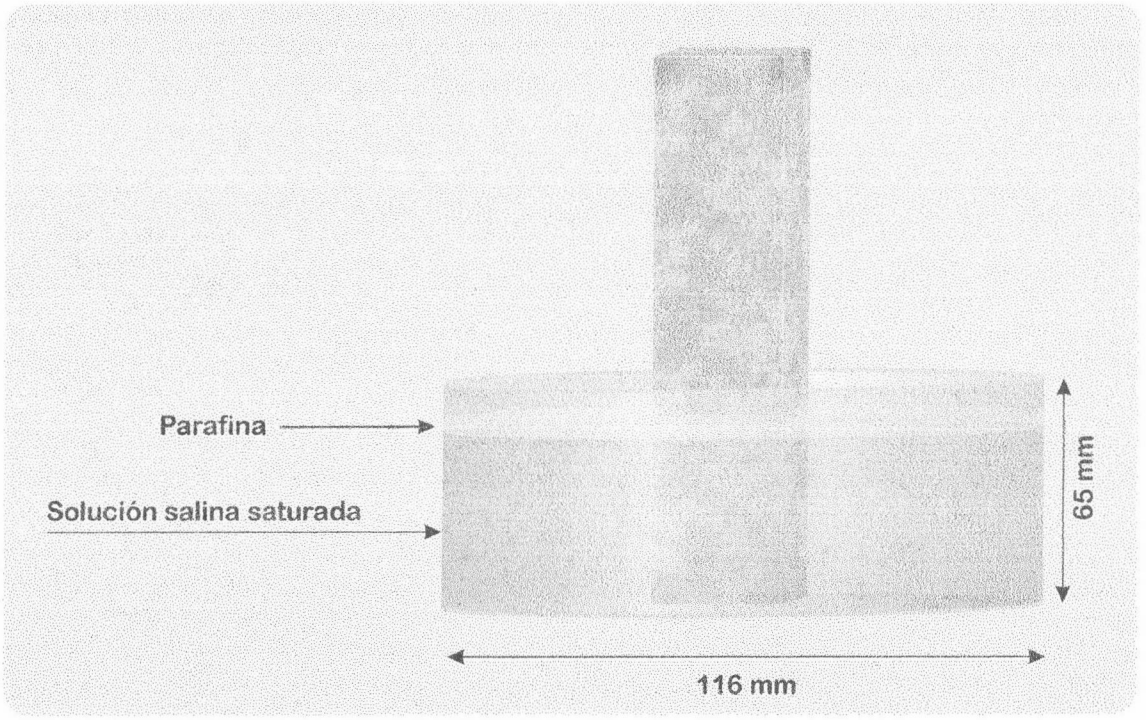


Figura 21. Esquema del ensayo de cristalización de sales por succión capilar.

concentración de la sal en la disolución, de la humedad relativa y de la temperatura tanto del ambiente como de la solución salina. Modificando estas variables se obtienen cambios importantes en la intensidad de los daños producidos en este ensayo.

III.4.5.4. Ensayos de cristalización de sales por succión capilar.

Son aun más dañinos los ensayos por succión capilar, ya que la solución salina penetra en la muestras por capilaridad evaporándose en la superficie superior y provocando una fuerte concentración de sales en esas zonas (Rodríguez Navarro, 1994). Por este motivo y sobre los morteros *"tipos"* de cada grupo (mortero Tipo 1: cal calcítica en polvo y árido silíceo, mortero Tipo 2: cal dolomítica en polvo y árido silíceo y mortero Tipo 3: cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo), se ha efectuado también ensayos de cristalización de sales por succión capilar utilizando las sales más frecuentes en la naturaleza ($CaSO_4$. $2H_2O$ y $MgSO_4$. $7H_2O$) además del Na_2SO_4 $x10H_2O$.

En este caso, las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 4x4x16 cm. El procedimiento de ensayo seguido ha sido el siguiente:

- Secado de las probetas en una estufa (a 110°C) hasta pesada constante.
- Disposición vertical de las probetas sobre cristalizadores de vidrio (115 mm de diámetro y 65 mm de altura) que contienen la disolución salina saturada cubierta con parafina, con la finalidad de que la solución salina no se evapore y forzarla a que ascienda por capilaridad a través de la probeta (Figura 21).
- Pesada de todo el dispositivo (cristalizador + probeta + disolución saturada) a intervalos regulares de tiempo hasta que toda la solución ha ascendido por capilaridad, para determinar la tasa de evaporación de la solución que percola a través de la probeta.

En este ensayo, se han valorado las variaciones de peso en % (ΔP) respecto al tiempo (t) en días. La duración del ensayo se prolonga hasta la total evaporación de la solución saturada hasta pesada constante o hasta la destrucción total de las probetas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.I. ESTUDIO DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA ELABORACIÓN DE LOS MORTEROS

IV.1.1. LAS CALES

Cal calcítica en polvo.

Esta cal que procede de Villanueva de Algaidas (Málaga), presenta una coloración blanca y un aspecto pulverulento fino.

La difracción de rayos X (Lámina IA), ha mostrado una composición puramente calcítica (potlandita al 100%), por lo que según la norma UNE 80-501-93, se clasifica como cal grasa en polvo ya que contiene menos de un 5% de magnesio sobre la muestra calcinada. Con la DRX también se han analizado aspectos relativos al desarrollo de los cristales de portlandita y se ha observado que la reflexión de los planos $(10\bar{1}1)$ es más intensa que la (0001), obteniéndose un valor del parámetro $A_{(0001)}$ igual a 0,3.

La distribución granulométrica (ATP) de tamaños de grano entre 1 y 80 μm (Lámina IB), muestra que los más frecuentes son los comprendidos entre 2 y 5 μm, hecho que ha quedado confirmado mediante su visualización en el TEM y SEM. Las morfologías más frecuentes observadas, una vez la cal ha carbonatado, han sido de plaquetas hexagonales (Lámina IC), formas irregulares (Lámina ID) y cristales prismáticos hexagonales y en forma de estrella (Lámina IE).

Cal calcítica en pasta reciente.

Se trata de la misma cal calcítica anterior, a la que en fábrica se le adicionó agua una vez hidratada hasta obtener una pasta homogénea (37.6 % en peso de contenido en agua). Aunque no se han fabricado morteros con ella, se ha efectuado su estudio para comparar la evolución de sus cristales de portlandita con respecto a la cal en polvo.

En este caso, al efectuarle DRX (Lámina II A), se observa además de portlandita (91 %); la presencia de calcita (9 %), lo que puede indicar una carbonatación parcial de la cal al ponerla en contacto con un exceso de agua y en presencia del CO_2 atmosférico. El parámetro $A_{(0001)}$, aunque muy similar a la cal anterior, en este caso ha sido de 0.4, valor más alto que en la cal en polvo, lo que indica que aunque el tiempo de hidratación ha sido muy corto, esta mínima permanencia en agua ha dado lugar a una evolución en los cristales de portlandita.

El análisis granulométrico ha mostrado una disminución de tamaño de grano, respecto a la cal anterior, siendo el tamaño máximo de 40 μm (Lámina IIB). En este caso, los tamaños más frecuentes se encuentran comprendidos en los rangos de 0-1 y 2- 5 μm. En el SEM y TEM (Lámina IIC, D y E) se han observado las mismas morfologías que en la cal calcitica en polvo, aunque se aprecia claramente una disminución de tamaño de grano (hecho ya confirmado mediante ATP) y un incremento de la longitud de los cristales hacia formas más prismáticas.

Cal calcitica en pasta de un año de hidratación.

Esta cal procedente de Cales Fernández Adarve (Granada), ha sido apagada en calera durante un periodo de tiempo de un año con exceso de agua durante la reacción de hidratación o apagado de la cal. Su aspecto es más pastoso que la cal anterior pues contiene menos agua (un 14.5 % en peso) y a simple vista se observan grumos mal calcinados con un tamaño que supera los 2 mm, y que fueron eliminados mediante un tamiz con luz de malla de 2 mm antes de elaborar los morteros. Se puede clasificar como cal grasa en pasta (UNE 80-501-93), ya que contiene menos del 5 % de magnesio sobre la muestra calcinada.

La fase mineral presente en esta muestra es portlandita (100 %) , y no existen indicios de calcita (Lámina IIIA). Si nos fijamos en el registro de DRX, se aprecia un aumento en la intensidad de la reflexión (0001) de la portlandita, indicativo de un aumento en el valor del parámetro $A_{(0001)}$, que en este caso es 0.8; es decir, es una cal con cristales de portlandita más planares. El ATP (Lámina IIIB) pone de manifiesto la presencia de grumos de cal mal calcinados, su tamaño máximo de grano alcanza las 100 μm. Se han observado las mismas morfologías cristalinas que en los dos tipos de cales anteriores aunque con mayor desarrollo de las formas planares (Lámina IIIC, D y E).

Cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación.

Del conjunto de las cales en pasta empleadas, es la que presenta menor contenido en agua (10.46% en peso). Procede de Mollina (Málaga) y ha sido apagada con un exceso de agua y envejecida durante 14 años en calera. Se clasifica como cal grasa en pasta (UNE 80-501-93).

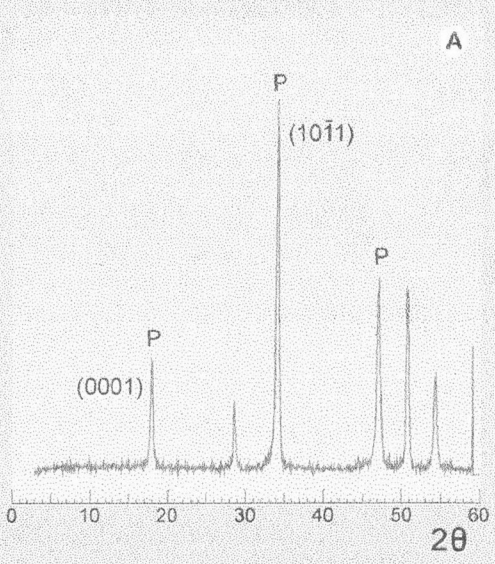
La difracción de rayos X muestra la presencia de calcita (5%) y portlandita (95%) (Lámina IVA) y un aumento considerable en la intensidad de la reflexión (0001) de la portlandita con respecto a los otros tipos de cales ($A_{(0001)} = 4$). Otro dato distintivo de esta cal, es la disminución del tamaño de partícula; en este caso predominan los cristales de tamaño menores de 1 μm y el tamaño máximo no alcanza las 8 μm (Lámina IV B). Las morfologías observadas son similares a las anteriores (Lámina IV C, D y E), aunque también se ha detectado la presencia de partículas esféricas (Lámina IV F) que son de composición calcítica (Grudemo, 1962).

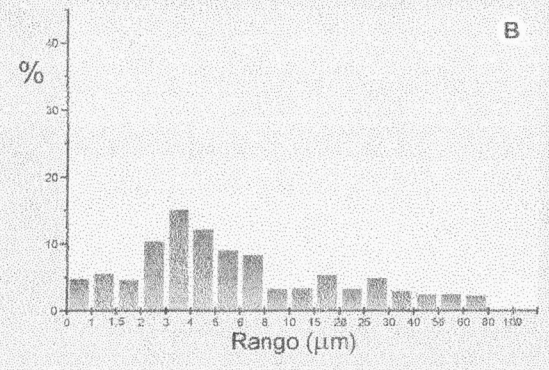
Cal dolomítica en polvo.

Esta cal, ante la dificultad de obtenerla en el entorno de Granada, procede de Sefron (Marruecos). Según la norma UNE 80-501-93, se le denomina cal magra en polvo (contiene más de un 5% de magnesio sobre la muestra calcinada). Se obtuvo como cal apagada en polvo y a simple vista, presenta color grisáceo y al humedecerla se aprecian partículas más oscuras que corresponden a grumos mal calcinados.

Su composición mineralógica (Lámina VA) es más variada, se ha detectado la presencia de periclasa u óxido de magnesio (10 %), lo que indica un mal apagado de la cal, además de portlandita (45 %), brucita o hidróxido de magnesio(25 %) y calcita (20%). El valor de $A_{(0001)}$ obtenido para esta cal es 0.4, valor similar al obtenido para la cal calcítica en polvo.

Su granulometría es similar a la obtenida para la cal calcítica en polvo. El





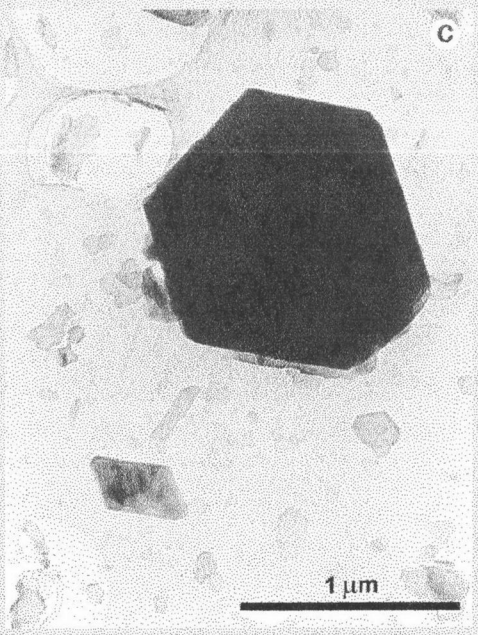


Lámina I

Cal calcítica en polvo

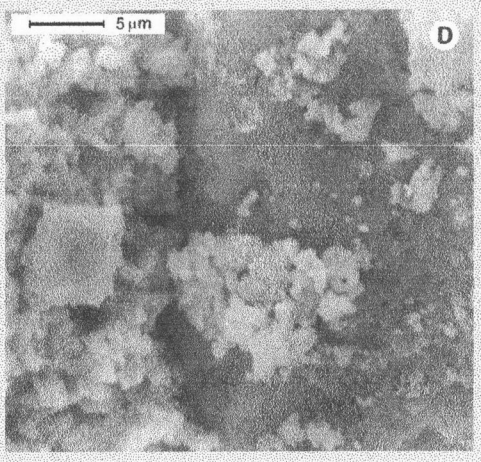
A- Registro de DRX. Se han indicado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita (P).

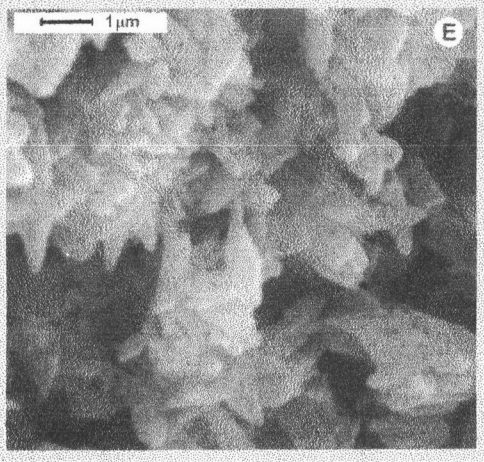
B- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

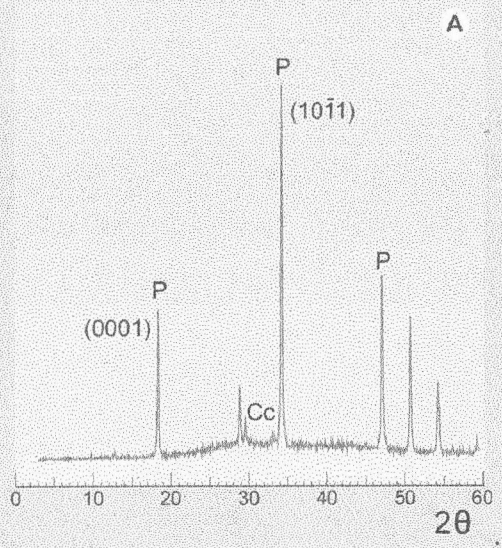
C- Microfotografía del TEM. Se observa la morfología de los cristales de portlandita en plaquetas hexagonales.

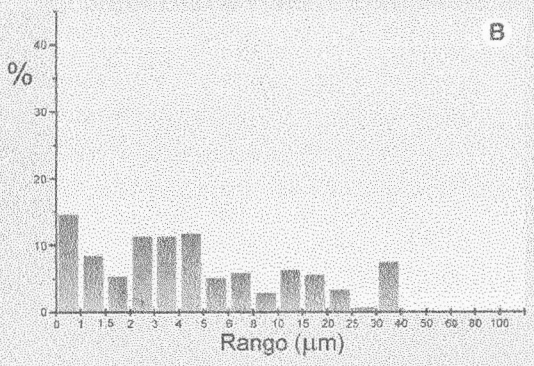
D- Aspecto general de la cal calcítica en polvo vista al SEM. Se aprecia el tamaño de cristal y las morfologías irregulares.

E- Detalle de la misma muestra en la que se observan las formas estrelladas de la portlandita una vez carbonatada (SEM).









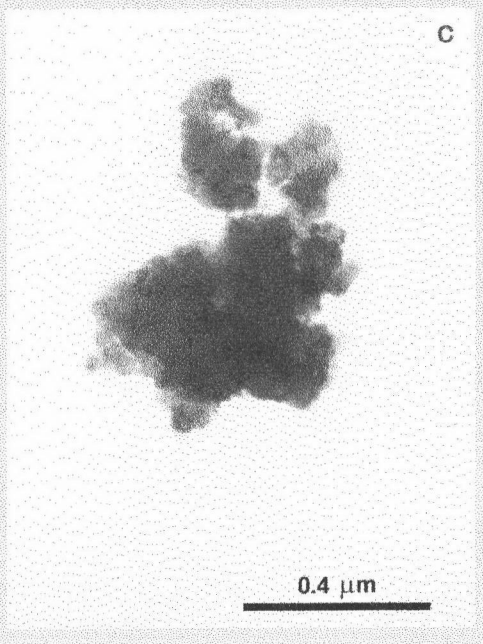


Lámina II

Cal calcítica en pasta reciente

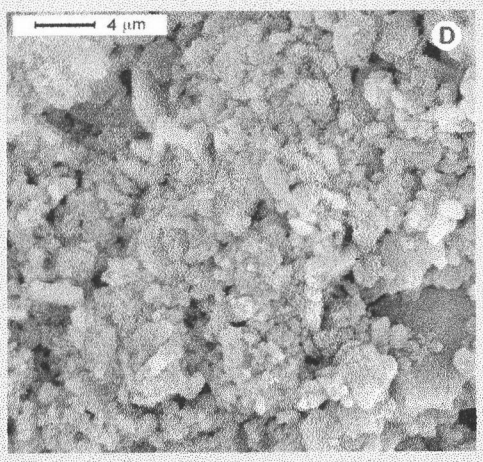
A- Registro de DRX. Se han representado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita. La sigla P corresponde a portlandita y Cc a calcita.

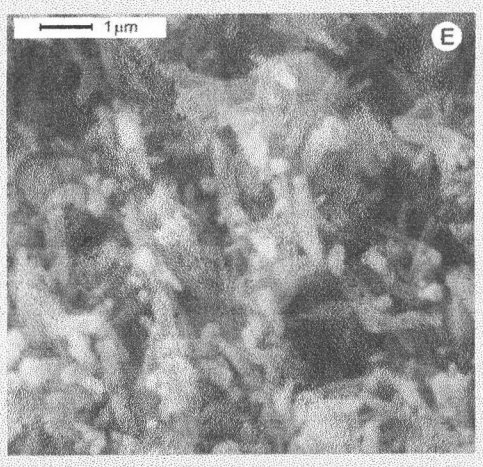
B- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

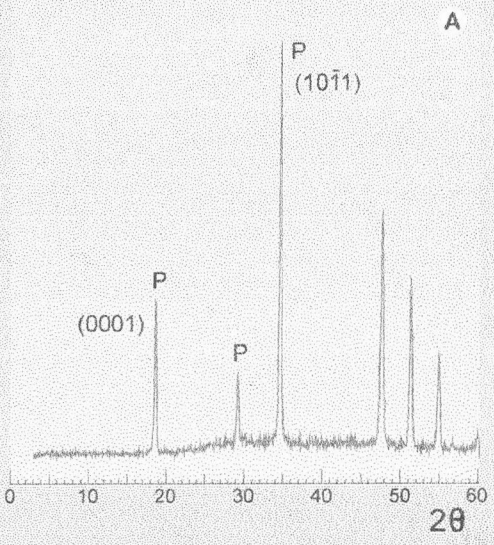
C- Microfotografía del TEM. Se observa un agregado de cristales de portlandita con morfologías irregulares.

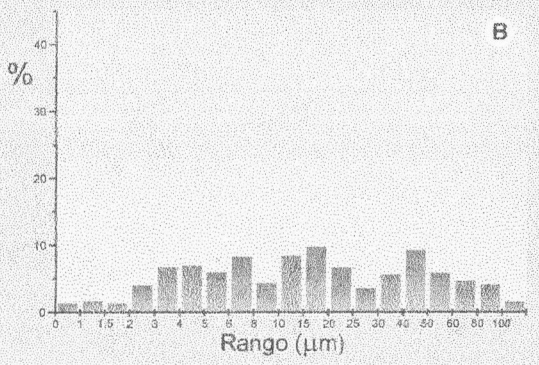
D- Aspecto general de la cal calcítica en pasta vista al SEM.

E- Detalle de la misma muestra en la que se observan los cristales prismáticos alargados de la portlandita una vez carbonatados (SEM).









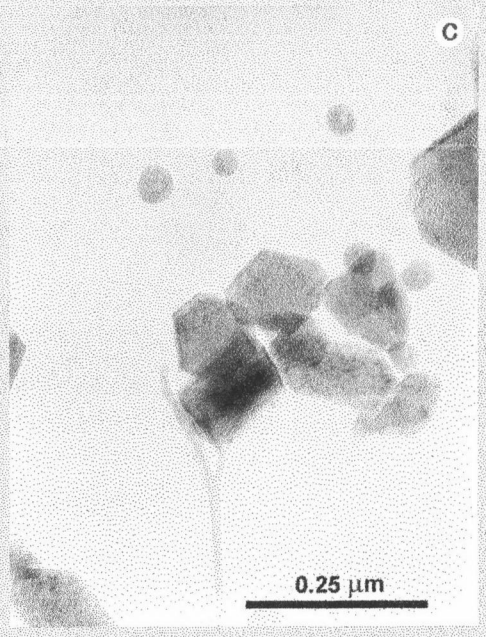


Lámina III

Cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación

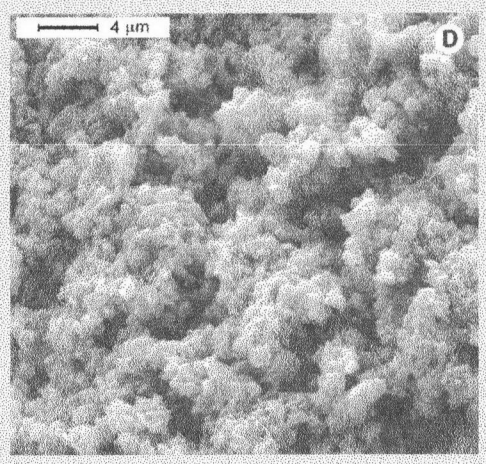
A- Registro de DRX. Se han representado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita (P).

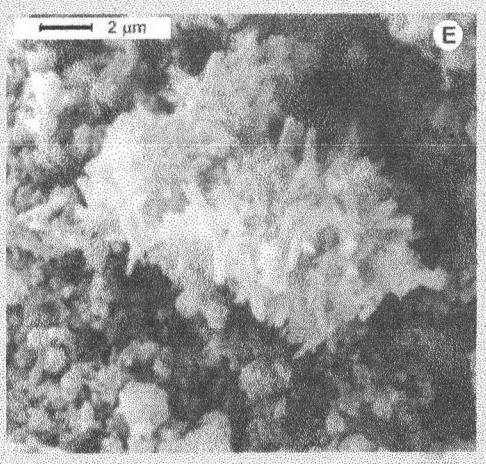
B- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

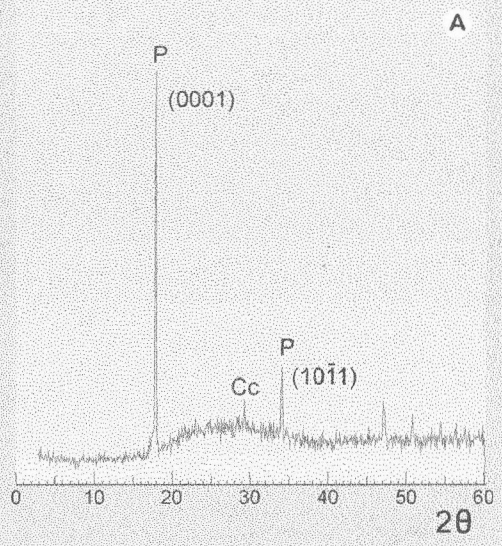
C- Microfotografía del TEM. Se aprecia la morfología de los cristales planares hexagonales.

D- Aspecto general de la cal calcítica en pasta con un año de hidratación (SEM).

E- Detalle de la misma muestra en la que se observan los cristales prismáticos alargados de la portlandita una vez carbonatados (SEM).







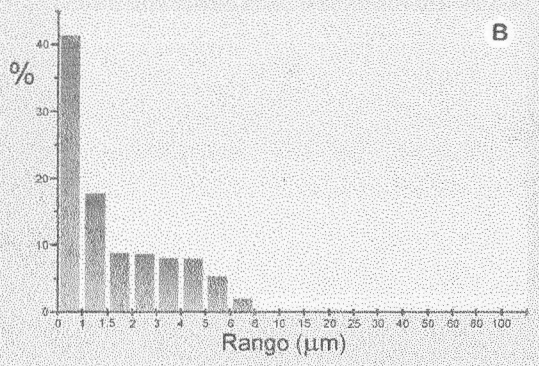


Lámina IV

Cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación

A- Registro de DRX. Se han representado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita. La sigla P corresponde a portlandita y Cc a calcita.

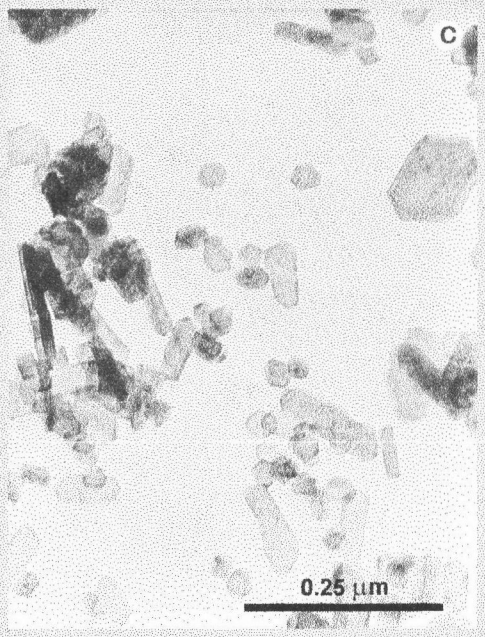
B- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

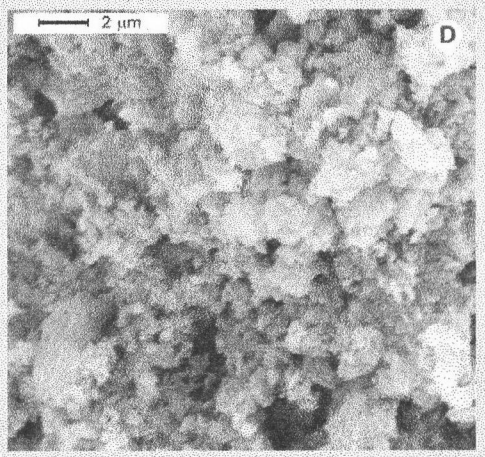
C- Microfotografía del TEM. Se aprecia la morfología de los cristales prismáticos alargados y plaquetas hexagonales.

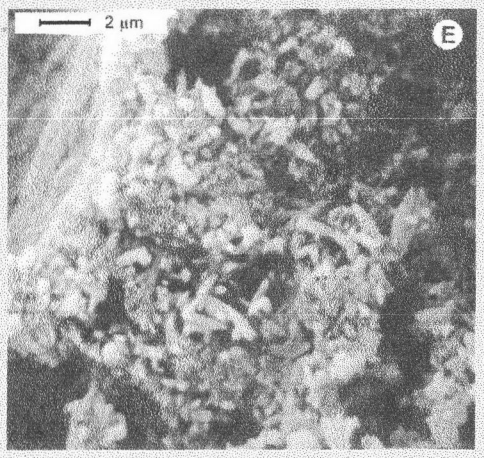
D- Aspecto general de la cal calcítica en pasta con 14 años de hidratación vista al SEM.

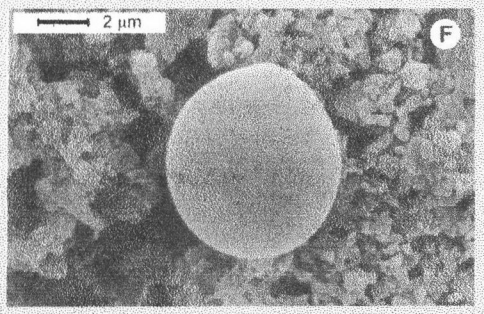
E- Detalle de la misma muestra en la que se observan los cristales prismáticos alargados de la portlandita una vez carbonatados (SEM).

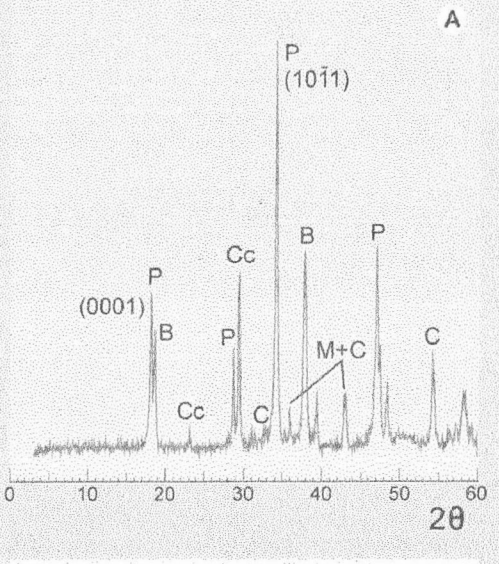
F- Detalle de las partículas esféricas contenidas en esta cal (SEM).











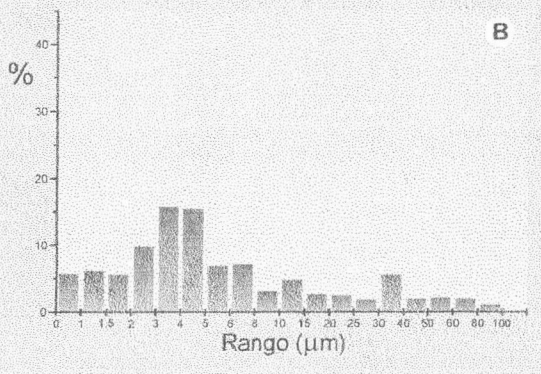


Lámina V

Cal dolomítica en polvo

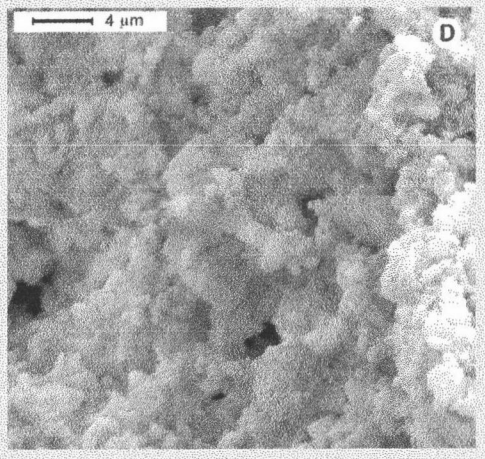
A- Registro de DRX. Se han representado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita. Las siglas corresponden a: P-portlandita, Cc-calcita, B-brucita, C-óxido de calcio y M-óxido de magnesio.

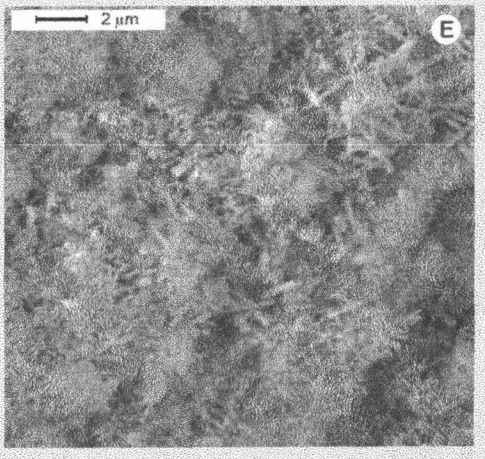
B- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

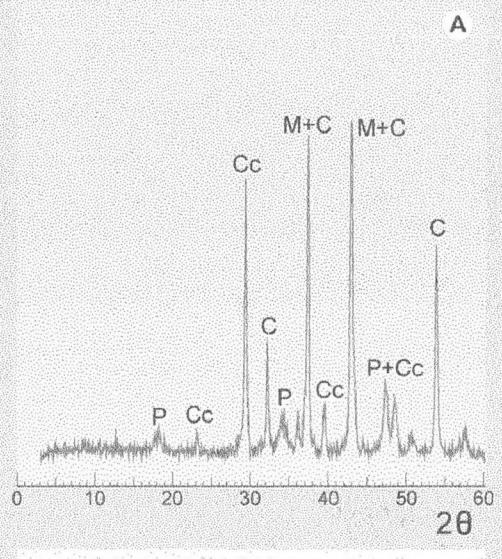
C- Microfotografía del TEM. Se aprecia la morfología de los cristales prismáticos alargados y las formas irregulares.

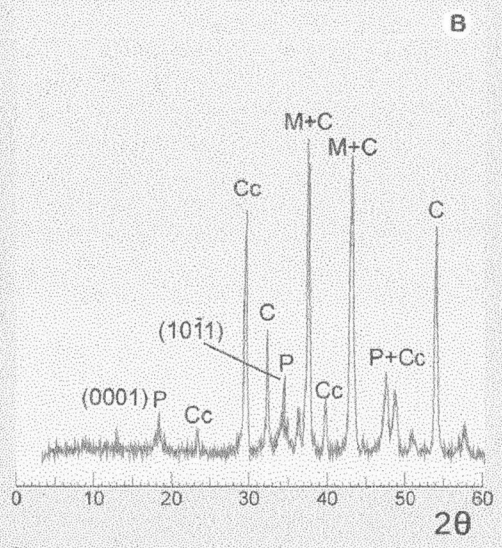
D- Aspecto general de la cal dolomítica en polvo vista al SEM.

E- Detalle de la misma muestra en la que se observan los cristales prismáticos, alargados y fibrosos de la portlandita carbonatada (SEM).









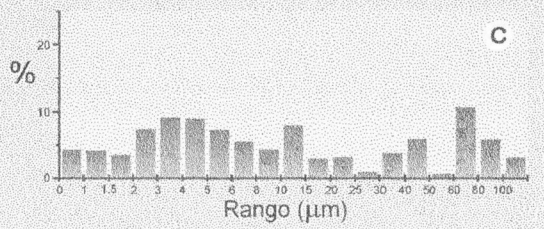


Lámina VI

Cal dolomítica en pasta

A- Registro de DRX de la cal viva en terrones. Las siglas corresponden a: P-portlandita, Cc-calcita y O-óxidos de calcio y magnesio.

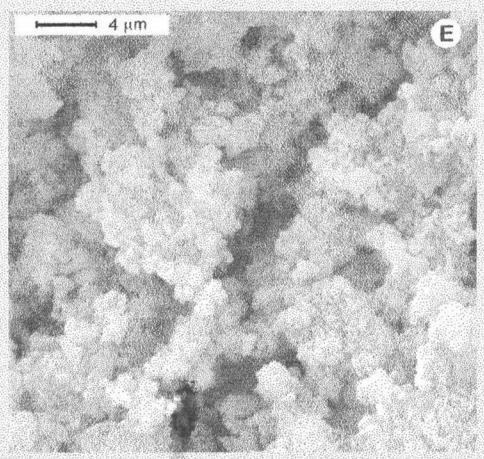
B- Registro de DRX de la cal en pasta. Se han representado las reflexiones (0001) y la (10$\bar{1}$1) de la portlandita. Las siglas corresponden a: P-portlandita, Cc-calcita, C-óxido de calcio y M-óxido de magnesio.

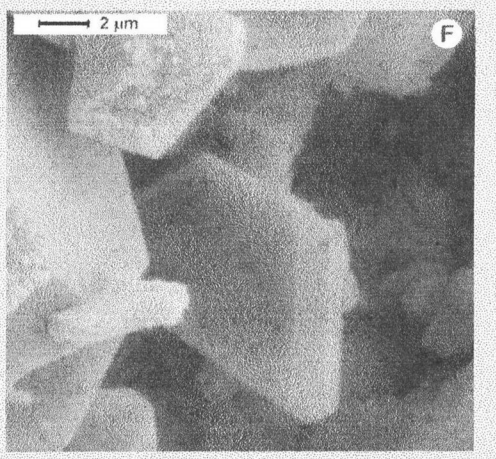
C- Histograma de distribución granulométrica de la cal.

D- Microfotografía del TEM. Se aprecia la morfología de los cristales prismáticos alargados y las formas irregulares.

E- Aspecto general de la cal dolomítica en pasta (SEM).

F- Detalle de la misma muestra en la que se observan los cristales planares prismáticos de portlandita.





tamaño de grano máximo alcanza las 100 µm (Lámina VB) y los rangos más frecuentes están comprendidos entre 3 y 5 µm. Se han observado las mismas morfologías que en las cales anteriores (Lámina V C, D), aunque los cristales tienden a ser fibras tipo "whisker" (Bhandarkar et al., 1989) (Lámina V E).

Cal dolomítica en pasta.

Ante la imposibilidad de obtener cal dolomítica en pasta, se obtuvo cal viva en terrones, suministrada por "Cales Granada S.A." (Granada). Su apagado con un exceso de agua se efectuó en el laboratorio durante 3 meses, obteniéndose finalmente una cal dolomítica en pasta de coloración grisácea y un contenido en agua del 13.4 % en peso. Según la norma UNE 80-501-93 se le puede denominar cal magra en pasta por contener más de un 5 % de óxido de magnesio sobre la muestra calcinada.

Los registro de DRX se han efectuado tanto a la cal viva antes de adicionarle agua para proceder a su apagado (Lámina VIA), como al producto resultante una vez finalizado el periodo de apagado para obtener la cal en pasta (Lámina VIB). Las principales diferencias observadas entre ellas han sido la anchura de los picos de portlandita (mayor en el caso de la cal viva) y las proporciones de óxidos de calcio y magnesio respecto a las demás fases minerales, que son siempre valores superiores en el caso de la cal viva. Los óxidos siguen persistiendo a pesar de la permanencia de la cal en agua, aunque en menor proporción (45 %). Además se ha detectado un contenido muy alto de calcita (40%) y cantidades menores de portlandita (15%). El valor obtenido del parámetro $A_{(0001)}$ es 0.4, lo que indica un bajo grado de evolución de los cristales de portlandita. Los tamaños de grano tienen una distribución irregular y alcanzan las 100 µm (Lámina VI C). Se han observado las mismas morfologías cristalinas que en las cales anteriores, además de cristales de hábito tabular muy bien desarrollado (Lámina VI D, E y F).

De los datos obtenidos mediante DRX, se desprende que las cales calcíticas en general, son de mejor calidad composicional que las cales dolomíticas ya que las cales dolomíticas, ya que las cales dolomíticas contienen al menos, un 20 % de calcita, material inerte a priori (Tabla 23):

- En las cales grasas está prácticamente ausente la calcita. Si está presente, se encuentra en muy pequeña proporción ya que no supera el 10% (cal calcítica en pasta reciente, de un año y de 14 años de hidratación).
- Las cales dolomíticas deberían haber sido rechazadas por detectarse cantidades significativas de óxidos de calcio y magnesio libre que pueden producir a largo plazo grandes desperfectos en los morteros como fisuraciones, abombamientos, etc. (Ramachandra et al., 1964; Ramachandra y Sereda, 1974) y

Tipos de cales	$A_{(0001)}$	Composición mineralógica (%)			
		P	B	Cc	O
Cal calcítica en polvo	0.3	100	-	-	-
Cal calcítica en pasta	0.4	90	-	10	-
Cal calcítica en pasta (1 año de hidratación)	0.8	100	-	-	-
Cal calcítica en pasta (14 años de hidratación)	4	95	-	5	-
Cal dolomítica en polvo	0.4	45	25	20	10
Cal dolomítica en pasta	0.4	15	-	40	45

Tabla 23. Valores de $A_{(0001)}$ y composición mineralógica determinada por DRX de las distintas cales (P-Portlandita, B-Brucita, Cc-Calcita y O-óxido de calcio + óxido magnesio).

además, contienen cantidades significativas de calcita, lo que indica una mala calcinación y un mal apagado de la cal. Se ha optado por su utilización a pesar de ello, debido a su poca disponibilidad en el mercado.

- El parámetro $A_{(0001)}$ establecido mediante DRX, ha mostrado en las cales calcíticas una evolución de los cristales de portlandita con el tiempo de hidratación, ya que dicho valor aumenta considerablemente desde la cal calcítica en polvo ($A_{(0001)}$=0.3) a la cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación ($A_{(0001)}$=4). Estas observaciones confirman que los cristales de portlandita modifican su morfología y tamaño tras su permanencia en agua durante el periodo de envejecimiento (Adams, 1927; Rodríguez Navarro et al., 1998). Este fenómeno no se ha observado en las cales dolomíticas, quizás debido a que las cales dolomíticas tienen una hidratación más lenta que las cales calcíticas (Calvo,1996); posiblemente se hubiera conseguido un mayor grado de evolución en las morfologías cristalinas (identificadas mediante el SEM), prolongando el tiempo de hidratación, siendo los 3 meses que recomienda Carrington y Swallow (1995) y otros autores un tiempo de hidratación insuficiente al menos para la cal magra utilizada en esta memoria.

Los resultados más significativos obtenidos del análisis granulométrico (Tabla 24) son:

- Los mayores tamaños de cristal corresponden a cales que han sido mal apagadas y/o calcinadas, o bien son las apagadas estequiométricamente en procesos industriales (cal en polvo). Sin embargo, como se observa en la Tabla 24, a la cal calcítica en pasta de un año de hidratación le corresponde un valor de tamaño máximo de grano de 100 μm (ver Lámina III B), que puede ser atribuido a aglomeraciones de partículas o bien a la existencia de grumos mal calcinados.
- La cal que tiene un parámetro $A_{(0001)}$ mayor, es la que tiene mayor porcentaje de partículas entre 0-1 μm (cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación), es decir, esta cal es la que presenta menor tamaño de grano y cristales de hábito cristalino más planar (por tanto, teóricamente más reactiva frente a procesos de carbontación).

Los análisis mediante SEM y TEM, han confirmado los datos de ATP en lo que se refiere a tamaños de granos más frecuentes. Además mediante estas técnicas se han observado prácticamente las mismas morfologías cristalinas en todas la cales, estas han sido cuatro: a) cristales prismáticos, b) cristales tabulares, como las formas más comunes (Yilmaz y

Tipos de cales	Tamaño máximo (μm)	Intervalos más frecuentes (μm)
Cal calcítica en polvo	80	2-5
Cal calcítica en pasta	40	0-1 y 2-5
Cal calcítica en pasta (1 año de hidratación)	100	Variable
Cal calcítica en pasta (14 años de hidratación)	8	0-1
Cal dolomítica en polvo	100	3-5
Cal dolomítica en pasta	100	Variable

Tabla 24. Valores de tamaño máximo de cristal e intervalos más frecuentes en μm obtenidos mediante ATP.

Glasser, 1991), c) cristales fibrosos, tipo "whisker", sobre todo en las cales dolomíticas (Bhandarkar et al., 1989 a y b) y d) partículas esféricas de escala nanométrica (Grudemo, 1962), esta última morfología sólo está presente en la cal de 14 años de hidratación. La formación de estas partículas esféricas puede deberse a una rápida evaporación del agua contenida en la cal durante la preparación de las muestras (Bailey y Chescoe, 1979) y posterior carbonatación del $Ca(OH)_2$, formando agregados microcristalinos (Grudemo, 1962). Ello está relacionado directamente con el contenido en agua, ya que esta cal en pasta, presenta el menor contenido (calculado llevando a sequedad tres muestras de cal en pasta), ya que a medida que disminuye el tamaño de partícula, el empaquetamiento de los cristales es mayor, con menor volumen de poros, por lo tanto, con menos agua.

IV.1.2. LOS ÁRIDOS.

Árido silíceo.

Se trata de una arena normalizada, UNE 80-101-88/ CEN EN 196-1, procedente del Instituto Eduardo Torroja. Mineralógicamente, solo contiene cuarzo (Figura 22 A); posee granulometría y porcentajes de cada fracción granulométrica controlados (ver Tabla16).

La textura y estructura observada mediante MO y SEM, muestran un árido con morfología y aristas bastante redondeadas, aunque excepcionalmente algunas formas son angulosas; tiene una gran variedad de tamaño de grano (Figura 22B y 22C).

Árido carbonatado.

Como se ha indicado anteriormente, se han utilizado dos tipos de árido carbonatado: calcítico y dolomítico. Ambos proceden del proceso de machaqueo de rocas de canteras de materiales carbonatados Alpujárrides y Subbéticos de la zona de Granada (Tabla 25); los dos presentaban un tamaño muy superior al recomendado en la norma UNE 80-101-88/CEN EN

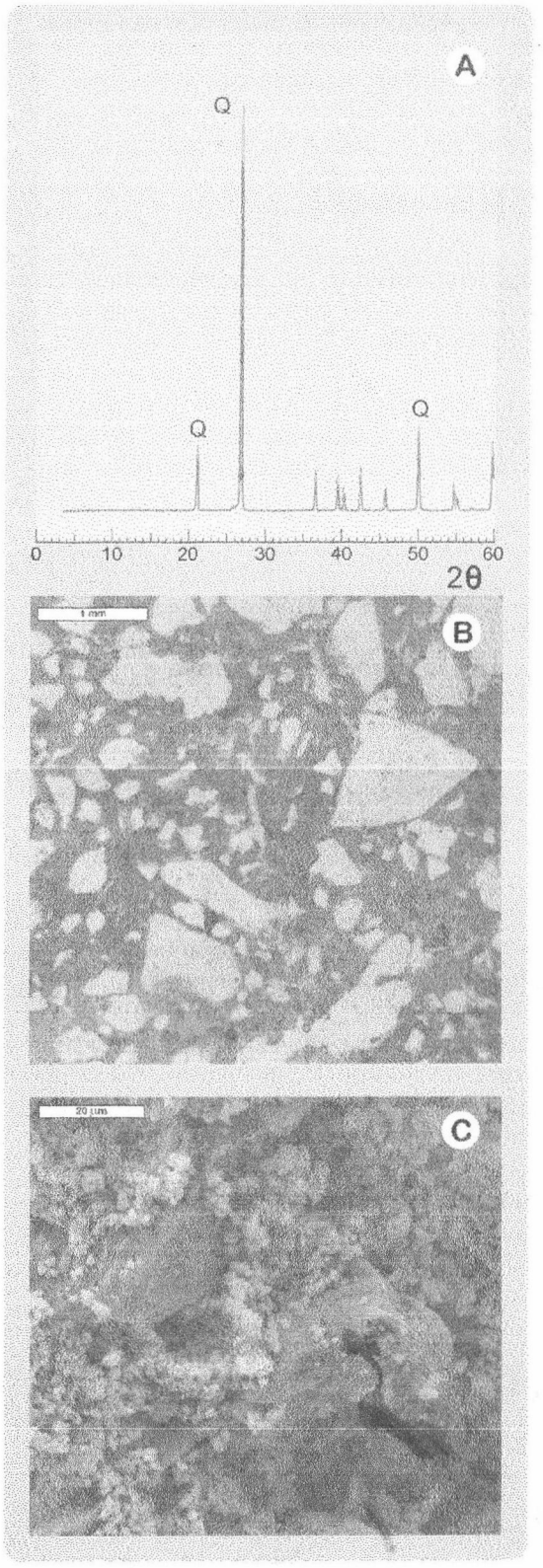


Figura 22. Caracterización del árido silíceo. A- difracción de rayos X (Q-cuarzo), B- microfotografía obtenida en microscopia óptica (nicoles paralelos) y C-microfotografía de microscopia electrónica de barrido.

196-1, por lo tanto hubo que triturarlos en una trituradora de mandíbulas y tamizarlos de acuerdo con las proporciones granulométricas obtenidas para el árido silíceo normalizado (ver Tabla 16).

- **Árido calcítico.**

  Se trata de un árido natural calcítico procedente de machaqueo de "Las Canteras" en el sector de Sierra Elvira (Granada).

  Presenta exclusivamente calcita (DRX) (Figura 23A). Con el SEM y MO se han visualizado cristales de morfología más definida (romboedros) y aristas perfectamente desarrolladas (Figura 23B y 23C).

- **Árido dolomítico.**

  Es un árido natural dolomítico procedente de machaqueo de las canteras del sector Padul-Durcal (Granada).

  En este caso, la composición es puramente dolomítica (Figura 24A) y las morfologías visualizadas en MO y SEM son romboedros y con aristas rectas (Figura 24B y 24C).

Todos los áridos empleados en la elaboración de los morteros, a priori parecen aptos para dicha finalidad, ya que se ha eliminado el contenido en finos (fracción menor de 0.075 mm) y la gradación por tamaños de grano favorece el empaquetamiento en los morteros. En cuanto a la morfología de los cristales, parecen más idóneos los áridos carbonatados debido a sus formas angulosas y aristas bien desarrolladas, lo que favorece la adherencia entre las pasta de cal y el árido. En contraposición, el árido silíceo tiene una morfología más redondeada, lo que puede influir en la docilidad y adherencia de los morteros (mejor trabajabilidad).

Tanto el árido silíceo (UNE 80-101-88/ CEN EN 196-1) como los carbonatados (Valverde, 1996), cumplen según los fabricantes, con las normas establecidas en la Instrucción EH-91 (*Instrucción para el proyecto y la ejecución en obras de hormigón en masa o armado*), con la salvedad del contenido en finos, lo que en el caso de los carbontados es fácilmente subsanable mediante el tamizado.

IV.1.3. EL METACAOLIN.

Se ha efectuado la caracterización del caolín y del producto obtenido al calcinarlo durante dos horas a 700 y a 900 °C (metacaolin) en un horno Herotec CR-35. Se observó que los productos resultantes obtenidos con ambas temperaturas eran idénticos, por lo tanto, en la elaboración de los morteros se empleó el metacaolin obtenido a mayor temperatura (900 °C). Este producto fue suministrado por "Casa Ceramista Juan" (Castellón).

La DRX (Lámina VIIA), ha puesto de manifiesto que la muestra inicial de caolín está compuesta mayoritariamente de caolinita (80%) y cantidades menores de cuarzo(15%) y micas (5%). Al calcinarlo, se obtiene un material semiamorfo de sílice y alúmina (Lámina VIIB).

	Árido calcítico	Árido dolomítico
Situación geográfica (latitud y longitud)	37° 14´ N-3° 40´0	37° 2´ N-3° 37 ´0
Termino municipal	Atarfe	Padul
Formación	Subbético	Alpujarride
Edad	Jurásico	Triásico
Tipo de material	Calizas con silex	Dolomías
Estructura	En capas	Masiva y en capas

Tabla 25. Características geológicas de los áridos carbonatados.

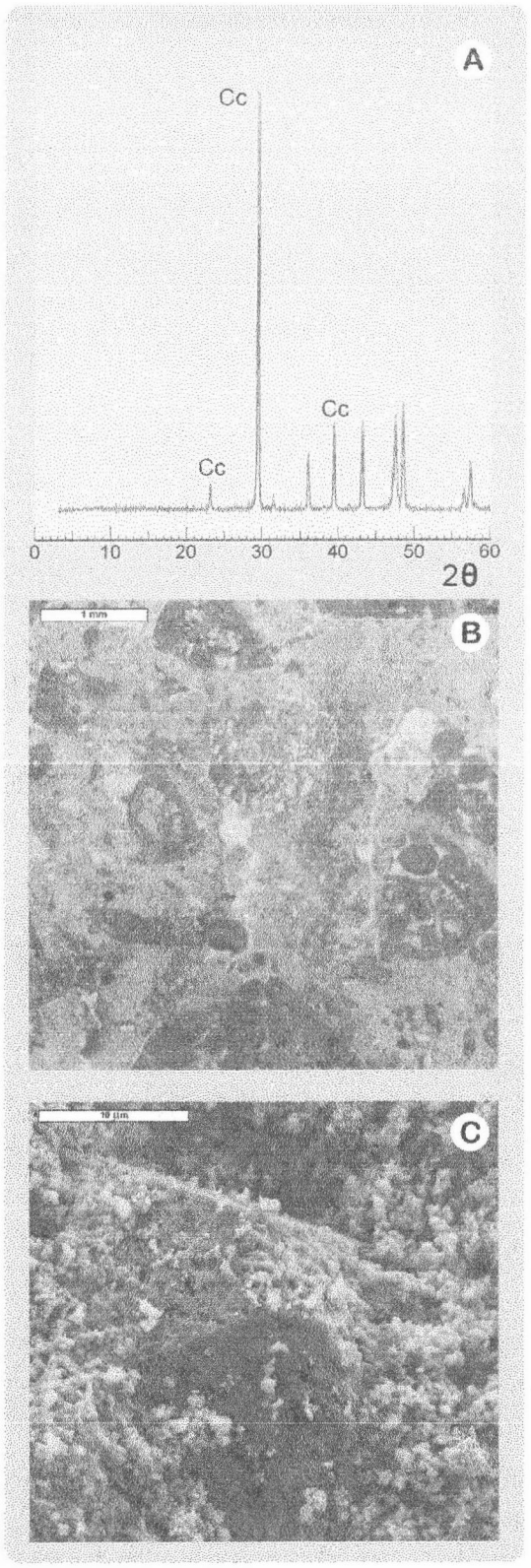


Figura 23. Caracterización del árido calcítico. A-difracción de rayos X (Cc-calcita), B-microfotografía de microscopia óptica (nicoles paralelos) y C-microfotografía de microscopia electrónica de barrido.

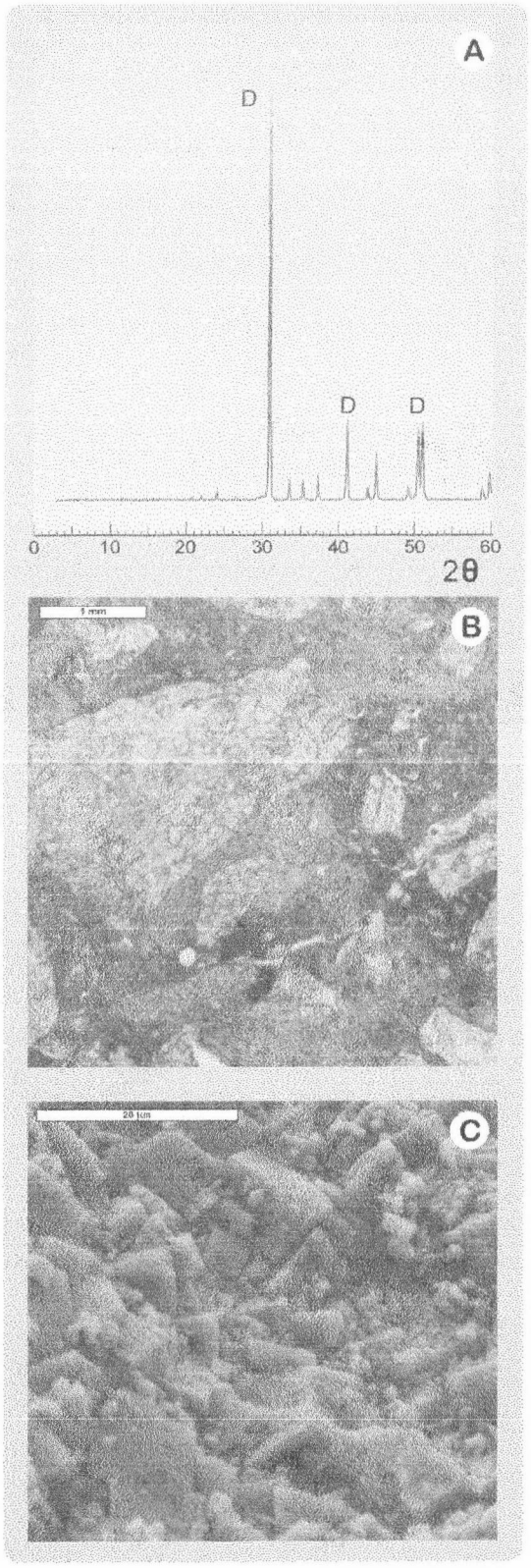


Figura 24. Caracterización del árido dolomítico. A-difracción de rayos X (D-dolomita), B- microfotografía de microscopia óptica (nicoles paralelos) y C-microfotografía de microscopia electrónica de barrido.

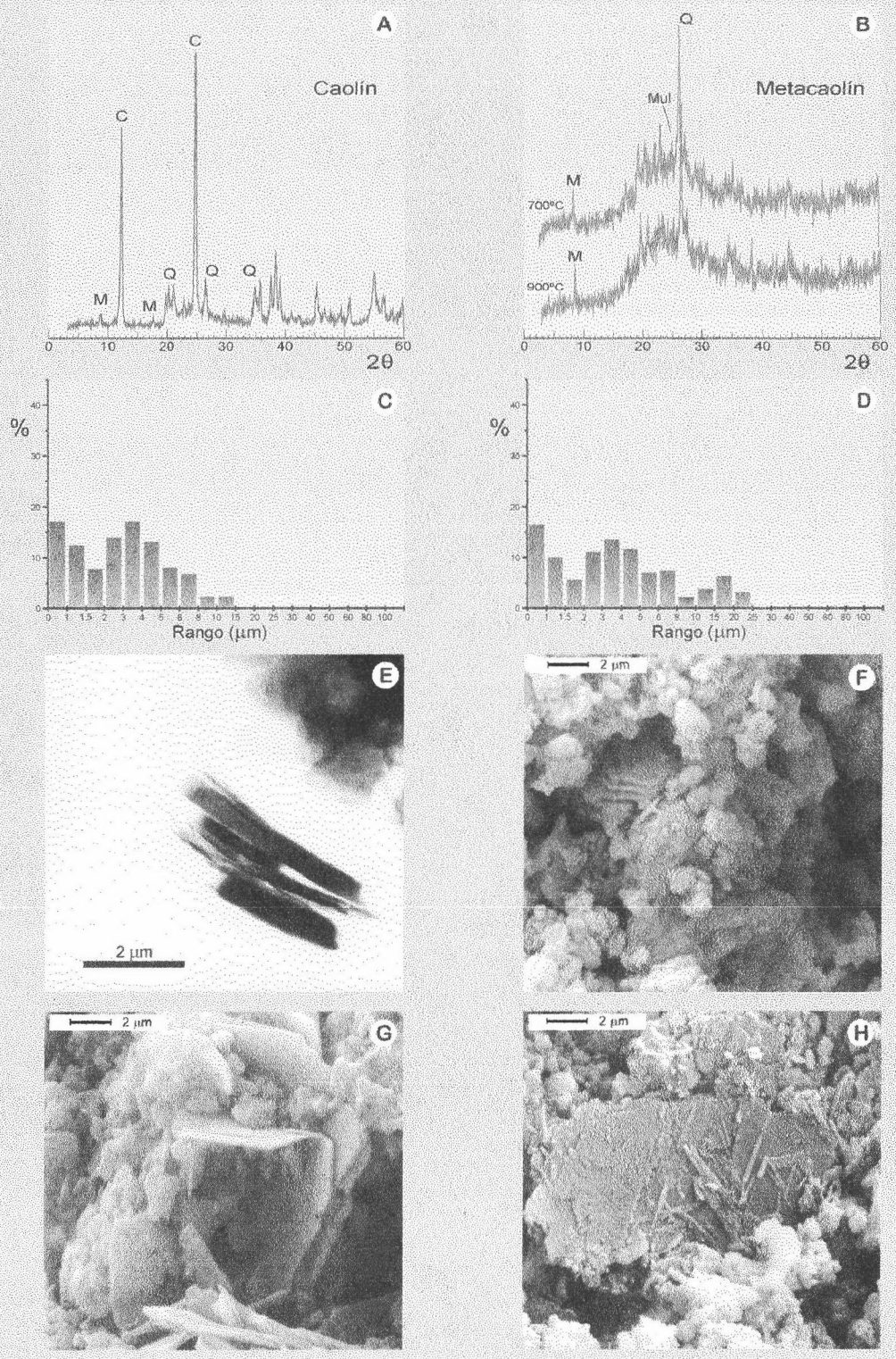


Lámina VII

Caolin y metacaolín

A- Registro de DRX del caolín. Las siglas corresponden a: C-caolinita, Q-cuarzo, M-micas y Mul-mullita. **B**- Registros de DRX del metacaolín activado a 700 y 900 °C. **C**- Histograma de distribución granulométrica del caolín. **D**- Histograma de distribución granulométrica del metacaolín a 900 °C. **E**- Microfotografía del TEM. Se observan los cristales de la caolinita. **F**- Cristales de hábito hexagonal de la caolinita vistos al SEM. **G**- Cristales hexagonales deformados del metacaolín a 900 °C vistos al SEM. **H**- Detalle de cristales de metacaolín de morfología irregular, con agujas de mullita en la superficie, vistos al SEM.

El análisis granulométrico ha mostrado que el tamaño de partícula prácticamente no varía al activar térmicamente el caolín. En ningún caso supera las 50 µm y los tamaños más frecuentes, están comprendidos entre los rangos de 0-1 y 3-4 µm (Lámina VIIC y D).

Con el SEM y el TEM (Lámina VII) se ha observado una morfología de la caolinita en plaquetas hexagonales. Al activarlo térmicamente, se conservan las plaquetas hexagonales, aunque aparecen nuevas morfologías irregulares y fibrosas (Lámina VIIH). Hay que destacar que tras la calcinación las plaquetas hexagonales adquieren gran plasticidad y se deforman (Lámina VIIF y G) frente a pequeñas presiones. Las formas irregulares se han caracterizado por presentar agujas de fases minerales de alta temperatura (de 1600 °C) en su superficie (Lámina VIIH) y que según González López(2000), pueden corresponder a mullita y espinela en lo que antes del calentamiento era caolinita. En esta misma microfotografía se observa como las fibras de mullita siguen una orientación a 120 °, claramente definida por las direcciones [010] o equivalentes ⟨301⟩ de la caolinita. Según estas direcciones cristalográficas, que se corresponden con las cadenas PBC (octaedros) de la capa octaédrica, se produce la formación de esta fase, bien topotácticamente o, más probablemente por un proceso de sintaxia, lo que explicaría la presencia del aluminosilicato a temperaturas tan bajas (900 °C), ya que la mullita cristaliza homogéneamente a temperaturas superiores (1600 °C).

Las propiedades de la caolinita (alta plasticidad, elevada facilidad para dispersarse y alta reactividad), la hacen apta en principio, para ser usada como aditivo puzolánico en la composición de los morteros; este efecto se ve potenciado cuando la activamos térmicamente obteniéndose un producto semiamorfo de sílice y alúmina que reacciona fácilmente con la cal.

IV.2 ESTUDIO DE LA CALIDAD TÉCNICA DE LOS MORTEROS

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 9 ENE. 2002
COMISION DE DOCTORADO

IV.2.1. CARACTERÍSTICAS COMPOSICONALES Y TEXTURALES DE LOS MORTEROS.

- **Morteros del Grupo I: Morteros de cales calcíticas y áridos de diferente naturaleza y morteros elaborados con metacaolin.**

En los morteros de este grupo (los fabricados con cales calcíticas tanto en polvo como en pasta y áridos de diferente naturaleza y morteros elaborados con metacaolin), la diferencia mas significativa apreciable a simple vista viene condicionada por el empleo de los distintos áridos que dan al mortero diferente coloración y percepción al tacto, ya que los morteros elaborados con cales en polvo (y con metacaolín) ofrecen un tacto más pulverulento en lo que se refiere a la cohesión entre la matriz y el árido, mientras que las cales en pasta ofrecen un aspecto más compacto. Estos morteros comenzaron a adquirir cierta consistencia desde los primeros días de la elaboración, por lo que su desmoldado se llevó a cabo sin ninguna dificultad. Al efectuarles cortes para los ensayos previamente programadas, se observó una matriz bien trabada con el árido.

La composición mineralógica de estos morteros es muy homogénea, en todos ellos la fase mineral mayoritaria es el árido correspondiente (Figura 25), mientras que la portlandita y la calcita aparecen como fases minoritarias y en proporciones variables según la fecha de los ensayos. En los morteros elaborados con metacaolín, no se ha observado ninguna reflexión a 20° (2θ), reflexión (hk0) característica de los minerales de la arcilla.

Con el microscopio óptico (Figura 26), se han observado algunas diferencias claras entre los distintos tipos de morteros:

- A igualdad de árido, solo se han observado grietas de retracción en los fabricados con cal en pasta.
- Los morteros elaborados con cales en polvo se caracterizan por tener mayores zonas de despegue entre la matriz y el árido, independientemente del árido empleado.
- En lo morteros elaborados con metacaolín se han identificado partículas de escasa cristalinidad de aspecto

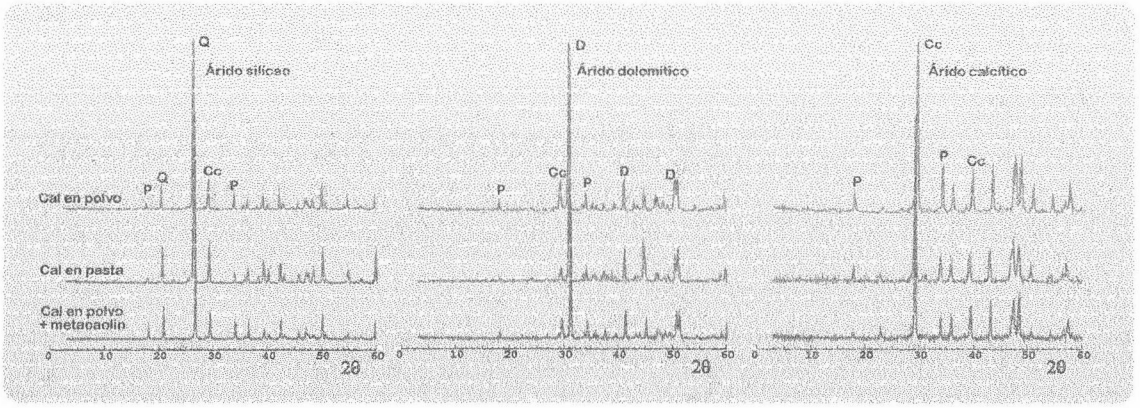


Figura 25. Difractogramas correspondientes a los distintos tipos de morteros del Grupo 1 (cales en polvo, cales en pasta y cales en polvo con metacaolín y los diferentes áridos) al año de la elaboración de las probetas. Las siglas corresponden a Q-cuarzo, P-portlandita, Cc-calcita y D-dolomita.

arcilloso, ausentes en el resto de morteros.

Mediante microscopia electrónica de barrido, se ha observado que:

- Los cristales de calcita (producto de la transformación de la portlandita en la evolución de la carbonatación) son de menor tamaño cuando la cal empleada en la fabricación del mortero es en pasta.

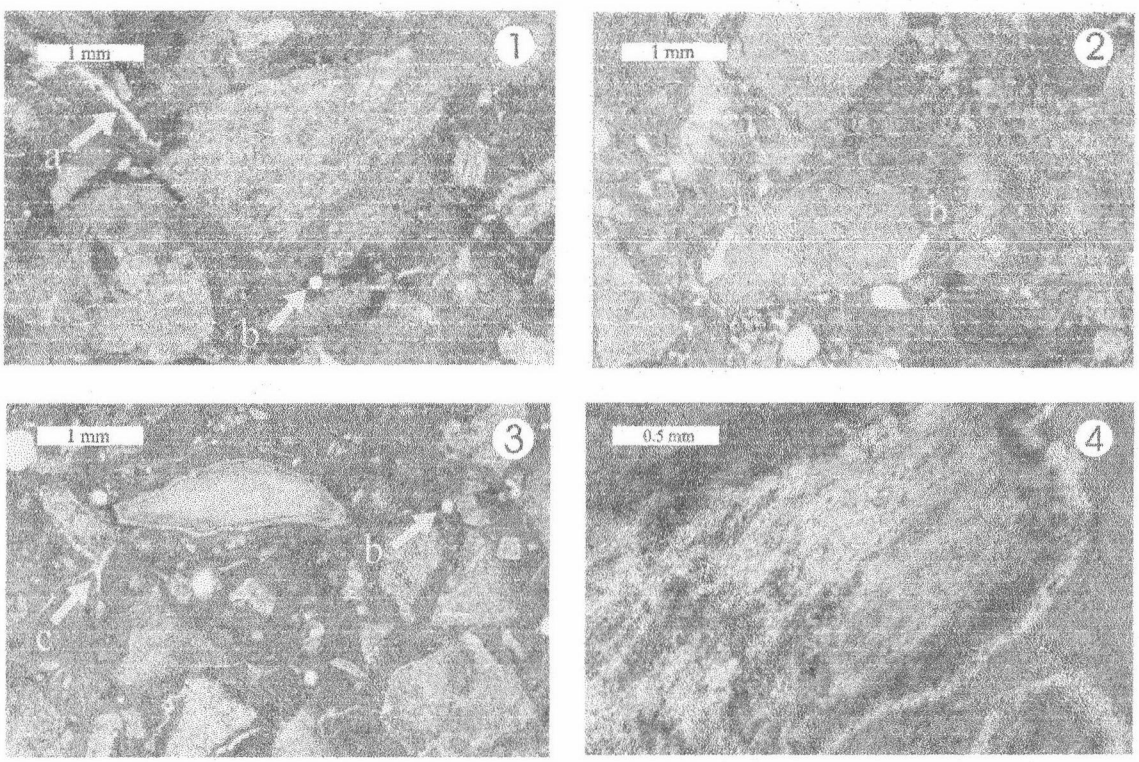


Figura 26. Aspecto que presentan los morteros del Grupo 1 elaborados con árido dolomítico, transcurrido un año desde la elaboración de las probetas, vistos al microscopio óptico con nicoles paralelos. En ellos se observan las grietas de retracción (a), porosidad subredondeada (b) y zonas de despegue entre la matriz y el árido (c). 1- mortero de cal calcítica en polvo, 2- mortero de cal calcítica en pasta, 3- mortero de cal en polvo y metacaolín. 4- detalle de la partícula de escasa cristalinidad del mortero anterior que con nicoles cruzados se ve en extinción amorfa.

- La adherencia entre matriz y árido, es menor cuando el árido empleado es de naturaleza silícea, y ello quizás es debido al redondeamiento de las aristas de este árido y a que su adherencia a una fase no silicatada es estructuralmente (cristalograficamente) más difícil. Por el contrario, en áridos de naturaleza carbonatada, donde sus aristas son más vivas y los granos más angulosos, la adherencia entre la matriz y el árido se ve favorecida (Soriano et al., 1984); además de tener estructura idéntica a la matriz, que es carbonato cálcico, fruto del proceso de carbonatación de la portlandita.
- Con esta técnica también se han puesto de manifiesto las zonas de despegue entre matriz y árido, así como grietas de retracción y fisuras sobre todo en el caso de morteros elaborados con cales en pasta.
- En todos los morteros elaborados con metacaolín, aparecen cristales de hábito fibroso (Figura 27) y constituido por silicio, aluminio y calcio (puesto de manifiesto mediantes SEM-EDX) que no aparecen en el resto de morteros del grupo. Estos cristales de hábito fibroso, generalmente aparecen en espacios vacíos, ya sean poros o grietas de retracción, como respuesta a una reacción entre la portlandita de la matriz y el material semiamorfo (compuesto por silicio y aluminio activo) procedente del metacaolín. Este hecho debe afectar a la porosidad del mortero, bien sea reduciendo la porosidad total o bien el tamaño de poros como se verá más adelante.

- **Morteros del Grupo II: Morteros elaborados con cales dolomíticas (en polvo y en pasta) y árido inerte con la cal (árido silíceo).**

Las características que presentan los dos tipos distintos de morteros elaborados con cales dolomíticas son bastante diferentes a las observadas en los morteros de cales calcíticas (Grupo I), sobre todo en lo que se refiere a su composición mineralógica (Figura 28). El componente mayoritario es el cuarzo (árido empleado en la elaboración de estos morteros) y cantidades menores (aunque en proporciones variables según la fecha del ensayo) de calcita, portlandita y brucita; esta última fase mineral sólo está presente en este grupo de morteros.

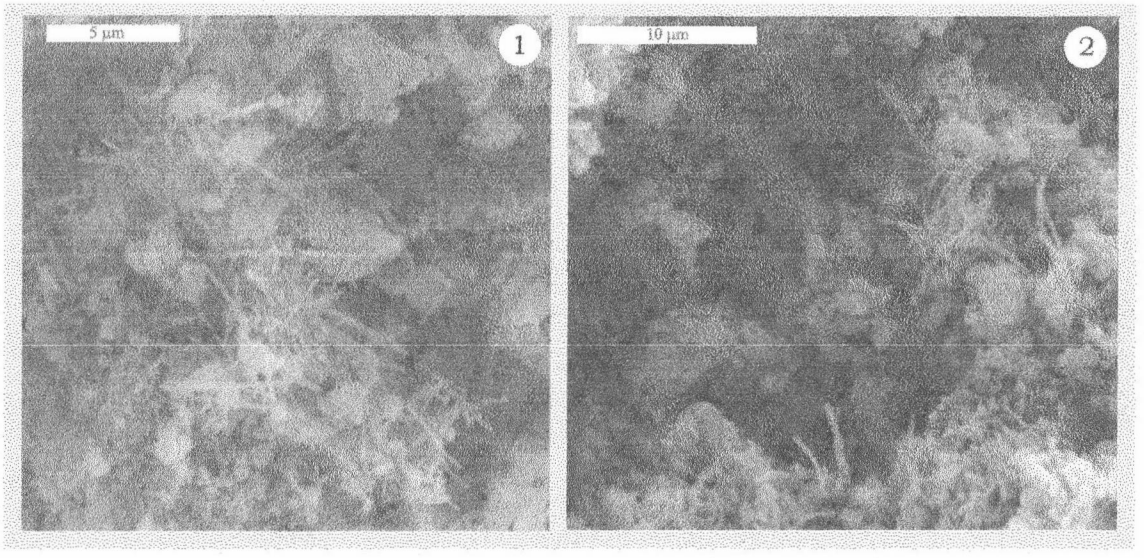


Figura 27. Microfotografías del SEM de los morteros elaborados con metacaolín a los 2 años de la elaboración de las probetas. 1-mortero con árido silíceo, 2-mortero con árido dolomítico. En ambos casos se observa la acción cementante entre partículas de los productos de la reacción entre la cal y el metacaolin (silicatos de aluminio y calcio).

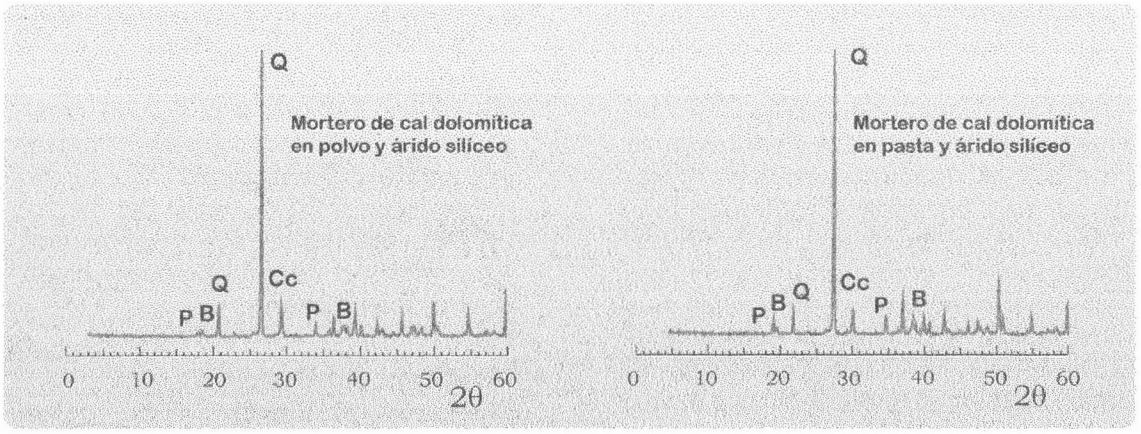


Figura 28. Registros de difracción de rayos X de morteros de cales dolomíticas al año de la elaboración de las probetas. (Q-cuarzo, P-portlandita, Cc-calcita y B-brucita).

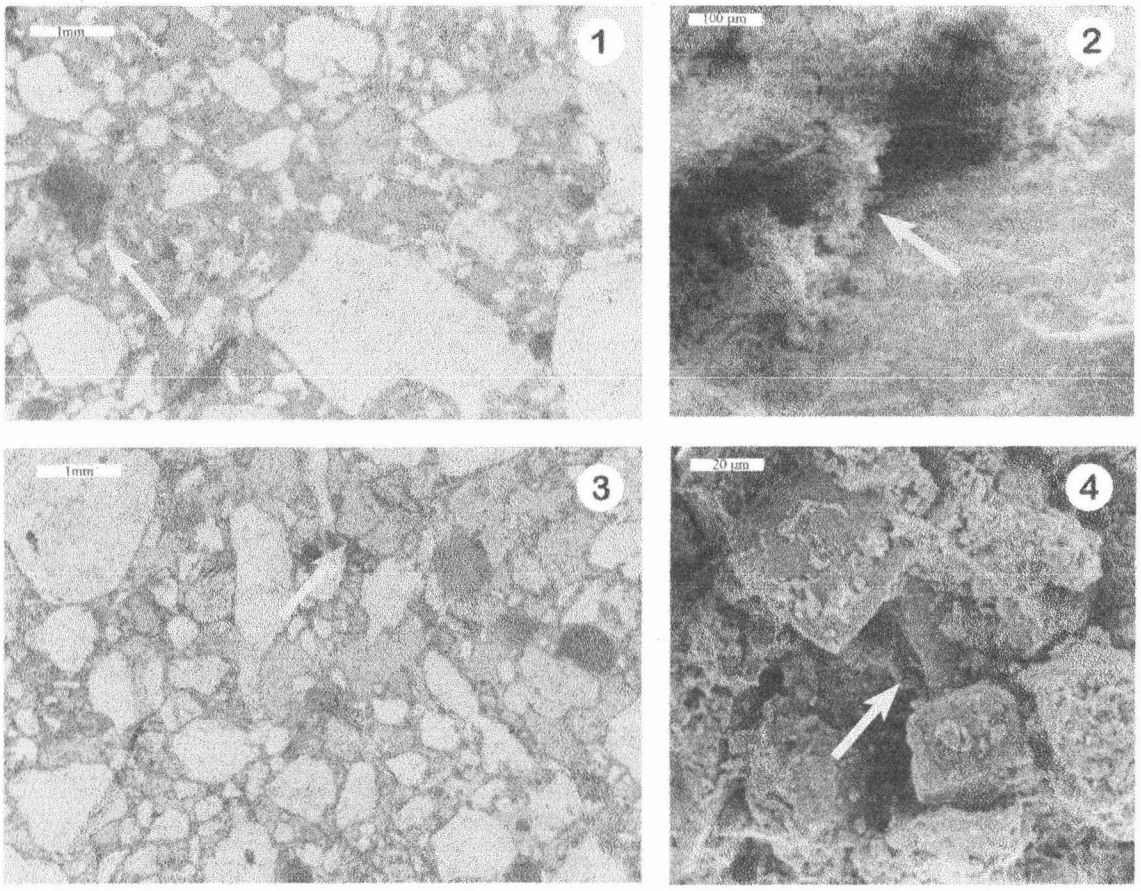


Figura 29. Microfotografías de los morteros elaborados con cales dolomíticas al año de la elaboración de las probetas, vistos al microscopio óptico con nicoles cruzados (1-cal en polvo y 3-cal en pasta). Se observan las partículas de cenizas (en extinción) procedentes de la calcinación. Las microfotografías del microscopio electrónico de barrido a los dos años de la elaboración, muestran las zonas de contacto entre la matriz y el árido (hacia donde apunta la flecha) de los morteros (2-cal en polvo y 4-cal en pasta).

El mortero elaborado con cal dolomítica en polvo presenta una cohesión muy baja ya que al manipularlo se disgrega y desmorona con mucha facilidad, por lo que el desmoldado de este mortero se realizó con bastante dificultad. Es a partir de los 6 meses cuando comienza a adquirir una cierta consistencia. El mortero elaborado con cal en pasta, presenta visualmente un aspecto más compacto, con una mayor consistencia desde los primeros días, por lo que el desmoldado se realizó sin dificultad.

Al observar estos morteros mediante microscopia óptica de luz transmitida y microscopia electrónica de barrido, se confirman las observaciones efectuadas visualmente. Los morteros elaborados con cal dolomítica en polvo presenta un aspecto pulverulento y disperso de su matriz, una porosidad alta y una cohesión matriz-árido bastante pobre. Por su parte, los morteros elaborados con cal dolomítica en pasta, tienen una matriz de aspecto más compacto, además de una mejor cohesión entre la matriz y el árido (Figura 29). En ambos tipo de morteros se han observado poros subredondeados e intercomunicados por grietas de retracción y fisuras. En ellos existen partículas más oscuras, que eran ya apreciables en la cal de partida a simple vista. A mayores aumentos presentan apariencia no cristalina (opacas tanto con nicoles paralelos como cruzados), por lo tanto, probablemente se trate de cenizas procedentes de la calcinación.

- **Morteros del Grupo III: Morteros elaborados con cales calcíticas de distinto tiempo de hidratación, distinta dosificación y el mismo árido silíceo.**

En un principio, la finalidad de esta agrupación fue las de observar la diferencias y/o similitudes entre cales con distinto tiempo de hidratación, comparando la cal en pasta de 1 año de hidratación del Grupo I, con una cal que presenta un mayor grado de envejecimiento (cal en pasta de 14 años de hidratación) y la misma dosificación de aglomerante/arido(1:3). La experimentación en el laboratorio fue determinante, ya que se observó que estos morteros que presentaban una gran cantidad de grietas de retracción y fisuras, disminuían considerablemente su número al fabricarlos con una dosificación más alta de árido (1:4), diferencia que fue apreciable desde los primeros días de la elaboración de las probetas. Así en este grupo, y partiendo del mortero elaborado con cal en pasta del Grupo I, se ha efectuado un estudio comparado de los morteros elaborados con cales de distinto tiempo de hidratación (1 año y 14 años) y distinta dosificación de aglomerante/arido (1:3 y 1:4), como se recoge en la Tabla 14. En ocasiones, en este grupo de morteros, y a título comparativo, se ha incluido el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I, por su similitud con los morteros del Grupo III en cuanto a composición química de la cal y naturaleza del árido.

Mediante difracción de rayos X se ha observado una composición mineralógica análoga en los morteros elaborados con ambas dosificaciones. En la Figura 30, se observa que el mineral mayoritario en ellos es el cuarzo (que se utilizó como árido) y las correspondientes cantidades variables de portlandita y calcita como fases menos abundantes.

Mediante microscopia óptica se ha apreciado que los morteros de dosificación (1:3) tienen mayor número de grietas de retracción que los elaborados con dosificación (1:4). También se ha visualizado el aspecto diferente de la matriz, tanto de los morteros elaborados con cales en pasta de diferente tiempo de hidratación, como del mortero elaborado con cal calcítica en polvo del Grupo I. En este último caso, la matriz tiene una tonalidad más clara y en la zona de contacto entre la matriz y el árido existen zonas de despegue. En los morteros elaborados con cales en pasta, sea cual sea la cal empleada y su dosificación, la zona de contacto entre la matriz y el árido presenta mejor cohesión, aunque las grietas de retracción y fisuraciones son más numerosas que en el caso del mortero elaborado con cal en polvo (y siempre más abundantes en los morteros elaborados con cal en pasta de dosificación (1:3)).

No se ha observado ninguna otra diferencia (excepto la ya mencionada de la

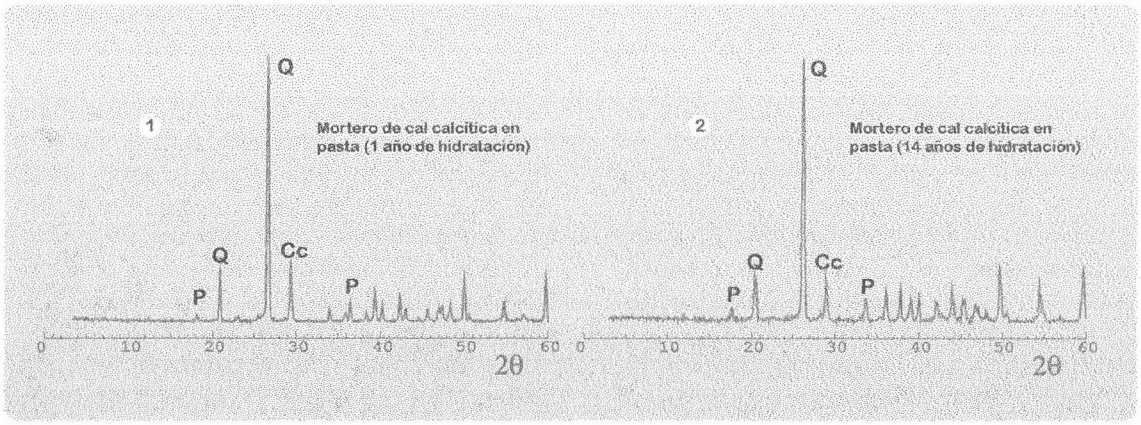


Figura 30. Registros de difracción de rayos X de los morteros del Grupo III al año de la elaboración de las probetas. 1-mortero de cal calcítica en pasta de un año de hidratación de dosificación (1:3) y 2-mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:4). Las siglas corresponden a Q-cuarzo, P-portlandita y Cc-calcita.

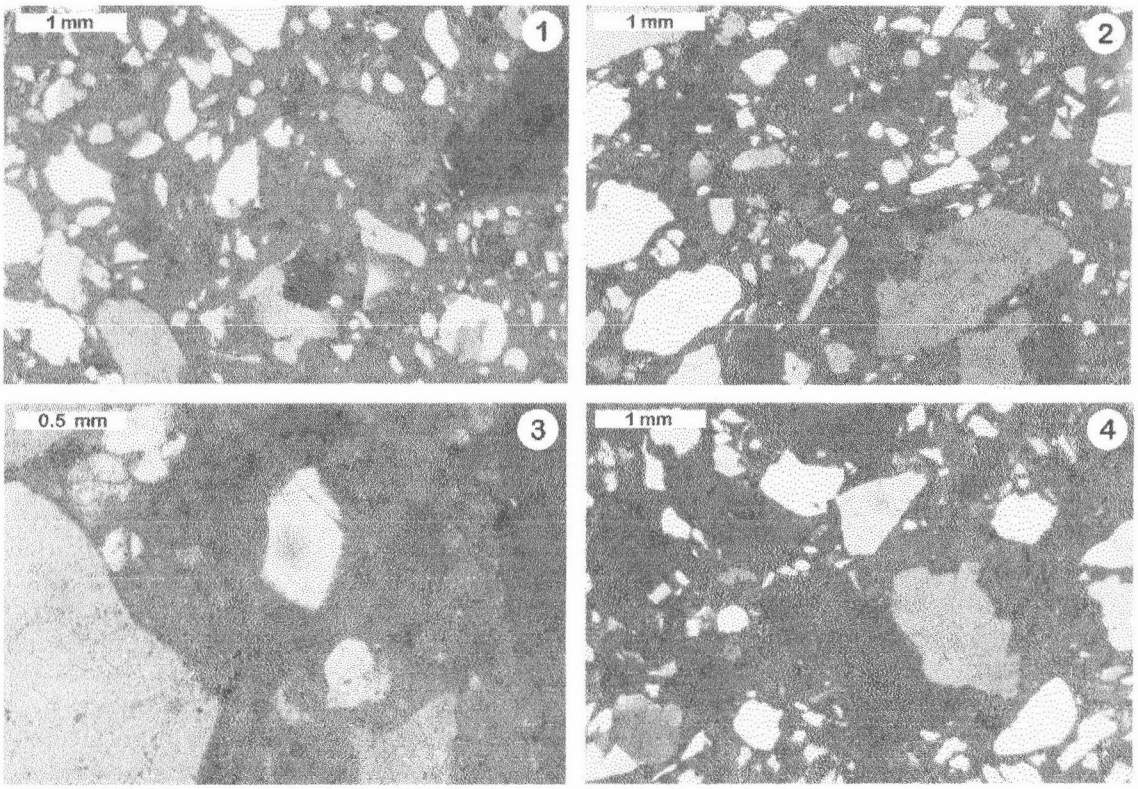


Figura 31. Microfotografías del microscopio óptico (nicoles cruzados) al año de la elaboración de las probetas de morteros . 1-mortero de cal calcítica en polvo que presenta una coloración distinta de la matriz (a igualdad de luminosidad) que los morteros elaborados con cales de 1 y 14 años de envejecimiento. 2-mortero de cal calcítica en pasta de un año de hidratación y dosificación (1:3), 3-detalle de la zona de unión entre la matriz y el árido de un mortero de cal calcítica en polvo, 4-mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:4).

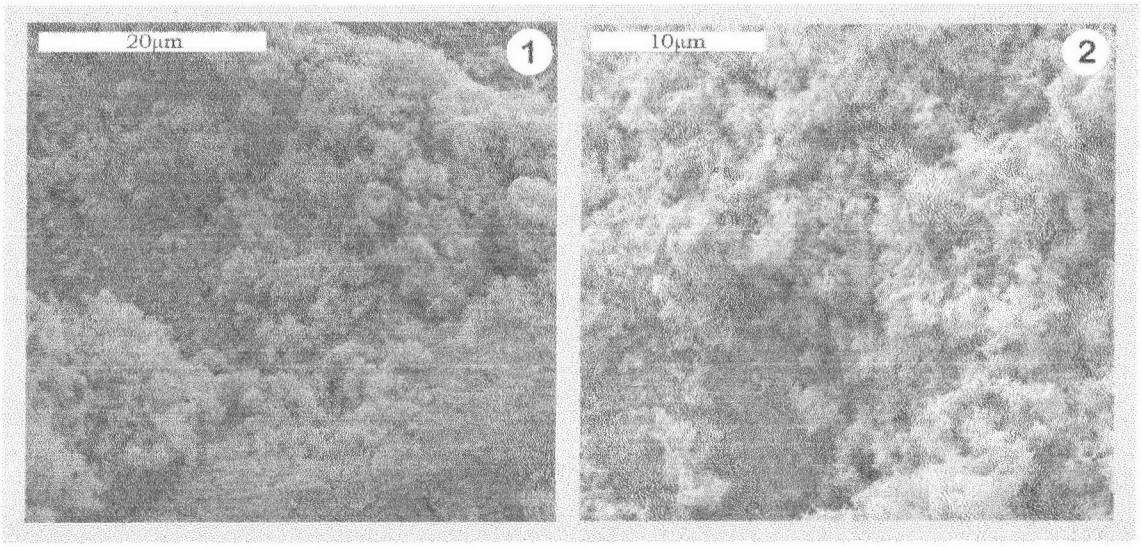


Figura 32. Microfotografías del SEM en la zona de contacto entre la matriz y el árido de morteros del Grupo 3 a los 2 años de la elaboración de las probetas: 1-mortero de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación de dosificación (1:3) y 2-mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y dosificación (1:3).

densidad de grietas de retracción y fisuras) entre morteros elaborados con la misma cal y distinta dosificación (Figura 31).

El estudio mediante SEM (Figura 32) permite indicar las siguientes observaciones:

- Mejor adherencia entre la matriz y el árido en los morteros elaborados con cal en pasta, donde la matriz envuelve prácticamente toda la superficie del árido.

- Los morteros de dosificación 1:4 se caracterizan por tener menor número de grietas de retracción y de fisuras.

- Se aprecia mayor densidad de aglomeraciones de partículas de menor tamaño (en torno a la micra como se aprecia en la Figura 32) que en morteros elaborados con cales en polvo del Grupo I.

- Estos morteros de cal en pasta presentan menor porosidad que +el resto de morteros, sobre todo en el caso de morteros de dosificación (1:4).

IV.2.2. CARBONATACIÓN DE LOS MORTEROS.

IV.2.2.1. Transformación de portlandita en calcita.

a) Evaluación mediante difracción de rayos X (DRX).

Los resultados obtenidos con esta técnica han de ser valorados con cierta cautela , ya que, además de los errores instrumentales de la técnica (Melinger, 1979), su margen de error del ± 5% e incluso superior (Rodríguez-Gallego et. al., 1969) y la heterogeneidad de las muestras, existen algunas otras limitaciones para alcanzar unos datos objetivos, como sucede en el caso de morteros elaborados con árido calcítico, ya que es difícil establecer que proporción de calcita pertenece al árido y cual se origina por transformación de portlandita a calcita. También existen morteros en los cuales están presentes conjuntamente los hidróxidos de calcio y de magnesio; en este caso se ha considerado el valor total de hidróxido como la suma de ambos, respecto a la calcita.

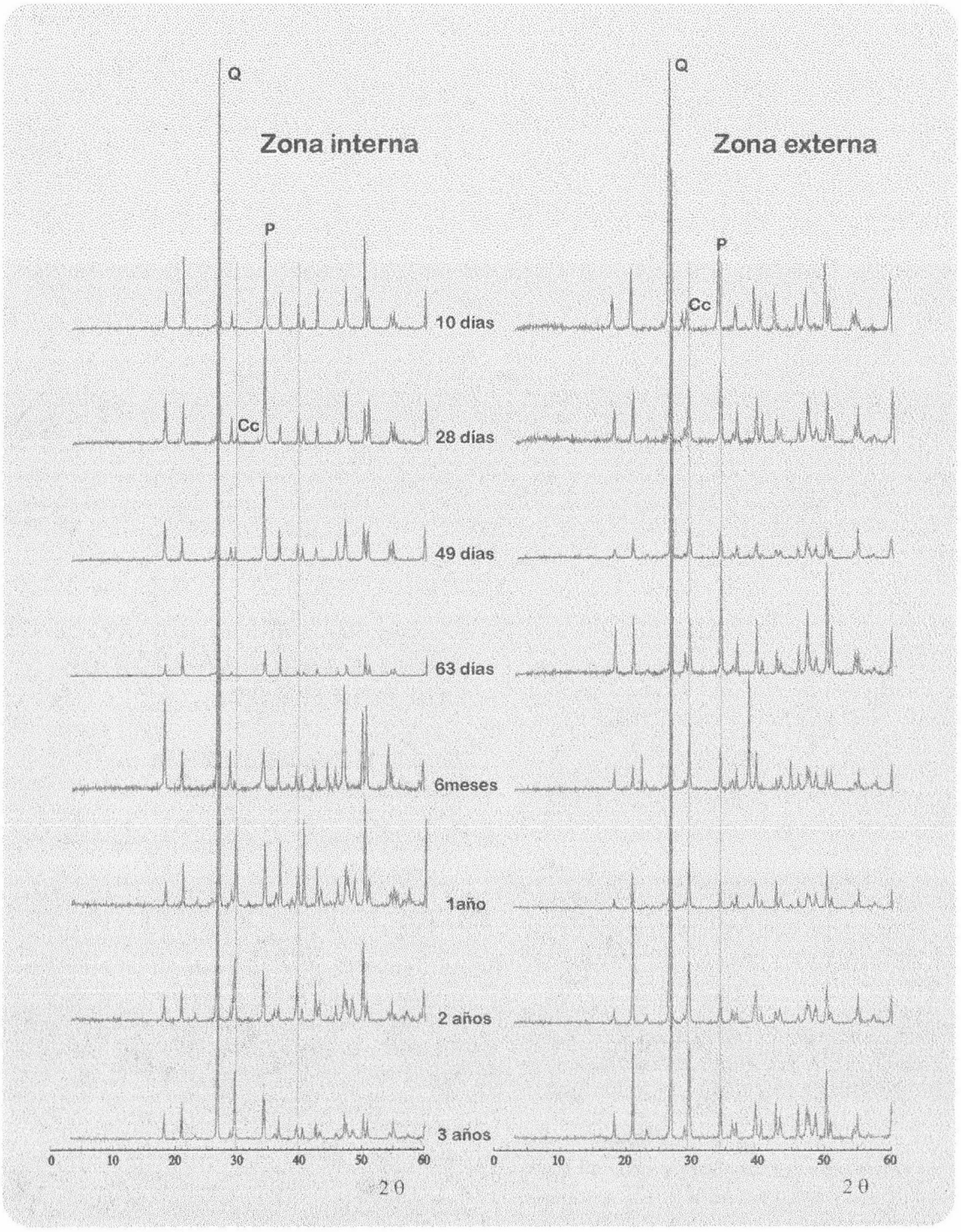


Figura 33. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación (transformación de portlandita a calcita) en el tiempo, tanto de la zona interna como en la zona externa de un mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo. Las siglas corresponden a P-portlandita, Cc-calcita y Q-cuarzo.

En la Figura 33, se representa a grandes rasgos el tratamiento de los datos, tanto los de zonas internas como los de las zonas externas de la probeta. Se han identificado las fases minerales y la proporción entre calcita y portlandita (representada como el parámetro R o relación calcita/portlandita) en las distintas fechas de los ensayos. En general, se observa que en los primeros días de los ensayos (mortero en estado fresco) la calcita es prácticamente inexistente. Con el transcurso del tiempo y hasta los tres años (mortero en progresivo endurecimiento) se aprecia una disminución de portlandita y, en contraposición, un aumento de calcita, siendo esta fase mayoritaria en todos los casos transcurridos tres años desde la elaboración de las probetas de mortero. Se observa que debido a la heterogeneidad de las muestras, las alturas de los picos de portlandita y calcita no varían de forma continua a lo largo del tiempo (ver Figura 33 a los 63 días en la zona externa de la probeta), lo que puede ocasionar errores en la estimación de la cinética de carbonatación.

A continuación se comentaran en detalle los resultados del análisis del proceso de carbonatación en base a los datos de DRX (parámetro R).

1. Morteros del Grupo I: Morteros de cales calcíticas y áridos de diferente naturaleza y morteros elaborados con metacaolin.

1a- Los valores de **R** de morteros elaborados con cales calcíticas y **árido silíceo** se representan en la Figura 34. Se aprecia una diferenciación clara del valor de R entre zonas internas y externas de la probeta. Este valor para cualquier periodo de tiempo que se considere es mayor en el caso de la zona externa, como era lógico de esperar. Para el conjunto de morteros de este grupo se puede indicar que R es mayor para los elaborados con cal en polvo, seguido de los elaborados con cal en pasta y, por último, de los elaborados con metacaolin.

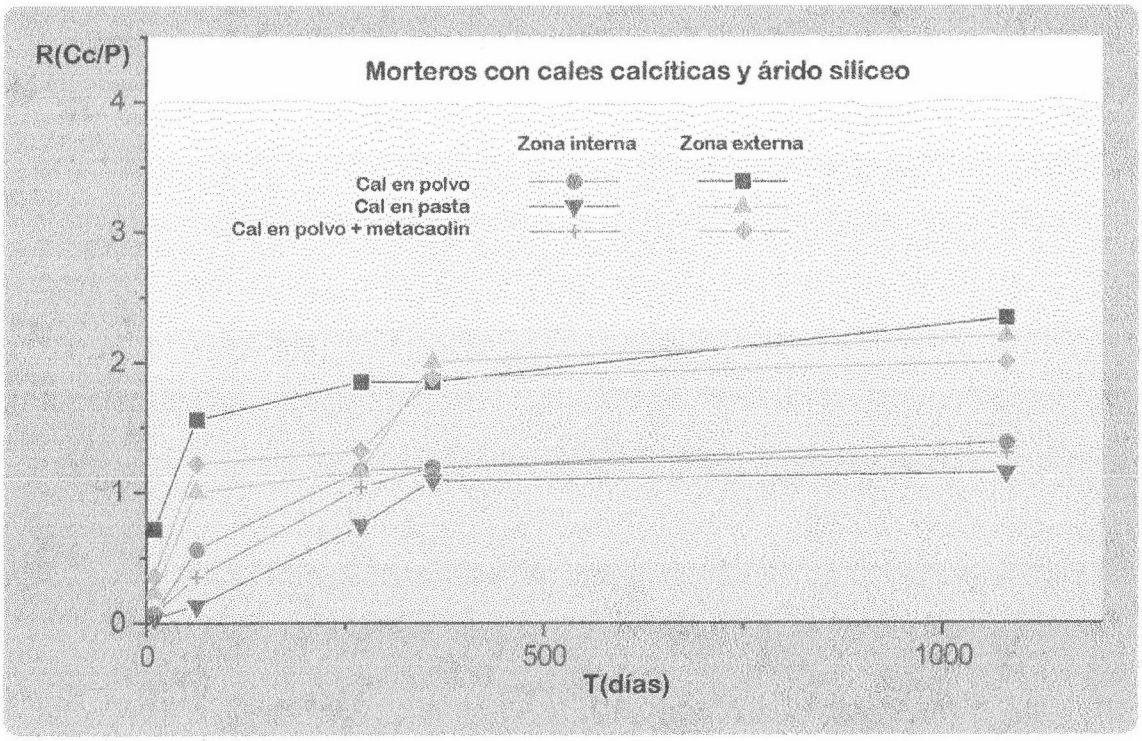


Figura 34. Gráfico que representa el valor R (Cc/P) respecto al tiempo de carbontación (días) de morteros elaborados con cales calcíticas y árido silíceo.

1b- En los morteros elaborados con cales calcíticas y **árido dolomítico**, se invierten los valores del valor R. En este caso (Figura 35), la mayor velocidad de carbonatación se da en el mortero elaborado con metacaolin, seguido del elaborado con cal en pasta y por último, el elaborado con cal en polvo, pero en cualquier caso, los valores de R finales (a los 3 años desde su fabricación) son semejantes a los de los morteros elaborados con árido silíceo. Igualmente, los valores máximos de R se dan en la zona externa de la probeta.

1c- En los morteros elaborados con **árido calcítico**, los valores de R obtenidos son más altos (Figura 36), ya que la calcita se encuentra como árido y también como fase neoformada por la transformación de portlandita a calcita. En estos morteros, en sus áreas más externas, y sobre todo en los fabricados con cal en pasta y cal en polvo sin metacaolín, es donde encontramos los máximos valores de R (superior en ambos casos a 30). Este hecho nos puede indicar la mayor reactividad que proporciona los granos de calcita del árido a la reacción de transformación del hidróxido de calcio a calcita, reduciendo por tanto las discontinuidades entre la matriz y el contacto entre aglomerante/árido, ya que según Skoulikidus et al. (1996), es suficiente añadir tan sólo un 6% de calcita para incrementar el grado de carbonatación, produciendose lo que se conoce con el nombre de *"carbonatación forzada"*. Si nos fijamos en los datos de las zonas internas de las probetas, se invierten los valores, siendo el valor más alto de R el del mortero elaborado con metacaolin, quizás porque esta fase está reaccionando con la portlandita, lo que reduce su proporción relativa, cumpliendo su función como aditivo puzolánico que es.

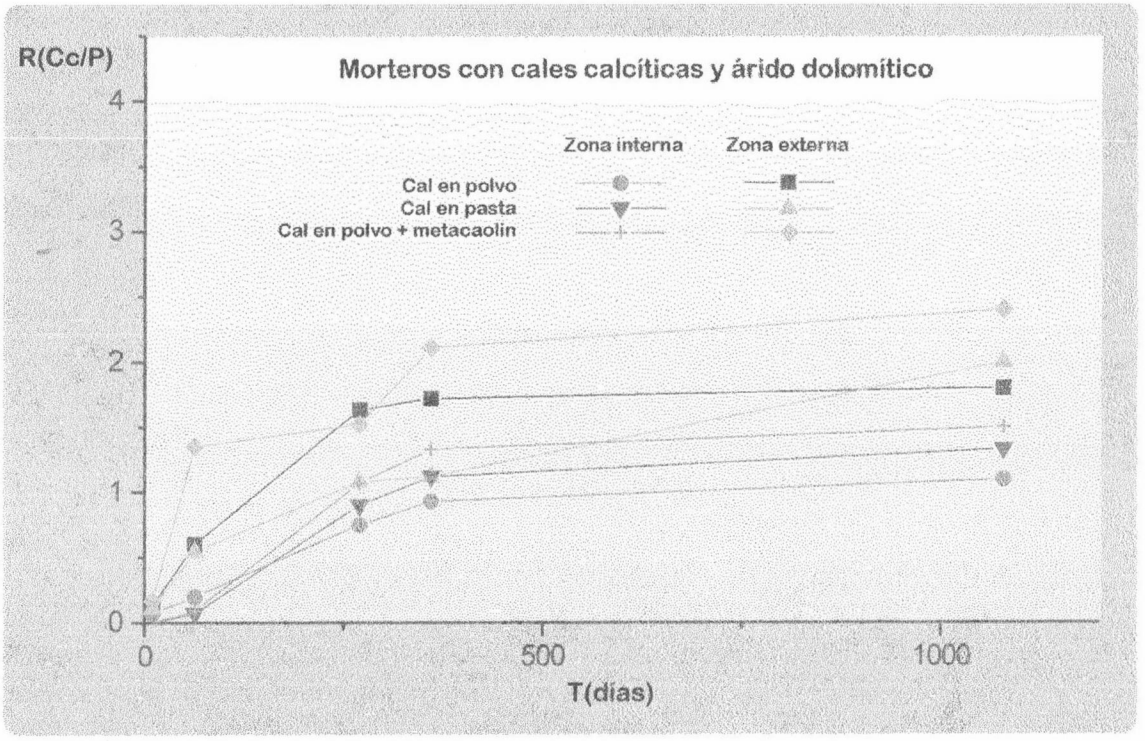


Figura 35. Gráfico que representa el valor R (Cc/P) respecto al tiempo (días) de morteros elaborados con cales calcíticas y árido dolomítico.

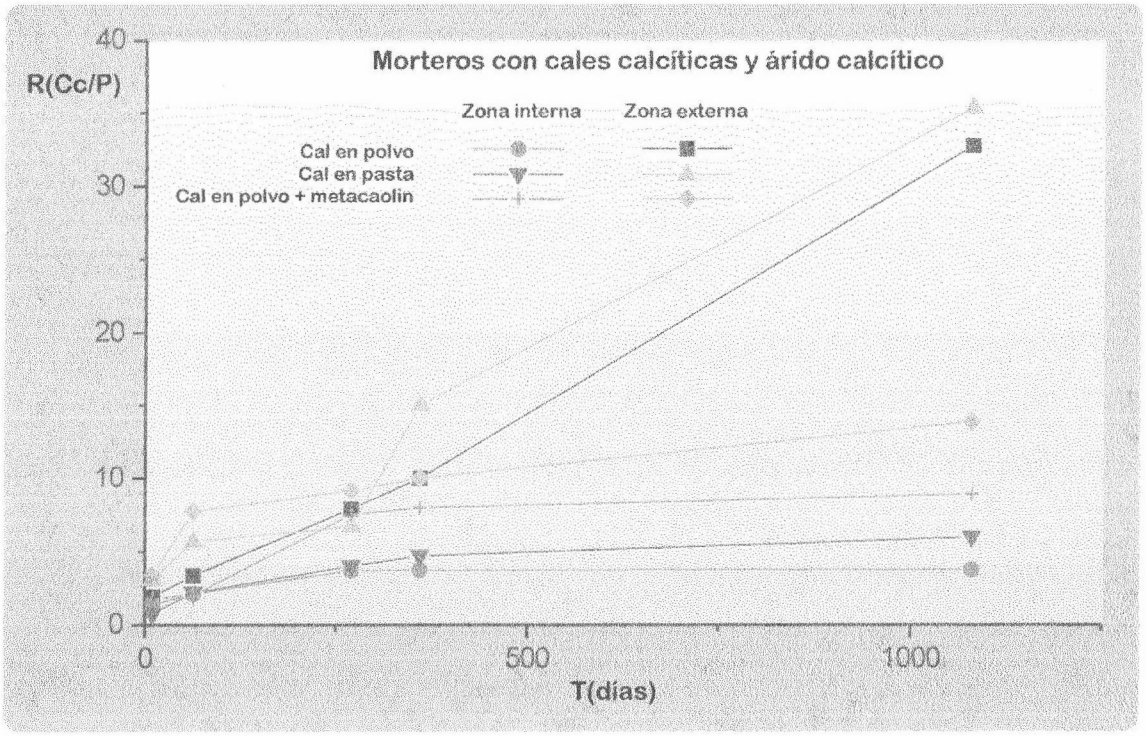


Figura 36. Gráfico que representa el valor R (Cc/P) respecto al tiempo (días) de morteros elaborados con cales calcíticas y árido calcítico.

En resumen, se puede señalar que el análisis cuantitativo por DRX de los morteros del Grupo I, ha mostrado una fase mayoritaria correspondiente siempre al árido, y proporciones variables entre calcita y portlandia según la fecha de los ensayos realizados. En el caso de los morteros elaborados con metacaolín, en ningún caso se han detectado fases arcillosas y, si comparamos los resultados obtenidos en la zona interna de la probeta con los restantes morteros del Grupo, la carbonatación se produce aparentemente mas rápido cuando el mortero contiene metacaolin.

La transformación de más del 50 % portlandita a calcita (calcita como fase mayoritaria) se produce en todos los casos entre los 49 días y los 6 meses en las zonas externas de la probetas (ver Tabla 26). En el caso de las zona internas, la calcita no pasa a ser mayoritaria hasta los 9 meses desde la elaboración de las probetas. El mortero en el que antes empieza a ser la calcita la fase mayoritaria, es en el elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo.

2. Morteros del Grupo II: Morteros elaborados con cales dolomíticas (en polvo y en pasta) y árido silíceo.

Las cales dolomíticas han presentado un comportamiento bastante complejo (Figura 37). En primer lugar hay que tener en cuenta que en el valor R se incluye el porcentaje total de hidróxidos (de calcio y de magnesio). El valor máximo de R (velocidad de carbonatación) lo presentan los morteros de cal dolomítica en polvo y, sobre todo, en su zona externa. Estos morteros se han caracterizado por un incremento importante del valor R a partir de los nueve meses. La velocidad de carbonatación de estos morteros de cal en polvo resulta llamativa, ya que incluso en sus zonas internas alcanza valores mayores que los obtenidos para los otros morteros en sus zonas superficiales. Este dato, como se verá en capítulos posteriores, es concordante con los valores de porosidad obtenidos en este tipo de mortero.

Tipo de mortero	Zona interna (%Cc ≥ %P)	Zona externa (%Cc ≥ %P)
Cal calcítica en polvo + árido silíceo	9 meses	49 días
Cal calcítica en pasta + árido silíceo	3 años	63 días
Cal calcítica en polvo + árido silíceo + metacaolin	18 meses	63 dias
Cal calcítica en polvo + árido dolomítico	2 años	6 meses
Cal calcítica en pasta + árido dolomítico	9 meses	6 meses
Cal calcítica en polvo + árido dolomítico + metacaolin	9 meses	63 días

Tabla 26. Tiempo necesario para que la calcita pase a ser la fase mineralógica mayoritaria de los morteros. Datos tanto para la zona interna como para la externa de la probeta. Se han excluido los morteros elaborados con árido calcítico, ya que los valores no son fiables dada la elevada concentración de calcita (árido).

La fase mayoritaria en ambos tipos de morteros, es el cuarzo (árido), mientras que la calcita y la portlandita se encuentran en proporciones variables. A pesar de la existencia de brucita en estos morteros, la transformación de este hidróxido no ha dado lugar a la formación del car

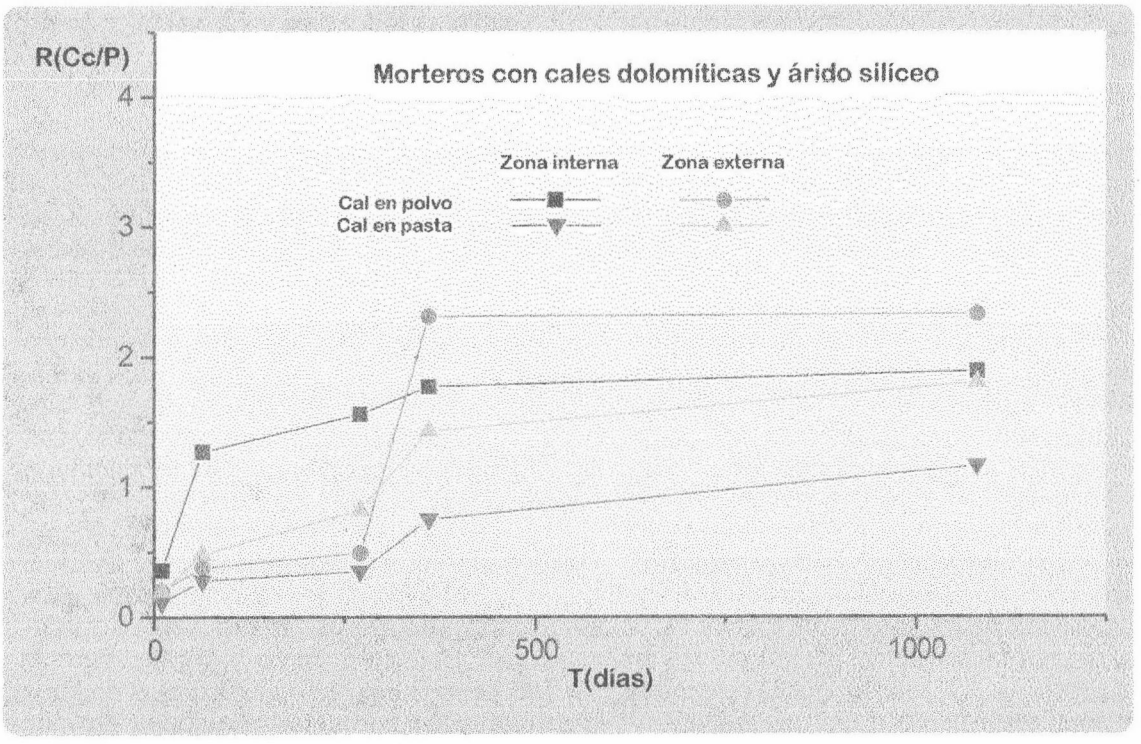


Figura 37. Gráfico que representa el valor R (Cc/P) respecto al tiempo de morteros elaborados con cales dolomíticas.

Tipo de mortero	Zona interna (Cc≥P+B)	Zona externa (Cc≥P+B)
Cal dolomítica en polvo	6 meses	49 días
Cal dolomítica en pasta	18 meses	18 meses

Tabla 27. Tiempo necesario para que la calcita (Cc %) pase a ser la fase mineralógica mayoritaria respecto a los hidróxidos (%P+%B) en morteros elaborados con cales dolomíticas y árido silíceo, tanto para la zona interna como para la externa de la probeta.

bonato, excepto en los morteros elaborados con cal en pasta a partir de los 6 meses y en morteros elaborados con cal en polvo a los 9 meses, en los que se detectan indicios de hidromagnesita (reflexión de intensidad máxima a 5.81 Å).

Si comparamos los resultados de estos morteros con los fabricados a base de cales calcíticas del Grupo I, se observa que la cal dolomítica en polvo tiene una carbonatación más rápida, tanto en zonas externas como internas de la probeta (Tabla 27). Por otra parte, las cales en pasta (tanto calcítica como dolomítica) presentan valores de R muy similares. Además, se establece que la presencia de brucita permanece en cantidades prácticamente invariable hasta el final de los ensayos (3 años).

3. Morteros del Grupo III: Morteros elaborados con cales calcíticas de distinto tiempo de hidratación, distinta dosificación y el mismo árido silíceo.

El tiempo de hidratación de las cales empleadas en la elaboración de los morteros y sus diferentes dosificaciones influyen directamente en la velocidad de carbonatación (Figura 38). Se ha obser-

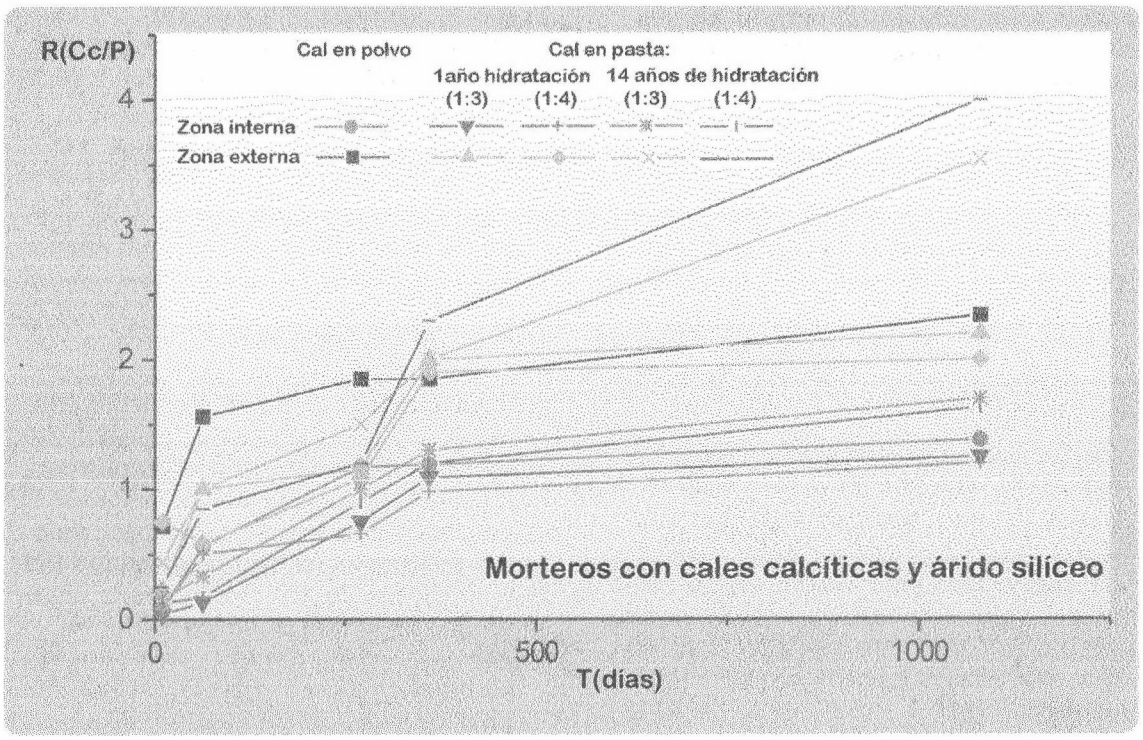


Figura 38. Gráfico que representa el valor R (Cc/P) respecto al tiempo de morteros elaborados con árido silíceo y cales calcíticas con distinto tiempo de hidratación y diferente dosificación.

Tipo de mortero	Zona interna (Cc ≥ P)	Zona externa (Cc ≥ P)
Cal 1 año de hidratación (1:3)	3 años	63 días
Cal 1 año de hidratación (1:4)	2 años	6 meses
Cal 14 años de hidratación (1:3)	9 meses	63 días
Cal 14 años de hidratación (1:4)	9 meses	6 meses

Tabla 28. Tiempo necesario para que la calcita (Cc %) pase a ser la fase mineralógica mayoritaria en morteros elaborados con cales calcíticas con distinto tiempo de hidratación y dosificación y árido silíceo, tanto en zonas internas como externas de la probeta.

vado una evolución de R hacia valores más altos (respecto a los demás tipos de morteros ensayados), en los morteros elaborados con cal envejecida durante 14 años (para cualquier dosificación), sobre todo en zonas externas de las probetas. Por comparación, se han incluido en este apartado los valores de R del mortero elaborado con cal calcítica en polvo del Grupo I.

La calcita comienza a ser mayoritaria a partir de los 63 días en las zonas externas de probetas de morteros de dosificación (1:3), sea cual sea su tiempo de hidratación. En morteros de dosificación (1:4), el grado de carbonatación es más elevado a los tres años, pero la proporción de calcita no iguala a la de portlandita hasta pasados 6 meses (Tabla 28).

En resumen, los valores de velocidad de carbonatación, referidos al parámetro R, propuesto en esta Memoria permite destacar los siguientes hechos:

- La transformación de portlandita a calcita es notablemente más rápida en las zonas externas de las probetas, donde el CO_2 accede con más facilidad a través del sistema poroso (Cazalla et al., 1998).
- En los morteros elaborados con cales calcíticas, el valor de R en áreas superficiales de las probetas ha sido distinto según el tipo de árido empleado. Los resultados en orden decreciente del valor R o menor velocidad de carbonatación hasta la última fecha en que se realizo el ensayo, se expresan a continuación:
  - Cuando el árido es silíceo: cal en polvo (R=2.34), cal en pasta (R=2.20) y metacaolín (R=2.00).
  - Con árido dolomítico: con metacaolin (R=2.40), cal en pasta (R=2.00) y cal en polvo (R=1.80).
  - Con árido calcítico: cal en pasta (R=35.36), cal en polvo (R=32.8) y con metacaolín (R=13.88).

Estos valores están directamente relacionados con la porosidad de los morteros, como veremos más adelante, y la naturaleza del árido.

- El árido silíceo de granos subredondeados proporciona menos cohesión que el árido carbonatado, cuyos granos son más angulosos. Además este último constituye un ligante parcialmente carbonatado(Cazalla et al., 2001), lo que favorece reacciones en la zona de contacto entre la matriz y el árido.
- En zonas internas de las probetas elaboradas con adición de metacaolín se ha obtenido un valor de R mayor que en los morteros elaborados con cal en polvo y cal en pasta, excepto en el caso de los morteros elaborados con árido silíceo, en los que aunque el valor máximo se da en el mortero elaborado con cal en polvo, el valor del mortero elaborado con metacaolín está muy próximo. Este mayor valor de R en zonas internas se debe a que existen partículas de escasa cristalinidad (ver Figura 26.4) perfectamente integradas en la matriz de los morteros, lo que quiere decir que el metacaolin está actuando favorablemente, originando productos sólidos e insolubles (silicatos y aluminosilicatos cálcicos) debido a la capacidad que tiene de fijar el hidróxido cálcico (propiedad puzoláni-

ca), lo que aumenta la proporción relativa entre Cc/P, ya que la portlandita se destruye. Por otro lado puede actuar aumentando la cohesión entre partículas y favoreciendo la transformación de portlandita a calcita (Sbordoni-Mora, 1981).

- En los morteros en que se ha empleado cales dolomíticas, el carbonato de neoformación ha sido también la calcita, aunque las condiciones son favorables para que se forme carbonato de magnesio (Bruni et al., 1998) como se ha demostrado en algunos casos aislados, detectándose indicios de hidromagnesita.

- En el caso de los morteros elaborados con cales de distinto tiempo de hidratación y distinta dosificación, los valores máximos de R se obtienen en el mortero elaborado con cal de 14 años para ambas dosificaciones, aunque la calcita como fase mayoritaria en la matriz comienza antes (63 días en zonas externas de las probetas) en dosificaciones de morteros (1:3). Por lo tanto, se puede indicar que el envejecimiento de la cal proporciona al mortero mayor velocidad en el proceso de carbonatación. Tal efecto está directamente relacionado con el tamaño de los cristales de esta cal (escala submicrométrica) y su elevada área superficial, lo que les hace ser altamente reactivos (Cazalla el al., 2000 a).

- En los últimos ensayos efectuados transcurridos tres años desde su fabricación, se ha encontrado que la portlandita aun persiste en todos los morteros, aunque ya no sea en ningún caso la fase mayoritaria, por lo tanto se puede decir que la carbonatación de los morteros no esta completada. Esto concuerda con los datos obtenidos por otros autores (Marchese, 1988; Álvarez de Buergo y Gónzalez limón, 1994; Luxan y Dorrego, 1996), que indican que se han encontrado morteros de cal, todavía sin carbonatar, transcurridos más de 800 años desde su elaboración (por ejemplo Iglesias Bizantinas), lo que confirma que la carbonatación es un proceso muy lento.

b) Evaluación mediante análisis termogravimétrico (TG).

Esta técnica constituye una herramienta indispensable para conocer la dinámica del proceso de carbonatación, ya que permite hacer un análisis mineralógico cualitativo a partir de la temperatura de descomposición de las fases presentes y un análisis cuantitativo, a partir de los porcentajes de pérdida de peso de las fases existentes en las muestras.

El error que se comete con esta técnica es de ± 0.1 % en peso, pero hay que tener en cuenta la heterogeneidad de las muestras y algunas otras limitaciones como las que se describen a continuación:

- Cuando el árido es de naturaleza calcítica, la derivada del termograma es muy continua y no se puede diferenciar entre la calcita originada por transformación de portlandita a calcita (correspondería con la primera parte de la curva de descomposición) y la del árido (generalmente relacionada con un incremento de la pendiente del termograma), tal y como señala Deloye (1995). Este mismo autor indica que esta discriminación entre árido y matriz carbonatada solo es posible cuando la diferencia de tamaño entre ambos tipos de carbonato es significativa. En este caso, debido a que la caliza utilizada como árido es micrítica (tamaño de cristal menor de 2 μm) se comprende que no se puedan distinguir la calcita del árido de la de la matriz mediante TG.

- Cuando existe calcita y dolomita en la muestra, las curvas diferenciales son continuas y se solapan; es muy difícil distinguir entre ambas fases minerales, aunque se efectúe un barrido más lento.

En las Figura 39 y 40, se ha representado los termogramas correspondientes a morteros con distintos tiempos de carbonatación elaborados con cal calcítica en polvo y árido silíceo; muestras tomadas de la zona interna y externa de las probeta, respectivamente.

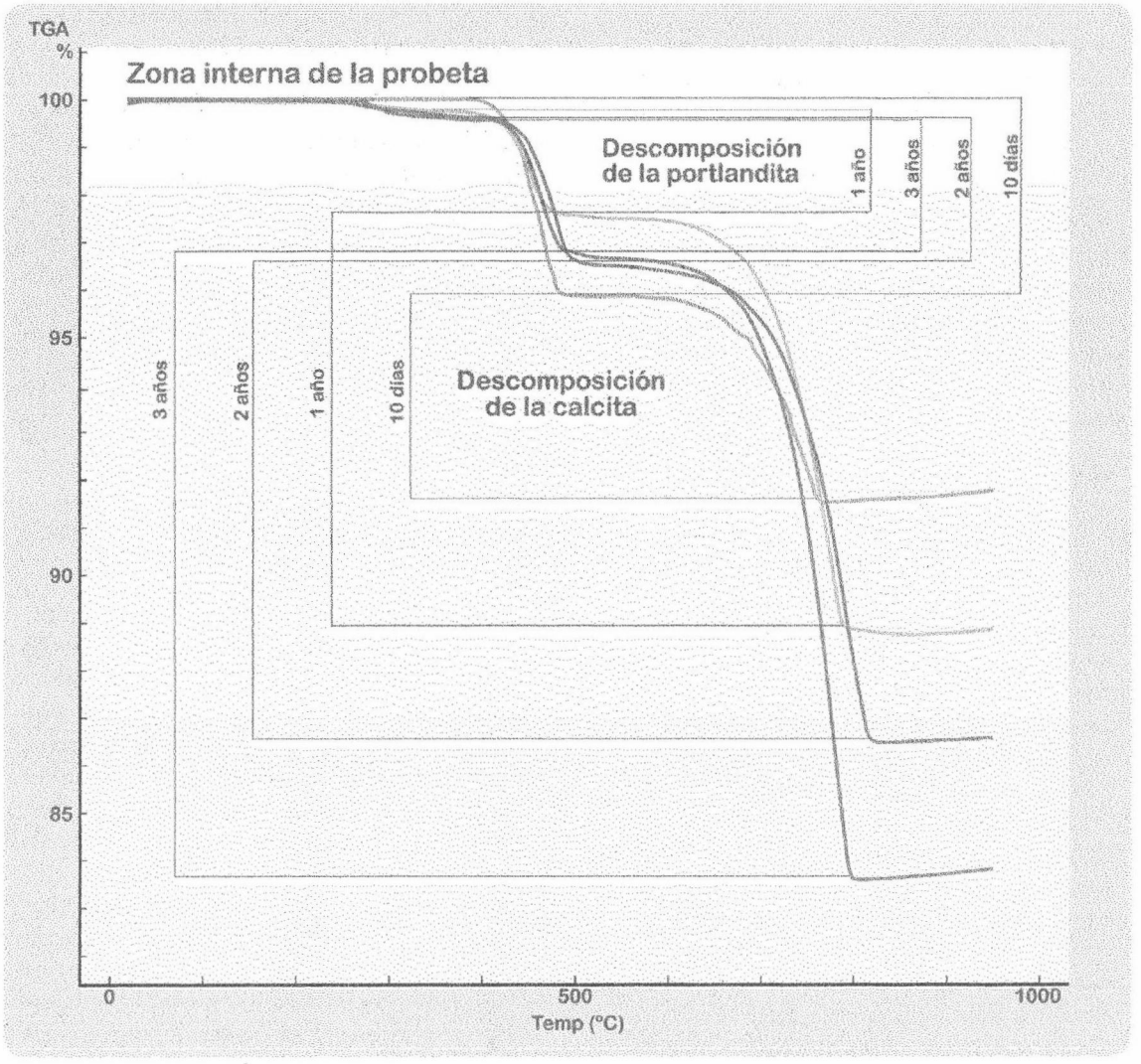


Figura 39. Termogramas que representan la pérdida de peso en % respecto a la temperatura en °C de las distintas fases minerales presentes en un mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo, en la zona interna de la probeta, para distintos tiempos de carbonatación.

En ambos diagramas se observa una primera inflexión que se corresponde con la descomposición térmica de la portlandita, en la que se va haciendo cada vez menor la pendiente hasta comenzar la segunda inflexión, que corresponde a la descomposición térmica de la calcita.

Los datos del análisis cuantitativo de los morteros del Grupo I, se recogen en la Tabla 29. Los valores de calcita en los morteros elaborados con árido carbonatado no se han representado debido a que en el caso del árido dolomítico, es muy difícil distinguir hasta donde corresponde la curva de descomposición de la calcita ya que la curva diferencial de ambas fases minerales se solapan y en el caso del árido calcítico, porque es difícil saber con certeza que proporción de calcita corresponde a la transformación de la portlandita y cual al árido calcítico.

A pesar de estos inconvenientes, se aprecia que existe una disminución clara del porcentaje de portlandita, frente a un incremento de calcita con el tiempo transcurrido desde su fabricación, al margen de la zona del mortero que consideremos.

Los resultados obtenidos de los morteros del Grupo II (Tabla 30) reflejan que aunque los valores para los hidróxidos son aleatorios, si nos fijamos en el valor

de la calcita, su proporción aumenta con el tiempo, siendo mayor en zonas externas de la probeta.

En los morteros del Grupo III (Tabla 31), también se ha observado una disminución clara de la concentración de portlandita con el correspondiente aumento de la de calcita en el tiempo, siendo mayor esta relación en zonas externas de las probetas y en morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación, para cualquier dosificación.

Algunos de los valores representados en las Tablas anteriores, resultan llamativos si tenemos en cuenta que deberían disminuir a lo largo del tiempo cuando se refiere a la portlandita, y aumentar cuando se trata de calcita. Es el caso del mortero elaborado con cal de un año de hidratación y dosificación (1:3), donde resulta ilógico observar como al año de la elaboración de la probeta, la cantidad de calcita en su zona externa es menor que a los 10 días de su elaboración. Para explicar esta anomalía es preciso recordar que las probetas que se analizan a los 10 días y en tiempos sucesivos de los ensayos, no son las mismas, pudiendo presentar por lo tanto, algunas variaciones puntuales (en cada ensayo programado se corta la probeta a 4 cm de distancia sobre su dirección más larga, por

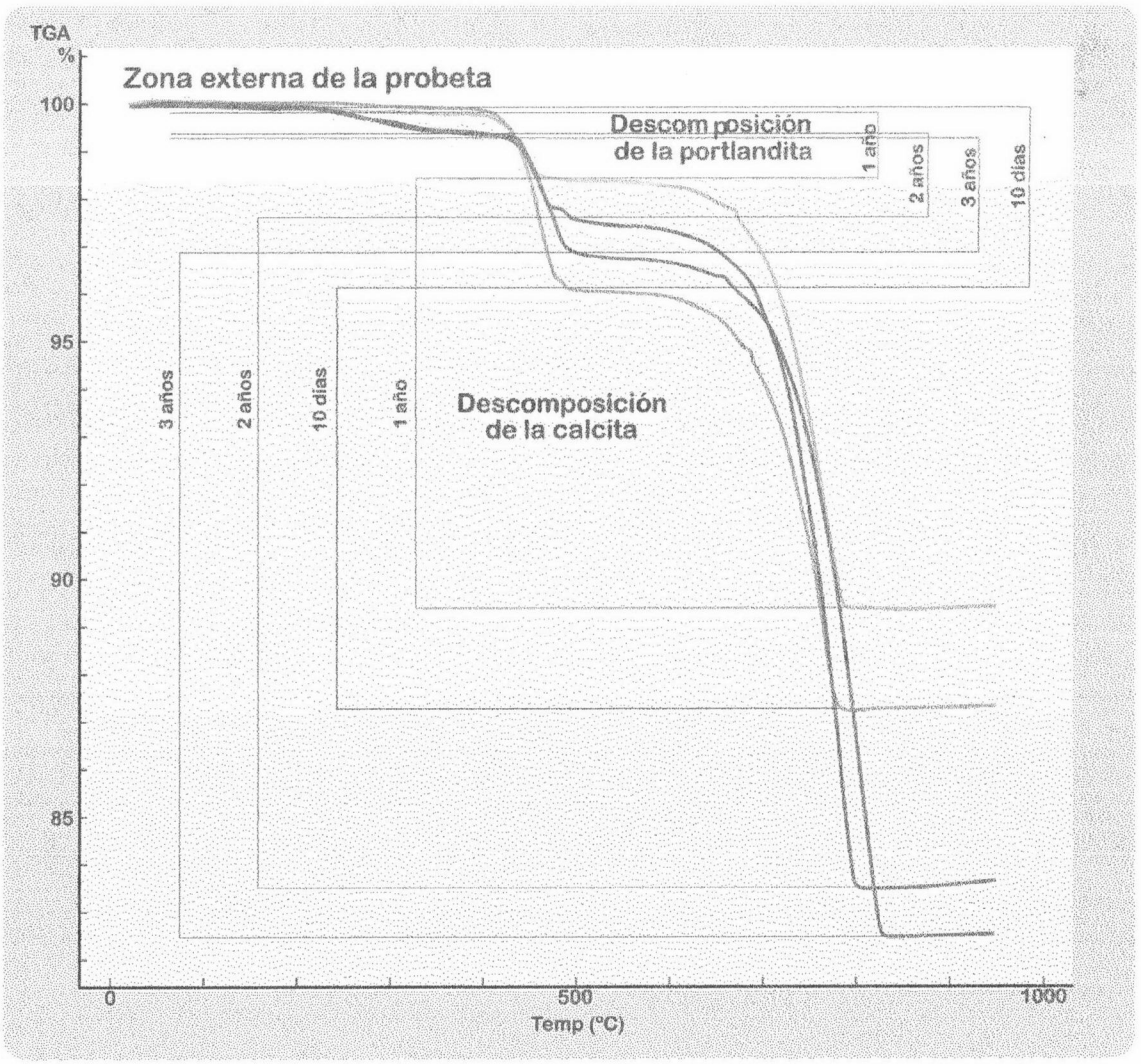


Figura 40. Termograma que representa la pérdida de peso en % respecto a la temperatura en °C de las distintas fases minerales presentes en un mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo, en la zona externa de la probeta, para distintos tiempos de carbonatación.

Tipos de morteros de cales calcíticas		Zona interna		Zona externa	
		$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
Cal en polvo y árido silíceo	10 días	17.5	9.8	16.4	19.9
	1 año	13.7	14.7	10.5	20.4
	2 años	9.1	29.7	5.93	31.7
Cal en pasta y árido silíceo	10 días	13.6	1.6	12.8	10.8
	1 año	10.4	5.1	8.4	9.4
	2 años	8.4	10.5	5.1	16.5
Cal en polvo, árido silíceo y metacaolín	10 días	17.8	2.12	15.5	7.6
	1 año	15.2	17.8	12.9	23.9
	2 años	6.9	33.7	7.8	37.5
Cal en polvo y árido dolomítico	10 días	21.3	-	18.8	-
	1 año	13.2	-	9.8	-
	2 años	10.4	-	7.1	-
Cal en pasta y árido dolomítico	10 días	13.4	-	8.6	-
	1 año	7.5	-	5.1	-
	2 años	4.7	-	4.82	-
Cal en polvo, árido dolomítico y metacaolín	10 días	17.4	-	17.3	-
	1 año	8.5	-	10.6	-
	2 años	6.4	-	8.1	-
Cal en polvo y árido calcítico	10 días	16.7	-	24.4	-
	1 año	11.8	-	8.3	-
	2 años	10.4	-	7.3	-
Cal en pasta y árido calcítico	10 días	12.4	-	11.2	-
	1 año	10.1	-	11.9	-
	2 años	9.4	-	13.3	-
Cal en polvo, árido calcítico y metacaolín	10 días	16.7	-	14.4	-
	1 año	8.3	-	12.5	-
	2 años	6.7	-	5.1	-

Nota: se ha reflejado sólo los valores de $Ca(OH)_2$ en los casos en que se usó árido carbonatado, ya que permite obtener información de forma indirecta sobre la tasa de transformación de portlandita a calcita.

Tabla 29. Valores en % de peso de portlandita y calcita, en morteros elaborados con cales calcíticas del Grupo I, tanto en zonas externas como internas de las probetas, determinados mediante TG.

lo tanto, al comienzo del ensayo se efectúan sobre ella tres cortes que corresponden a los 10, 28, 49 y 63 días, el resto de ensayos programados, se efectúan en una probeta distinta), además de zonas de diferente exposición al CO_2 atmosférico. En cualquier caso, son excepciones de la tendencia general, y lógica, de disminución constante en la cantidad de hidróxido cálcico en las probetas, conforme aumenta el tiempo transcurrido desde su fabricación

Otro dato interesante de este ensayo ha sido la variación de la temperatura a

Tipos de morteros con cales dolomíticas y árido silíceo		Zona interna (%)			Zona externa (%)		
		$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$CaCO_3$
Cal en polvo	10 días	4.6	7.7	12.1	4.3	8.5	13.2
	1 año	3.6	6.9	12.6	2.7	7.1	14.7
	2 años	12.7	6.7	22.1	5.8	12.2	22.4
Cal en pasta	10 días	13.4	14.2	4.2	7.8	9.1	9.1
	1 año	12.8	13.8	8.1	4.3	7.55	10.6
	2 años	5.9	7.3	13.5	7.9	12.5	17.3

Tabla 30. Valores de portlandita, brucita y calcita en %, de morteros elaborados con cales dolomíticas tanto en zonas externas como internas de las probetas, determinados mediante TG.

Tipos de morteros de cales en pasta y árido silíceo		Zona interna		Zona externa	
		$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
1 año de hidratación (1:3)	10 días	13.6	1.6	12.8	10.8
	1 año	10.4	5.1	8.4	9.4
	2 años	8.4	10.5	5.1	16.5
1 año de hidratación (1:4)	10 días	9.2	5.4	9.3	7.8
	1 año	7.1	7.3	4.5	8.6
	2 años	5.3	9.9	4.2	9.5
14 años de hidratación (1:3)	10 días	12.8	4.5	13.7	11.9
	1 año	6.5	9.6	8.6	16.6
	2 años	1.8	13.9	7.4	19.8
14 años de hidratación (1:4)	10 días	14.8	6.4	14.1	7.9
	1 año	6.1	9.1	5.4	12.8
	2 años	4.6	10.1	4.2	19.1

Tabla 31. Valores de portlandita y calcita en %, de morteros elaborados con cales calcíticas en pasta, árido silíceo y diferente dosificación; tanto en zonas externas como internas de las probetas, determinados mediante TG.

Fases minerales	T (mínima-máxima) °C
Portlandita	455-483
Brucita	399-427
Calcita	697-870
Dolomita	748-800

Tabla 32. Rangos de temperaturas observados en los distintos tipos de morteros de las principales fases minerales.

la cual se produce la pérdida de peso de las distintas fases minerales presentes en las muestras. En la Tabla 32 se recogen los intervalos entre temperaturas mínimas y máximas observadas en los distintos tipos de morteros y en los diferentes periodos de tiempo de los ensayos efectuados. De este conjunto de temperaturas, las más bajas corresponden a la brucita, seguida de la portlandita. Los valores de temperaturas de descomposición de la calcita y dolomita se solapan casi totalmente. Esta Tabla, da una idea bastante exacta de la dificultad que presenta la identificación de las pérdidas de peso correspondientes a cada fase; y lo que es más evidente, la dificultad de identificar calcita en morteros con árido dolomítico.

A continuación se exponen las principales diferencias observadas entre las fases involucradas en el fenómeno de carbontación: portlandita, brucita y calcita. Los valores de dolomita no se contemplan ya que no se ha observado la transformación del correspondiente hidróxido a esta fase.

La portlandita:

- La temperatura de descomposición de la portlandita en morteros elaborados con cales calcíticas y árido silíceo, oscila entre 455-483 °C (calculadas a los 10 días de la elaboración de las probetas y a los 3 años, respectivamente). Los principales hechos que se pueden destacar en relación a las variaciones de temperatura de descomposición de este mineral son:

- Valores de temperatura casi siempre menores en zonas externas de la probeta.

- Para morteros con cales calcíticas en polvo, en la zona externa de la probeta, los valores finales (a los 3 años de la elaboración) son menores (470 °C) a los observados en la zona interna (en torno a los 480 °C), aunque en las primeras fechas de los ensayos, estos son bastante similares. Lo mismo sucede en el caso de morteros elaborados con cales en pasta reciente, en este caso la temperatura media observada a los 3 años de la elaboración de las probetas es de 469 °C. Estos valores que son muy similares entre estos dos tipos de morteros, coinciden con las observaciones efectuadas en el estudio de las cales (Capítulo IV.1.1); donde tanto la morfología como el tamaño de cristal de la portlandita de ambas cales, son semejantes. Los tamaños de temperatura de descomposición más altos son congruentes con un tamaño de cristal mayor (lo que ocurre en las cales en polvo)

- En morteros con cales envejecidas (con 1 año y 14 años de envejecimiento), se produce el hecho contrario; en los primeros días de los ensayos la portlandita se caracteriza por una temperatura de descomposición mayor que al final del ensayo. Estos valores son además bastante diferentes en la cal de 14 años de envejecimiento (475 °C a los 10 días y 455 °C a los tres años).

- Cuando en el mortero está presente el metacaolin, la temperatura de descomposición de la portlandita es más alta (a los 10 días es de 481 °C). Probablemente porque los cristales de portlandita más pequeños, se han descompuesto al reaccionar con el metacaolin y forma silicatos y aluminosilicatos cálcicos).

Aunque estos datos son muy parecidos, las ligeras variaciones pueden ser relacionadas con el valor $A_{(0001)}$ obtenido mediante DRX, en el que valores inferiores a 0.4, implica menores temperatura

de descomposición de la portlandita en los últimos días del ensayo. Por el contrario cuando este valor es superior a 0.4, los resultados se invierten, y resulta más difícil descomponer la portlandita en los primeros días del ensayo. Además está en relación directa con el tamaño de partícula, ya que las menores temperaturas corresponden a cristales de portlandita más pequeños. Que los valores sean siempre menores en zonas externas de la probeta, quizás se deba a la inestabilidad de esta fase que está en contacto más directo con la superficie externa de la probeta donde la portlandita tiene más probabilidad de transformarse a calcita al estar expuesta al CO_2 atmosférico. En cuanto a morteros elaborados con metacaolín, es lógico que la temperatura de descomposición de la portlandita se haga mayor, ya que la función del metacaolin como aditivo puzolánico es la de reaccionar fácilmente con la cal.

- Cuando el árido empleado en la elaboración de los morteros es carbonatado (calcítico y dolomítico), los valores de la temperatura de descomposición de la portlandita son mayores que los observados en los morteros elaborados con árido silíceo. Esto puede suceder por que la portlandita está creando enlaces más fuertes con el árido carbonatado, reduciendo las discontinuidades de la matriz y aumentando el contacto entre la matriz y el árido (Skoulikidus et al.; 1996), por lo tanto aumentando su temperatura de descomposición. Estos valores son más altos en los primeros días del ensayo, y disminuye hacia el final del ensayo donde cada vez va quedando menos portlandita por transformarse a calcita.

- Si la cal empleada es dolomítica (ya sea en polvo o en pasta), la temperatura de descomposición de la portlandita es más alta que en el resto de morteros ya que su tamaño de cristal en grande.

La brucita:

- El intervalo de temperatura de descomposición (399-427) de este mineral, se sitúa por debajo del límite inferior de la portlandita. Los valores mayores corresponden a zonas internas de la probeta, aunque no parece verse afectado por la naturaleza de la cal (en polvo o en pasta).

La calcita:

- Cuando el árido empleado es silíceo, la temperatura de descomposición de la calcita es más baja que si el árido empleado es carbonatado (calcítico y dolomítico). Hay que tener en cuenta que en el caso de morteros elaborados con árido silíceo, toda la calcita existente en el mortero proviene de la carbonatación de la portlandita, por lo tanto, su tamaño de grano es más pequeño y necesita menos temperatura para su descomposición. Sin embargo, en morteros que ya contienen carbonato (cálcico o magnésico) procedente del árido, sus cristales son más grandes y de mayor desarrollo, lo que puede implicar que su temperatura de descomposición sea mayor. Sin embargo, estas diferencias de temperatura no son tan significativas, lo que impide diferenciar mediante TG la calcita del árido y de carbonatación.

Del estudio mediante análisis termogravimétrico se puede concluir que:

- Esta técnica ha proporcionado datos útiles sobre la relación existente entre calcita y portlandita a lo largo del tiempo debido a la carbonatación de esta última, como ha quedado reflejado en las Tablas 30 y 31 (salvo algunas excepciones). El interés de esta técnica deriva en poder estimar el grado de carbonatación de los morteros a partir de los porcentajes correspondientes de portlandita y calcita en los distintos periodos de tiempo.

- Generalmente las variaciones de la temperatura han seguido las siguientes pautas:

  - A igualdad de tiempo, los valores más altos de la temperatura de descomposición de la portlandita se da en zonas internas de la probeta.

- Se produce una variación de la temperatura con el tiempo de carbonatación, de tal forma que la temperatura a la cual la portlandita se destruye, disminuye conforme aumenta el tiempo.

- A mayor grado de envejecimiento de la cal, el límite superior de la temperatura de descomposición de la portlandita disminuye. Se puede explicar porque los tamaños de partícula de esta fase son menores y resulta más fácil descomponerla.

- Se podría discriminar mediante esta técnica la fracción de carbonato procedente del proceso de carbonatación del hidróxido (primera parta de la curva del termograma) y la de carbonato de calcio procedente del árido (corresponde con el incremento de la pendiente del termograma), (Deloye, 1995), siempre y cuando la diferencia de tamaño entre ambos tipos de carbonato sea representativa.

- Con esta técnica también se pone de manifiesto que la carbonatación no se ha completado transcurridos 3 años desde la elaboración de los morteros dada la existencia de portlandita en cantidades bastantes significativas.

Por lo tanto, el tiempo de envejecimiento y el tamaño de cristales de una muestra, son dos factores determinantes en la temperatura de descomposición (Hatakeyama y Quinn, 1994). Según estos autores, el envejecimiento de una muestra (en esta caso referido al tiempo de carbonatación), debe aumentar la temperatura de descomposición, aunque se ha observado el fenómeno contrario, ya que la portlandita conforme aumenta el tiempo de carbonatación necesita temperaturas más bajas para descomponerse, y puede ser explicado por la inestabilidad de esta fase por su transformación a calcita. En cuanto al tamaño de cristal, los datos obtenidos si son coincidentes con los presentados por estos autores. Las partículas más finas necesitan menos temperatura para descomponerse y las grandes, además de necesitar una mayor temperatura, producen un gradiente térmico, ya que la descomposición comienza por la superficie del cristal hacia el interior, formando así escalones térmicos más anchos por necesitar más tiempo y más temperatura de descomposición. También juega un papel muy importante la homogeneidad entre partículas de una muestra, ya que si las partículas de muestras, son más o menos del mismo tamaño, se queman al mismo tiempo, es lo que sucede con la cal de 14 años de hidratación.

b) Evaluación del proceso mediante pruebas con fenolftaleina.

Los datos obtenidos mediante este ensayo han de ser tratados con cierta cautela dada la heterogeneidad de las muestras así como que de cada probeta de dimensiones normalizadas (4x4x16) sólo se estudian tres secciones; ya que los cortes de las probetas se efectuaron en los intervalos de tiempo indicados y conservando la misma distancia en las tres direcciones del espacio, es decir, obteniéndose cuatro porciones de 4x4x4cm. Por lo tanto, en una probeta se puede estudiar lo que sucede con este ensayo en tres intervalos de tiempo consecutivos (p.e. 10, 28 y 49 días), el resto de los ensayos se efectúan sobre otras probetas distintas.

Se trata de una técnica cuantitativa bastante rápida, ya que se puede saber con certeza si una muestra de mortero contiene solo portlandita (proporciona coloración rojiza), esta fase mineral más calcita (corona de carbonatación) o únicamente calcita (no se tiñe de color rojo el mortero). En este sentido, se ha observado una evolución positiva (corona incolora que avanza hacia el núcleo de la probeta) con el tiempo en todos los tipos de morteros ensayados, aunque la forma de manifestarse ha sido distinta:

- Corona más o menos uniforme que avanza hacia el núcleo (Figura 41) y que denominaremos como ***Modelo Tipo 1***.

  La forma de presentarse esta corona puede ser bastante irregular (Figura 42), principalmente ensanchándose hacia la superficie en la que se apoya

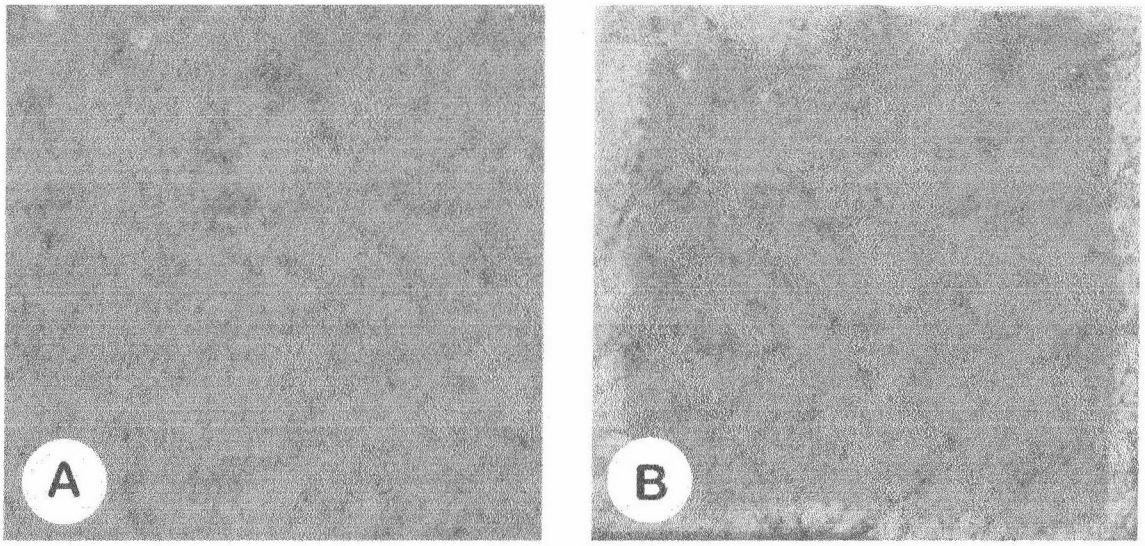


Figura 41. Fotografía que representa un mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo. A- a los 10 días de la elaboración de la probeta y B- a los 49 días de su elaboración.

la probeta y siendo cada vez más irregular conforma avanza el tiempo de carbonatación de los morteros. En la Figura 42 A y B, se observa como la corona tiene una anchura menor sobre la cara en la que se apoya, y bastante mayor en el resto de caras o superficies libre donde el CO_2 atmosférico penetra con más facilidad, pero en el caso de la Figura 42 C es distinto, ya que las caras laterales de la probeta presentan una anchura de la corona mayor que la cara superior, en este caso habría que pensar que dado que estos morteros son materiales muy heterogéneos, la parte superior de la probeta quizás se caracterice por una porosidad menor, donde el CO_2 acceda con menos facilidad que en las superficies laterales.

El modelo Tipo 1 se ha observado en morteros preparados con cales calcíticas en polvo y con cales dolomíticas, tanto en polvo como en pasta.

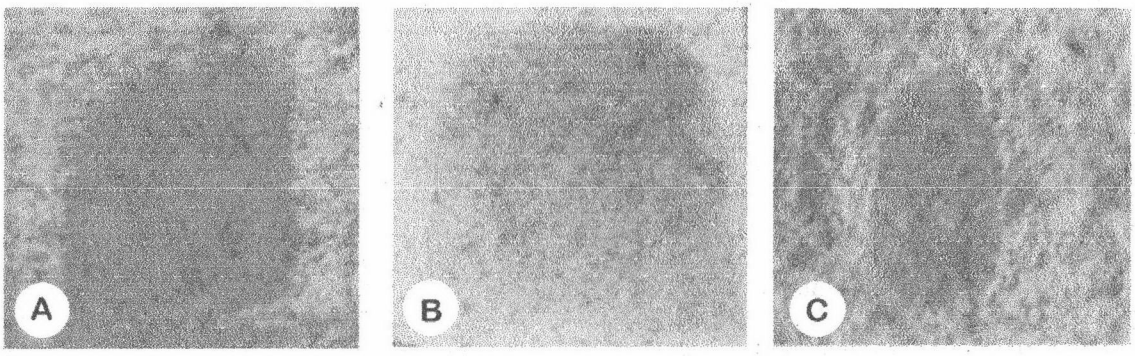


Figura 42. Fotografía que representa distintos tipos de corona de carbonatación. A- núcleo central y superficie sobre la que se apoya la probeta, rojiza. Próximo al núcleo rojizo se observa una zona rosácea. B- la corona se ensancha hacia la superficie en la que se apoya la probeta, además adquiere tonalidad rosa. C- la corona no ha sido homogénea hacia el interior, ya que la parte inferior de la probeta es la superficie sobre la que se apoya.

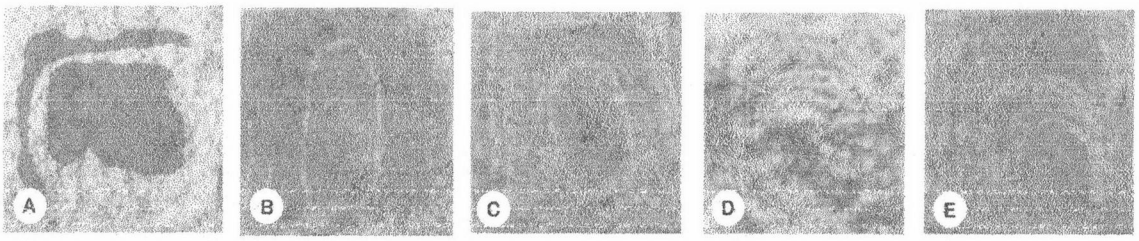


Figura 43. Diferentes ejemplos del modelo Tipo 2. A- modelo de carbonatación más simple. B- núcleo central y bandas paralelas laterales a la probeta. C- círculos más o menos concéntricos. D- bandas alternantes concéntricas. E- el núcleo principal se apoya sobre una de las aristas inferiores no estando centrado.

- Otra disposición que denominaremos como ***Modelo Tipo 2,*** se caracteriza por la alternancia de anillos de diferente coloración. El avance del frente no es uniforme, se manifiesta como una alternancia de bandas concéntricas al borde de la probeta que indican zonas ricas en portlandita y zonas ricas en calcita. También en este caso se han observado morfología más irregulares (Figura 43).

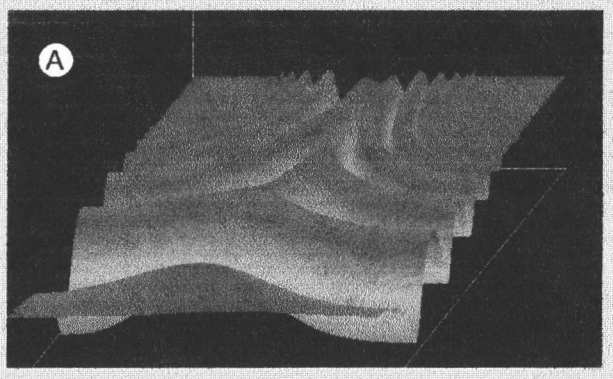
  El modelo Tipo 2 se ha observado en morteros con cales calcíticas en pasta; también aunque ocasionalmente y de forma no muy clara, en morteros de cales calcíticas en polvo.

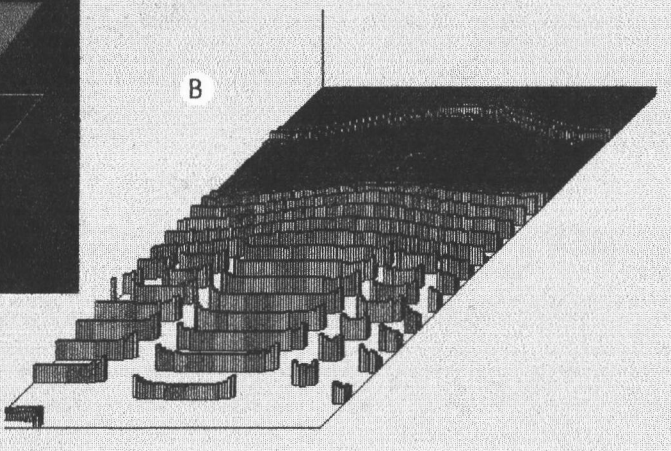
  El modelo Tipo 2, nos recuerda a los *"anillos de Liesegang"*, término que aplica a estructuras periódicas caracterizadas por una serie de bandas de precipitación concéntricas separados por espacios vacíos de precipitados formados por precipitación periódica y rítmica (http:// www.fast-health.com). Este fenómeno fue descubierto por el químico alemán Rafael Eduard Liesegang (18691947) investigando las reacciones que ocurren en los geles utilizados como soporte de placas fotográficas (como reacciones de precipitación periódicas). En la naturaleza se han descrito fenómenos similares como la zonación y bandeado de cristales, rocas orbiculares, etc; todos ellos en el campo de la geología (Krug et al.,1996; Shahabpour, 1998). Además se han descrito numerosos fenómenos de anillos de Liesegang en compuestos químicos e incluso en el campo de la medicina (Kumar y Jain, 2000; Chenson, 2001) y de biología como bandeado de colonias microbianas (Krub y Brabdtstädter, 1999) (Lámina VIII). En la bibliografía aparecen descritas numerosas simulaciones en laboratorio y propuestos diversos modelos matemáticos. Es un tema muy controvertido en cuanto al mecanismo que lo genera (Kuo et al., 1997; Sultan y Halabieh, 2000 Chacron y L´Heureux, 1999). En el caso de los morteros de cal (Rodríguez y col., 2001), la formación de anillos de liesegang puede ser explicado por la teoría de la sobresaturación de Ostwald-Prager (o prenucleación). Sin embargo la posibilidad de generación de anillos de Liesegang por fenómenos de "Ostwald ripening" no queda descartado, lo que permitiría explicar la formación de este tipo de estructura según el modelo de "Crecimiento competitivo de partículas" o de postnucleación (Feeney et al.,1983).

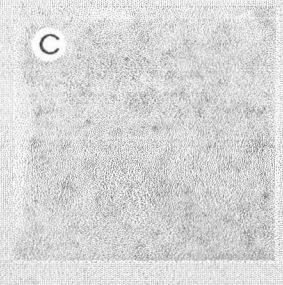
  La portlandita, como fase mayoritaria en los primeros días de los ensayos, se solubiliza en el interior del agua de los poros a través de las siguientes reacciones:

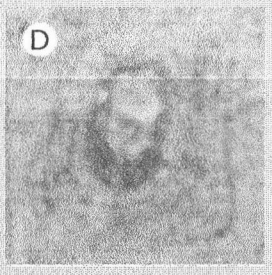
$$Ca(OH)_{2\,(s)} = Ca(OH)_{2\,(ac.)}$$
$$Ca(OH)_{2\,(ac.)} = Ca(OH)^{+} + (OH)^{-}$$
$$Ca(OH)^{+} = Ca^{2+} + (OH)^{-}$$

Cuando el CO_2 de la atmósfera penetra a través del sistema poroso, donde existe agua se forman iones bicarbonatos y carbonatos de acuerdo con:









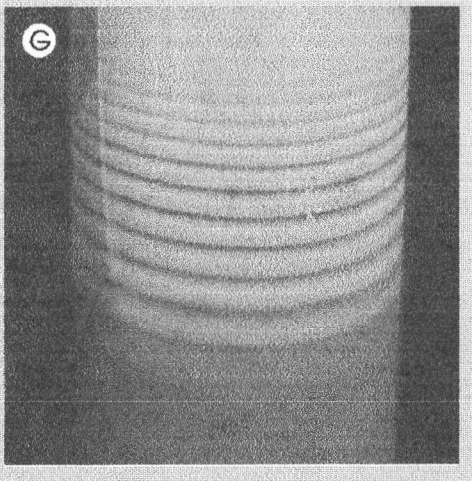


Lámina VIII

A- Modelo de prenucleación (en Internet:htto://wwitp.physik.tu-berlin.d/~krug/geol_on.html).
B- Modelo de postnucleación (en Internet:htto://wwitp.physik.tu-berlin.d/~krug/geol_on.html).
C- Probeta de mortero de cal con corte perpendicular sobre su dirección más larga.
D- La misma probeta anterior a la que se le ha aplicado fenolftaleina sobre la superficie, mostrando anillos de Liesegang.
E- Fotografía de campo que muestra anillos de Liesegang sobre la superficie de un mortero de cal de revestimiento.
F-Detalle de una zona de falla mostrando anillos de Liesegang (en Internet: http://www.ucm.es/info/crismine/Gomera.htm).
G-Simulación en el laboratorio de geles de sílice formando anillos de Liesegang (en Internet: http//qsad.bu.edu/ogaf/lies.html).

$$CO_{2\,(g)} = CO_{2\,(ac.)}$$
$$CO_{2\,(ac.)} + H_2O = HCO_3^- + H^+$$
$$HCO_3^- = CO_3^{=} + H^+$$

Los iones carbonato producto de la reacción del CO_2 y del agua contenida en los poros, reaccionan con los iones de calcio existentes en disolución y que proceden de la solubilización de la portlandita. En este momento y si las condiciones del medio son las apropiadas precipita la calcita. Esta precipitación conlleva un cambio de pH (de básico a neutro) que puede ser explicado por mecanismos de difusión, es lo que sucedería en el Modelo 1. Para explicar el Modelo 2, hay que imaginar una situación intermitente del Modelo 1, con cambios en las condiciones de equilibrio y que podría ser explicado por mecanismos de difusión-precipitación (Rodríguez-Navarro y col., 2001). Cada una de las bandas que se producen en los anillos de liesegang se corresponden con condiciones idóneas de precipitación de calcita y de portlandita alternantes.

Que el Modelo 2, se haya observado principalmente en morteros elaborados con cales en pasta, puede ser atribuido a las características de estas cales ya que la reducción de tamaño de los cristales de portlandita en función del tiempo de hidratación de la cal, incrementa su solubilidad y su área superficial, lo que implica también más capacidad de retener agua proporcionando un medio más idóneo para que se desarrolle el modelo en "anillos de liesegang".

Los anillos de Liesegang en morteros de cal puede ser explicado mediante dos teorías. La primera de ellas, es la *Teoría de Sobresaturación de Ostwald* (Ostwald, 1897) cuyo desarrollo matemático fue completado por Prager (1956), la cual asume que la cristalización (en un sistema supersaturado) es discontinua, las condiciones espacio temporales de cristalización, determinan las bandas de los anillos de Liesegang, y la precipitación se produce de forma directa (las primeras bandas de cristalización son más estrechas y se van haciendo más anchas hacia el interior de la probeta). Esta teoría tampoco explica la formación de estructuras anómalas, como los anillos helicoidales, ya que en este caso concreto el frente de difusión se realiza hacia el interior de la probeta desde su superficie externa, pero se han descrito casos similares de anillos de Liesegang sobre superficies planas (Lámina VIII). La segunda teoría, que es una modificación de la primera, es la *Teoría de Postnucleación o Crecimiento competitivo de partículas* (Feeney et al.,1983), que explica tanto las estructuras inversas (las primeras bandas son más anchas y se van haciendo más estrechas hacia el interior de la probeta) (ver Figura 44) como la formación de anillos en medios homogéneos. En este caso las inestabilidades se propagan periódicamente, las partí-

Figura 44. Evolución de los anillos de Liesegang en un mortero elaborado con cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:3). Se observa como las bandas iniciales son más anchas hasta el 2° mes, después se van haciendo cada vez más finas hasta los 18 meses. Además, a medida que progresa la carbonatación, el número de bandas es cada vez mayor.

culas más grandes crecen a expensas de la más pequeñas (caso de los morteros de cal envejecida) que son más son más solubles.

Las observaciones más relevantes obtenidas con la aplicación de fenolftaleina sobre secciones de las probetas de morteros recién cortadas han sido:

- En los morteros con cales dolomíticas se ha producido exclusivamente el Modelo 1, una corona de color blanco que avanza con el tiempo hacia el núcleo de la probeta *"difusión-precipitación controlada"*.

- En las cales calcíticas, ha dependido la forma de apagado de la cal:
  - En las cales en polvo, generalmente se ha presentado el Modelo 1, aunque de forma no muy clara también se ha podido observar en casos aislados el Modelo Tipo 2.
  - En las cales en pasta , la forma más evidente de manifestarse los anillos de Liesegang ha sido en cales de 14 años de envejecimiento. El proceso por tanto es de tipo *"difusión-reacción no lineal"*

- Se ha observado una disminución en la intensidad de la coloración rojiza (rojo vinoso a rojo pálido) desde la fase de ensayo en el mortero fresco hasta el mortero en progresivo endurecimiento.

- Este ensayo ha proporcionado datos fiables en cuanto a la estimación del grado de carbonatación de un mortero a pesar de ser difícil cuantificar su intensidad. Se puede intentar una valoración cuantitativa del grado de carbonatación en función del avance de la corona en el Modelo 1, o por la disminución del ancho de las bandas en el Modelo 2, y también por la variación de la intensidad de la tinción al aplicar la fenolftaleina sobre superficies recién cortadas en algunos casos.

IV.2.2.2. Cambio de las propiedades físico-mecánicas.

La mayoría de los ensayos recogidos en este apartado, así como en el de los tratamiento de consolidación y protección (Capítulo IV.2.3) y comportamiento de los morteros frente a ensayos de alteración acelerada (Capítulo IV.2.3), se comenzaron una vez se consideró transcurrido un tiempo óptimo en el curado de los morteros, siempre basado en los datos obtenidos mediante otras técnicas como la DRX, TG y ultrasonidos. Se consideró este adecuado cuando apenas se observaban variaciones en el comportamiento de los morteros y las medidas se estabilizaban. Este periodo se estimó entre los 18 meses y los 2 años desde la elaboración de las probetas. En general, los ensayos de este capítulo se efectuaron a los 18 meses (porosimetría de inyección de Hg, propiedades hídricas, colorimetría, entre otras) y los precedentes, a los 2 años, con el objeto de que dichos ensayos no se solaparan en el tiempo, dado el elevado número de muestras empleadas en cada uno de los ensayos.

a) Análisis del sistema poroso.

- **Saturación de agua en vacío.**

Permitió calcular de forma simple la porosidad eficaz de las probetas de mortero, es decir, la porosidad accesible al agua, aunque el ensayo no proporciona información sobre el tamaño de poros. El ensayo se efectúo a los 18 meses de la elaboración de las probetas por los motivos que se han indicado anteriormente, no pudiéndose efectuar a los diez días como el ensayo de porosimetría de inyección de Hg, ya que a esta edad tan temprana y dada la baja consistencia de los morteros, en contacto con agua se deshacían con excesiva facilidad.

Los resultados de los morteros del Grupo I, elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta), los distintos áridos y metacaolin, se exponen en la Tabla 33.

Para este periodo de tiempo, se observa que los valores más elevados de porosidad eficaz se presentan en los morteros elaborados con metacaolín, que además

se caracterizan por tener la velocidad de propagación de ultrasonidos más baja, como veremos en el *Apartado (d) Medida de propagación de los pulso ultrasónicos* de este Capítulo, lo que indica la existencia de numerosos espacios vacíos en los cuales estas ondas sufren una atenuación. Este hecho resulta curioso ya que existe el convencimiento de que un aditivo puzolánico debe disminuir la porosidad respecto a la pasta de referencia (mortero de cal calcítica en polvo y el correspondiente árido). Aunque, como se indicará más adelante, la porosidad eficaz disminuye en el transcurso del tiempo (carbonatación), y se reduce el tamaño de acceso de poro.

Comparando los morteros elaborados con cales en polvo y en pasta, estos últimos tienen una porosidad mucho menor que los elaborados con cales en polvo. En relación al tipo de árido, parece que el calcítico proporciona mayor porosidad al mortero, seguido del dolomítico y por último del silíceo, tendencia que se cumple en cualquiera de las agrupaciones anteriores.

La adición de metacaolin influye incrementando el valor de la porosidad, pero ello puede resultar lógico dado la morfología de los cristales de esta sustancia y su influencia en aminorar el grado de compactación de los morteros. Estas partículas que tienen carga superficial negativa intrínseca, se repelen entre sí y son compensadas en la zona más próxima por los iones positivos de la disolución acuosa. Se producen interacciones *borde con cara* entre partículas (*"estructura en castillo de naipes"*), que producen estructuras más voluminosas (y huecas) debido a la morfología específica de sus cristales (planares y fibras). Los iones positivos se adhieren a las superficies de las partículas de arcilla y estas tienden a ser atraídas a la misma capa de cargas positivas. Las cargas superficiales de los bordes de las partículas de arcillas llegan a ser progresivamente más positivas a pH más bajos debido a la absorción de iones OH^-, produciendose una repulsión de la doble capa (González López, 2000).

También puede ser explicado porque en estos morteros tenemos menor cantidad de portlandita, ya que ha sido sustituida en un 10% por metacaolin, por lo tanto menos posibilidad de formar calcita, que supone una disminución del sistema poroso, en este caso se produce el fenómeno contrario.

La densidad real calculada, no parece guardar ninguna relación con los materiales empleados en la elaboración de los morteros (densidades en g/cm^3 : cuarzo=

Muestras		P(%)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)
Árido silíceo	cal en polvo	27.7	2.33	1.68
	cal en pasta	21.6	2.19	1.72
	cal en polvo + metacaolin	32.7	2.43	1.64
Árido dolomítico	cal en polvo	27.6	2.36	1.71
	cal en pasta	21.1	2.41	1.91
	cal en polvo + metacaolin	35.2	2.58	1.67
Árido calcítico	cal en polvo	31.8	2.38	1.62
	cal en pasta	23.6	2.26	1.73
	cal en polvo + metacaolin	35.7	2.48	1.59

Tabla 33 . Porosidad (en %), densidad real y aparente (en g/cm^3) de los morteros del Grupo I, elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta), calculados mediante saturación de agua en vacío, a los 18 meses de la elaboración de las probetas.

Muestras		P(%)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)
Cal calcítica	en polvo	27.7	2.33	1.68
	en pasta	21.6	2.19	1.72
Cal dolomítica	en polvo	26.3	2.29	1.69
	en pasta	22.3	2.12	1.64

Tabla 34. Porosidad (en %) y densidad real y aparente (en g/cm^3) de morteros elaborados con árido silíceo y cales calcíticas y dolomíticas, calculados mediante saturación de agua en vacío, a los 18 meses de la elaboración de las probetas.

= 2.6; calcita = 2.71; dolomita = 2.84. portlandita = 2.3, brucita = 2.5 y caolinita = 2.6). Se ha observado que los morteros más densos son los elaborados con metacaolin y de estos los elaborados con árido dolomítico.

En los morteros del Grupo II, la composición de la cal (dolomítica), parece no influir decisivamente en el valor de la porosidad, si lo comparamos con los mismos morteros pero con cales calcíticas del Grupo I, se observa que los valores más altos corresponden a la cal en polvo y de estas, a la cal calcítica. Estos valores se expresan en la Tabla 34. También se puede observar que las cales calcíticas tienen mayor densidad real que las dolomíticas, por lo tanto en este caso el factor dolomítico (que es más denso de los dos carbonatos), no afecta el resultado final.

En el caso de morteros elaborados con cales de diferente tiempo de hidratación y dosificación (morteros del Grupo III) (Tabla 35), los resultados obtenidos reflejan que, el mortero elaborado con cal de 14 años de hidratación y dosificación (1:3), tiene la misma porosidad que el elaborado con cal en polvo del Grupo I (27,7%). En este grupo de morteros se han observado los valores de porosidad más bajos sobre todo para las dosificaciones (1:4).

Esta reducción de la porosidad al aumentar la dosificación del árido, es lógica puesto que el árido cumple precisamente esa función, es decir, favorecer el empaquetamiento, por lo tanto disminuir el volumen de huecos. Una vez más, los datos de densidad no son coherente ya que los morteros de dosificación (1:4) deberían tener una densidad real más alta.

En conjunto, los valores no presentan una gran dispersión, la mayoría de los morteros tienen una porosidad eficaz que

Muestras		P(%)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)
Cal de 1 año de hidratación	(1:3)	21.6	2.19	1.72
	(1:4)	18.1	2.18	1.78
Cal de 14 años de hidratación	(1:3)	27.7	2.33	1.68
	(1:4)	20.1	2.24	1.79

Tabla 35. Porosidad (en %), densidad real y aparente (en g/cm^3) de morteros elaborados con cales calcíticas de distinto tiempo de hidratación, árido silíceo y dosificaciones (1:3) y (1:4), calculados mediante saturación de agua en vacío, a los 18 meses de la elaboración de las probetas.

varía entre 20 y 32 %; valores por otra parte, aconsejables en morteros utilizados en intervenciones de Conservación en le patrimonio Edificado. Indicar que, la discrepancia en los valores de densidad real puede deberse a errores intrínsecos del método de medida.

- **Porosimetría de inyección de Hg (PIM).**

A pesar de las limitaciones de esta técnica (roturas a alta presión de la muestra, fracturas inducidas durante su preparación, existencia de poros en cuello de botella que son contabilizados como si todo el poro grande estuviese ocupado por poros del diámetro de acceso, etc.) y que algunos autores la consideran una técnica de fiabilidad dudosa (Punuru et al., 1990), los datos obtenidos son imprescindibles para conocer el sistema poroso de los morteros, es decir, el volumen poroso accesible al mercurio, dato que permite hacer una comparación entre los diferentes morteros y evaluar como se modifica el sistema poroso en el proceso de la carbonatación. En el caso de esta memoria, esta técnica ha resultado ser bastante fiable ya que la repetición de algunas muestras ha proporcionado datos similares sistemáticamente. Las determinaciones se han realizado a los 10 días y 18 meses desde la elaboración de las probetas de morteros, y la distribución de tamaño de acceso de poro, así como el dato de porosidad total, han sido bastante concordantes en ambos casos, salvo las variaciones producidas con motivo de la carbonatación de los morteros y que se detallarán a continuación.

Los valores de porosidad accesible al mercurio en morteros elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta), distintos áridos y metacaolín (morteros del Grupo I) se recogen en la Tabla 36.

Si nos fijamos en estos datos se deduce que el tipo de árido y el empleo de metacaolin, dan lugar a diferencias significativas en la porosidad total. En lo que se refiere al árido, el que mayor porosidad ha proporcionado a los morteros ha sido el árido dolomítico, independientemente de que la cal empleada sea en polvo o en pasta, a diferencia de los datos de porosidad obtenidos mediante saturación de agua en vacío, donde el árido calcítico es el que ha proporcionado mayor porosidad aunque la dispersión de los valores medidos con ambas técnicas, es relativamente pequeño, por lo que estos cambios podrían ser debidos a errores inherente a las dos técnicas. El metacaolin por su parte ha dado lugar en todos los casos a un aumento de la porosidad, si se compara con los datos de

Muestras		$P_{10\ días}$ (%)	$P_{18\ meses}$ (%)
Árido silíceo	cal en polvo	31	29
	cal en pasta	31	28
	cal en polvo + metacaolin	33	31
Árido dolomítico	cal en polvo	35	32
	cal en pasta	38	36
	cal en polvo + metacaolin	41	36
Árido calcítico	cal en polvo	32	30
	cal en pasta	36	21
	cal en polvo + metacaolin	37	33

Tabla 36. Valores de volumen poroso accesible al mercurio de morteros elaborados con diferentes cales calcíticas, áridos y metacaolin, expresados en % de volumen total.

morteros de la misma composición en cuanto al aglomerante y árido usado; dato concordante con los obtenidos en saturación de agua en vacío.

Los resultados de distribución de tamaño de poro de este grupo de morteros (Grupo I) se representan en la Figura 45. Se observa que las cales en polvo (Figura 45 1a, 2a y 3a) dan lugar a un elevado contenido en microporos (radio de acceso de poros comprendido entre 1 y 0.1 μm). Las cales en pasta (Figura 45 1b, 2b y 3b) en general, se han caracterizado por contener dos poblaciones mayoritarias de poros, por un lado macroporos entre 10 y 100 μm) y por otro microporos (1 y 0.1 μm) excepto en el caso del mortero elaborado con cal calcítica en pasta y árido silíceo (Figura 45 1b), en el que los microporos alcanzan valores de las 0.01 μm de radio de acceso de poro. En el caso de los morteros elaborados con metacaolín, prácticamente tienen las mismas proporciones de macros y microporos que los morteros elaborados sin el, pero con cal en polvo. De nuevo se puede indicar que la adición de este producto no origina cambios apreciables en los morteros y, desde luego, prácticamente ninguna mejora.

En este gráfico también se ha representado las variaciones en el espectro porosimétrico que se produce entre los 10 días y los 18 meses de la elaboración de las probetas (línea azul y línea roja respectivamente). En algunos casos, se observa la disminución de los radios de accesos de los poros más frecuentes en cada tipo de mortero, es decir, el desplazamiento de estos hacia poros de menor tamaño como se puede establecer claramente en el mortero elaborado con cal calcítica en polvo, árido calcítico y metacaolín (Figura 45 3c); este hecho se debe a que el proceso de carbonatación se da por crecimiento de calcita (que tiene un volumen molar un 12 % mayor que la portlandita) en las paredes de los poros (Moorohead, 1986), con lo cual se produce un reducción del tamaño de acceso de poro.

Los morteros fabricados con cal dolomítica en polvo y en pasta (morteros del Grupo II) han tenido un comportamiento muy diferente. Por un lado la cal dolomítica en pastas ha dado lugar a una porosidad total similar a la de las cales calcíticas en polvo y en pasta y árido silíceo del Grupo I, tanto a los 10 días como a los 18 meses (Tabla 37). Sin embargo, la cal dolomítica en polvo ha originado una porosidad total muy superior a todos los morteros ensayados; esta porosidad no solo refleja el volumen poroso, sino que también incluye las grietas de retracción y fisuras así como las zonas de despegue entre la matriz y árido, defectos ya visibles desde los primeros días de los ensayos con numerosas técnicas (microscopia óptica, SEM) y por simple apreciación visual.

La distribución porométrica también ha sido diferente; la cal dolomítica en polvo produce dos poblaciones de microporos comprendidos entre 3 y 0.1 μm, importante en cuanto al % de poros que representan y otro máximo de menor desarrollo de macroporos en torno a las 20 μm (Figura 46 4a). La cal dolomítica en pasta (Figura 46 4b) se caracteriza por tener microporos de menor tamaño (entre 0.1 y 0.01 μm) y otro máximo que repre

Muestras		$P_{10\ días}$ (%)	$P_{18\ meses}$ (%)
Cal calcítica	en polvo	31	29
	en pasta	31	28
Cal dolomítica	en polvo	43	39
	en pasta	32	29

Tabla 37. Volumen poroso accesible al mercurio de los morteros del Grupo II (cales dolomíticas) comparados con los morteros de cales calcíticas y árido silíceo del Grupo I, a los 10 días y 18 meses desde la elaboración de las probetas, expresados en % de volumen total.

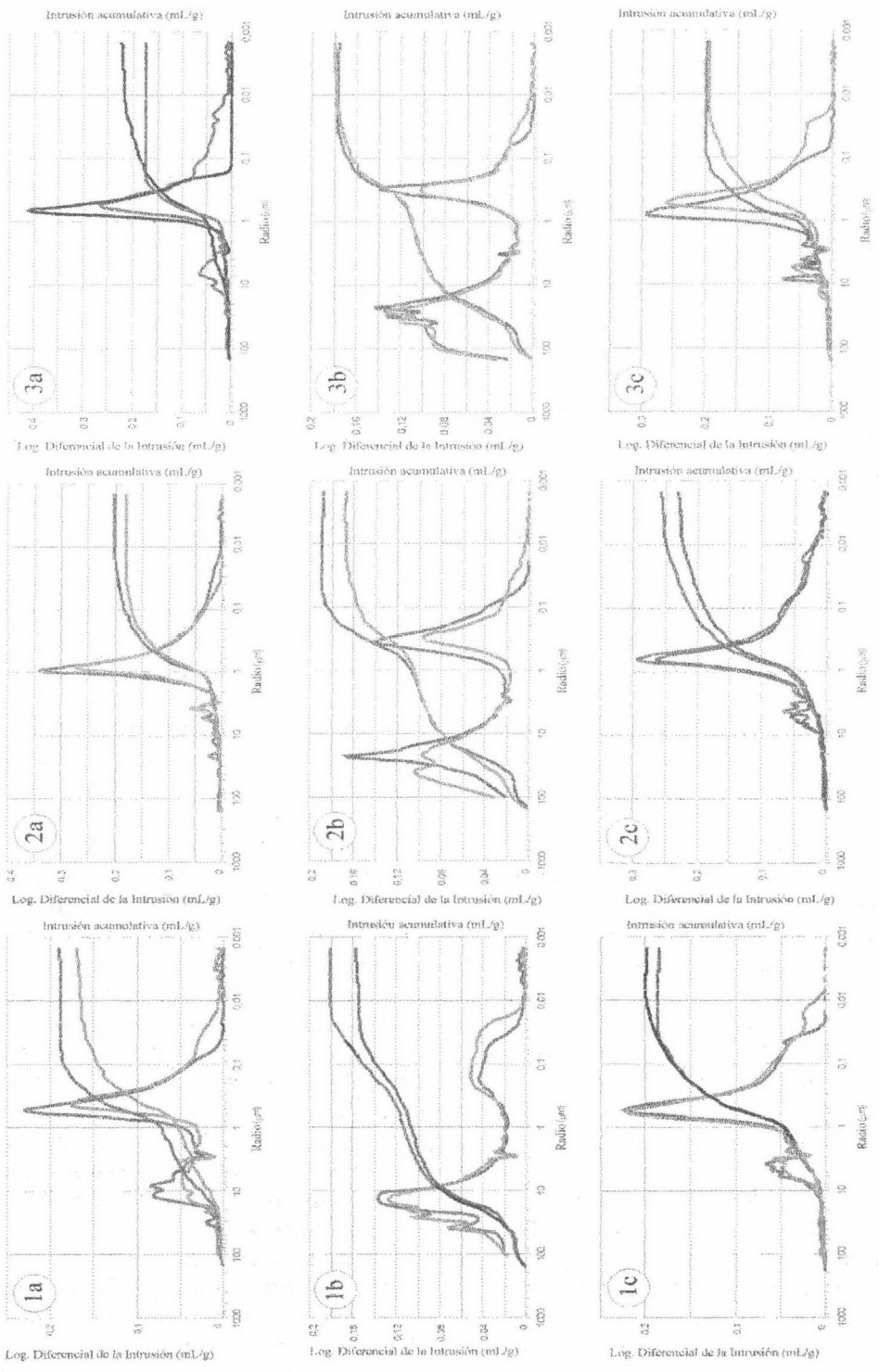


Figura 45. Gráficos de porosimetría de inyección de Hg (volumen de intrusión de Hg en ml/g, respecto al radio de acceso de poro en µm). También se han representado los valores de intrusión diferencial en ml. Las líneas azules representan los datos a los 10 días de la elaboración de los morteros y la línea roja a los 18 meses. **1a.** Mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo. **1b.** Mortero de cal calcítica en pasta y árido silíceo. **1c.** Mortero de cal calcítica en polvo, árido silíceo y metacaolín. **2a.** Mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico. **2b.** Mortero de cal calcítica en pasta y árido dolomítico. **2c.** Mortero de cal calcítica en polvo, árido dolomítico y metacaolín. **3a.** Mortero de cal calcítica en polvo y árido calcítico. **3b.** Mortero de cal calcítica en pasta y árido calcítico. **3c.** Mortero de cal calcítica en polvo, árido calcítico y metacaolín.

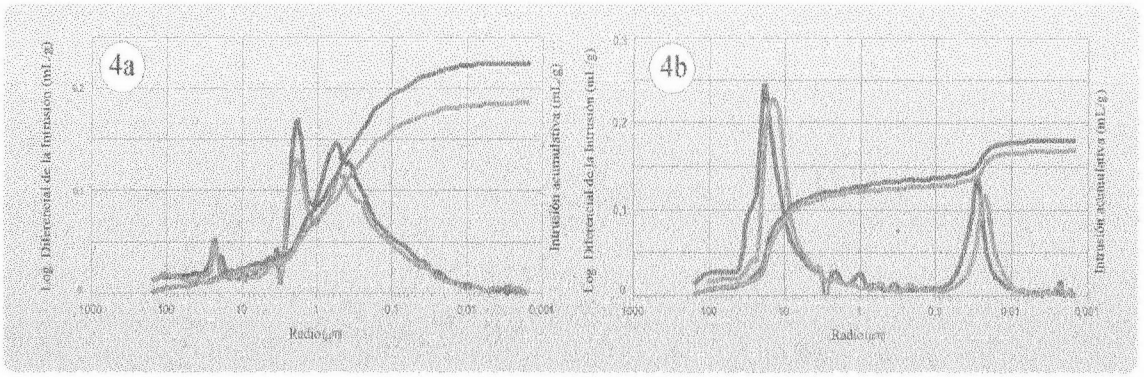


Figura 46. Gráficos de porosimetría de inyección de Hg (volumen de intrusión de Hg en mL/g, respecto al radio de acceso de poro en μm). También se ha representado los valores de intrusión diferencial en mL. Las líneas azules representan los 10 días de la elaboración de los morteros y la línea roja los 18 meses. **4a.** Mortero de cal dolomítica en polvo y árido silíceo. **4b.** Mortero de cal dolomítica en pasta y árido silíceo.

senta un porcentaje mucho más elevado de macroporos (alrededor de 25 μm). Conforme progresa la carbonatación, se produce un desplazamiento de estos máximos hacia poros de menor tamaño.

Si comparamos la Figura 46 4a y 4b con la Figura 1a y 1b, se aprecian las diferentes distribuciones de radio de acceso de poro entre morteros de cales calcíticas y de cales dolomíticas. Los morteros de cal dolomítica en polvo (Figura 46 4a) tienen los tamaños de poros concentrados en un intervalo más pequeño que los morteros elaborados con cal calcítica en polvo (Figura 45 1a). Con las cales en pasta las poblaciones de poros están mejor definidas en ambos casos, pero en la cal dolomítica en pasta (Figura 46 4b), la población de poros es mas selectiva; estos se concentran en un intervalo más pequeño (entre 0.1 y 0.01 μm) frente al intervalo de la cal calcítica en pasta que se sitúa entre 1 y 0.01 μm. En cualquier caso, como ya se ha visto con los datos de porosidad total entre los 10 días y los 18 meses, el comportamiento entre cales en pasta (calcítica y dolomítica) y cal calcítica en polvo ha sido similar, la reducción de la porosidad en el tiempo se manifiesta por un desplazamiento de los máximos de los picos, es decir que los poros se hacen más pequeño como consecuencia del crecimiento de calcita a través del sistema poros. En cambio, los morteros elaborados con cal dolomítica en polvo no se caracterizan por un desplazamiento de los poros hacia poros de menor tamaño, si no que se reduce el número de poros del mismo tamaño, y no aparecen tamaños nuevos en el transcurso del tiempo, probablemente porque la brucita no llega a carbonatarse, por lo tanto no contribuye a una reducción significativa del tamaño de acceso de poro.

En el caso del conjunto de morteros elaborados con cales calcíticas con distinto tiempo de hidratación, además de distinta dosificación, pero con el mismo árido (morteros del Grupo III), resulta llamativo que todos los valores de porosidad son muy similares (Tabla 38). Otro dato de interés en relación a las dosificaciones empleadas, es observar que la porosidad total menor se ha producido en dosificaciones altas (1:4), lo que hace pensar que las proporciones más altas de árido hacen disminuir el volumen de huecos, o lo que es lo mismo, favorecer un mejor empaquetamiento, además de dar lugar a una disminución de las grietas de retracción y fisuraciones, esta misma hipótesis ya se planteaba en apartados anteriores.

Las distribuciones de radio de acceso de poro en general son muy similares en todos estos morteros, aunque en el caso de las dosificaciones 1:4 y en cales enve-

Tipos de morteros		$P_{10\ días}$ (%)	$P_{18\ meses}$ (%)
Cal calcitica en pasta de 1 año de hidratación	(1:3)	31	28
	(1:4)	35	27
Cal calcitica en pasta de 14 años de hidratación	(1:3)	32	29
	(1:4)	29	27

Tabla 38. Volumen poroso accesible al mercurio de morteros elaborados con cales calcíticas y árido silíceo, expresados en %.

jecidas, aparece una nueva población de microporos claramente definida, en un rango de tamaños entre 0.3 y 0.02 µm (Figura 47).

Hay que destacar que de los tres grupos de morteros estudiados con ambas técnicas (saturación de agua en vacío y porosimetría de inyección de mercurio, teniendo en cuenta que en el primer caso solo se ha medido la porosidad a los 18 meses) el dato obtenido más relevante ha sido que la mayor porosidad ha corres-

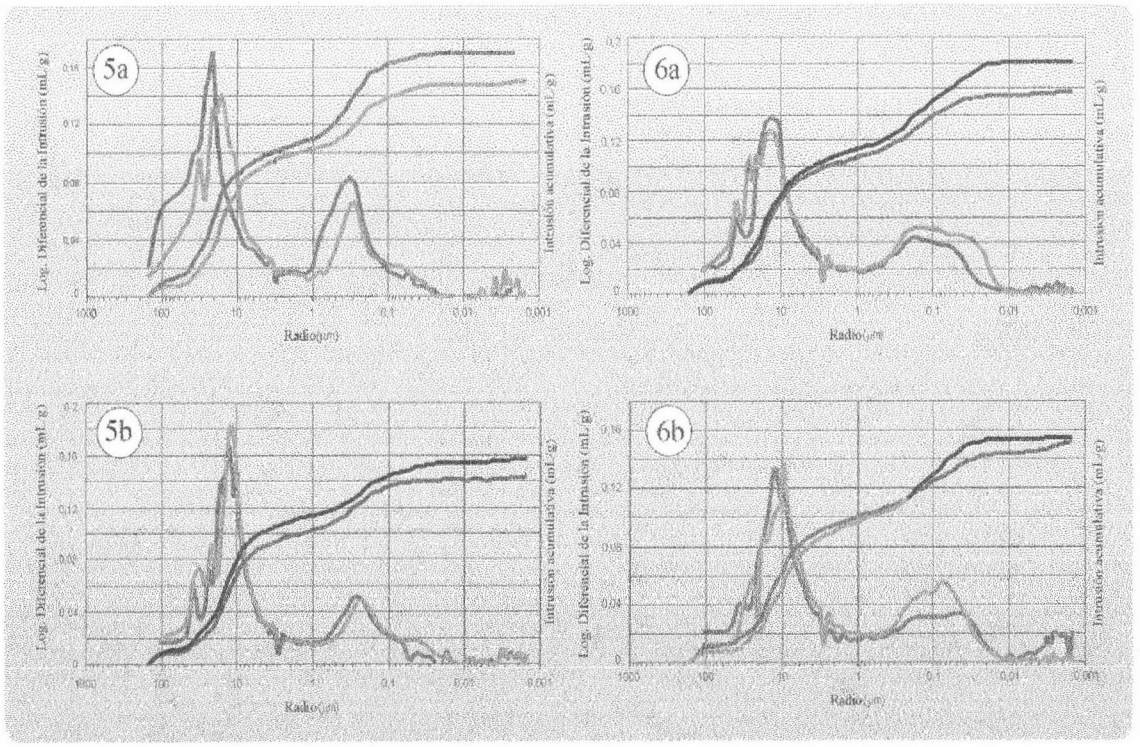


Figura 47. Gráficos de porosimetría de inyección de Hg (volumen de intrusión de Hg en ml/g, respecto al radio de acceso de poro en µm). También se han representado los valores de intrusión diferencial en ml/g. Las líneas azules representan datos a los 10 días de la elaboración de los morteros y la línea roja a los 18 meses. **5a.** Mortero de cal calcítica en pasta de un año de hidratación de dosificación (1:3) y árido silíceo. **5b.** Mortero de cal calcítica en pasta de un año de hidratación de dosificación (1:4) y árido silíceo. **6a.** Mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:3) y árido silíceo. **6b.** Mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:4) y árido silíceo.

pondido a los morteros elaborados con metacaolín. En relación a este comportamiento indicar que existen numerosos autores (sobre todo de la década de los 80) que indican el efecto contrario, es decir, que el empleo de metacaolin hace disminuir la porosidad (Niami, 1981; Marsh, 1985; Hughes, 1986); aunque en un trabajo más reciente se pone de manifiesto que la presencia de metacaolin aumenta la porosidad total respecto a la pasta de referencia (Frias y Sánchez, 2000), aunque el proceso de todas maneras es muy complejo y de hecho, todavía no ha sido explicado satisfactoriamente.

Los morteros del Grupo II se han caracterizado por presentar un valor más alto de porosidad en las cales en polvo (tanto dolomítica como calcítica) frente a las cales en pasta. En el Grupo III de morteros la porosidad menor se alcanza en el caso de las dosificaciones (1:4) respecto a la (1:3).

El proceso de carbonatación da lugar a una disminución de la porosidad total entre el mortero fresco (10 días) y el mortero endurecido (18 meses); generalmente oscila entre 6 y 10 %, excepto en morteros elaborados con metacaolin (10-2 %) y el mortero elaborado con cal en pasta de un año de hidratación de dosificación 1:4 (alrededor del 23 %).

El tipo de cal empleada (en cuanto al tiempo de envejecimiento y la forma de presentarse, tanto en polvo como en pasta) no parece afectar a este parámetro, aunque si produce una variación en la proporción entre macroporos y microporos.

El valor más alto de porosidad total corresponde al mortero elaborado con cal dolomítica en polvo y árido silíceo (43 % a los 10 días y 39 % a los 18 meses), quizás debido a su baja consistencia, ya que a simple vista se aprecia su disgregación. De cualquier forma, el conjunto de valores de porosidad total son concordantes con los de morteros tradicionales y morteros de restauración empleados en las construcciones antiguas (Gobbi, et al., 1992; Arnold, 1993; Pavia, 1994;de la Torre, 1995; Borrelli et al., 1996; Lezzerini, 1997).

En la Figura 48 se observan el aspecto que presentan los poros mediante microscopia óptica.

Se han observado poros generalmente de morfología subredondeada y de tipo fisural; además los poros de ambas morfologías pueden estar intercomunicados.

Al visualizar la porosidad con mayores magnificaciones en el SEM (Figura 49), se ha observado que:

- La porosidad subredondeada, puede corresponder a burbujas de escape de aire producidas durante el amasado y enmoldado del mortero (Figura 49.1). Casos similares se han descrito en morteros de cemento (Bache, 1966).
- la reducción de la porosidad se debe al crecimiento de calcita en los espacios vacíos, ya sean poros o fisuras (Figura 49.2, 3, 4, 5 y 6) (Bonen, 1994).

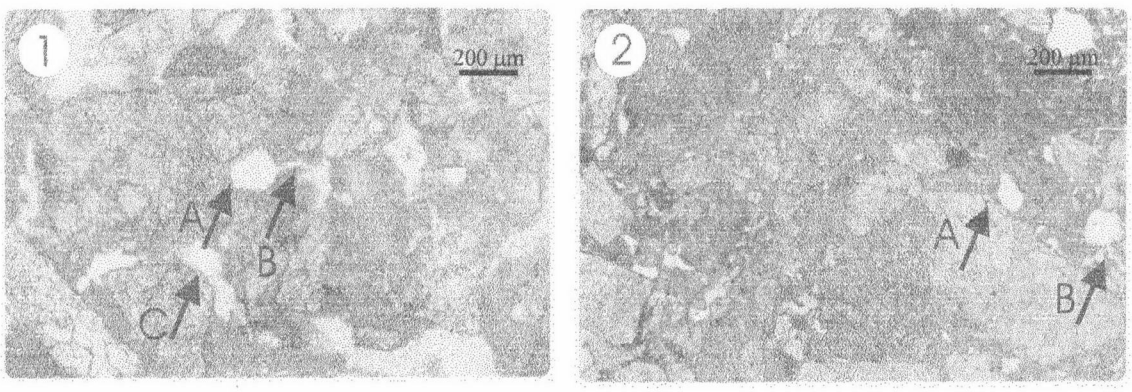


Figura 48. Aspecto que presentan al microscopio óptico dos morteros elaborados con cal calcítica y árido silíceo (1- cal en polvo, 2- cal en pasta). En ambas microfotografías se observan los poros de morfología redondeada y también de tipo fisural. A-porosidad subredondeada, B-poros intercomunicados y C-porosidad fisural (visto con nicoles paralelos).

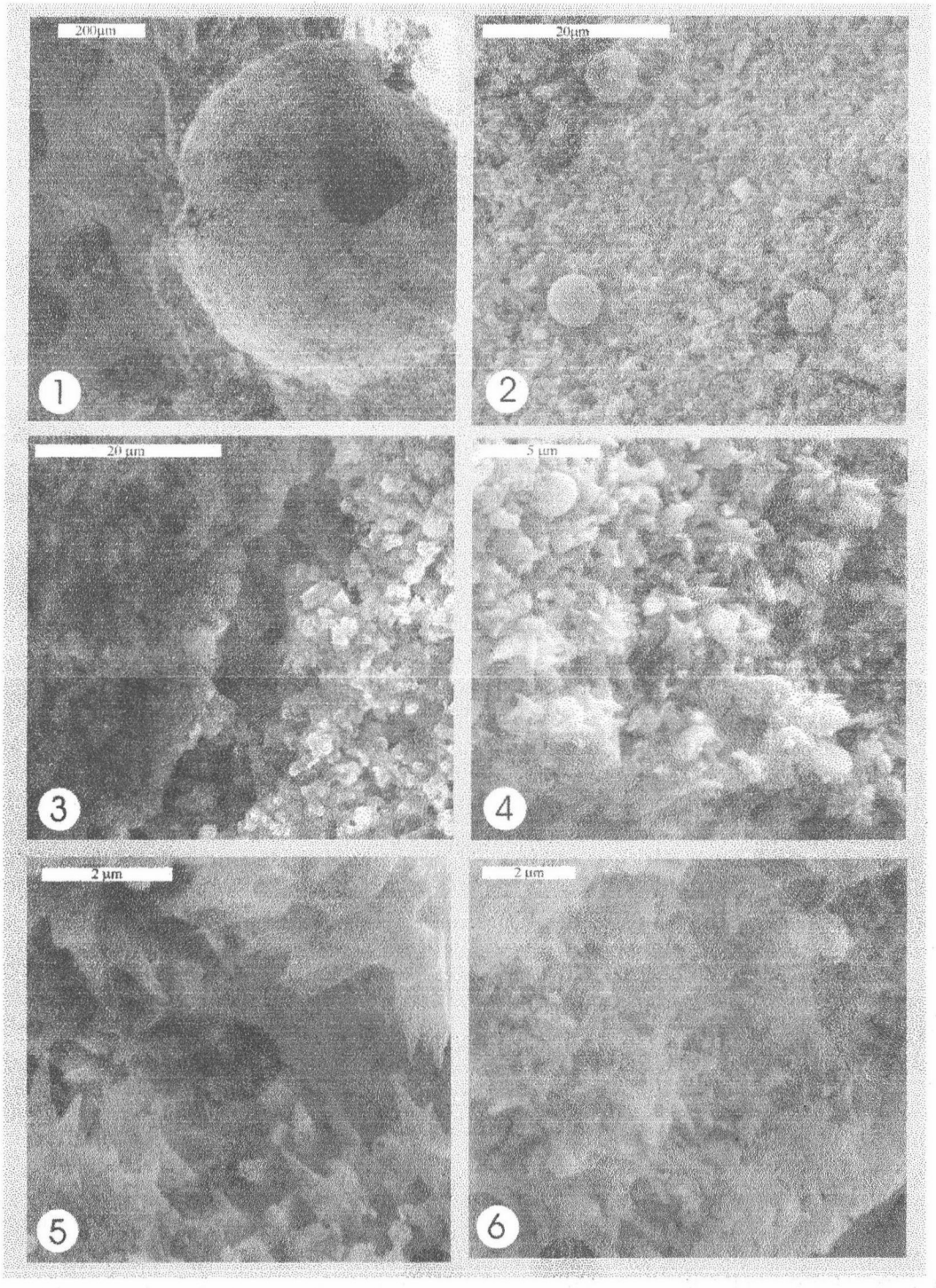


Figura 49. 1-Mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo a los 6 meses de su elaboración. Se observa una burbuja de escape de aire. 2- Pared del poro anterior visto en detalle, se aprecia el crecimiento de cristales en el interior del poro. 3- Grieta de retracción que aparece en parte sellada en el mismo mortero de las microfotografías anteriores. 4- Morfología de los cristales de calcita creciendo en el interior de un poro en un mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico. 5- Crecimiento de calcita con morfología llamada *"en diente de perro"* típicamente observada en calizas por precipitación de carbonatos en zonas vadosas; en poros de formas irregulares en un mortero de cal calcítica en pasta de un año de hidratación y dosificación (1:3). 6- Fibras de cristales de calcita de un mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico en una zona próxima a la superficie externa del mortero.

Los poros, fisuras y grietas de retracción forman un medio idóneo para la precipitación de calcita. La portlandita se solubiliza en el interior del agua de los poros donde existe CO_2, creando iones bicarbonato en solución. Las soluciones de bicarbonatos circulan a través del medio y cuando se alcanza la máxima saturación del sistema (principalmente por pérdida de agua o de CO_2) se produce la precipitación directa de la calcita con el consiguiente cambio de pH del medio. En un principio se forman partículas coloidales de pequeño tamaño (Figura 49.2) y micropartículas esféricas. Estas partículas, al ser más pequeñas son más solubles con lo cual se disuelven y actúan como precursoras de partículas más grandes (Figura 49.4), es lo que se conoce como "Regla de las etapas o pasos de Ostwald" (Ostwald, 1925).

El crecimiento de calcita en estos espacios vacíos se produce en el interior de la cavidad, terminando por sellarlas por crecimiento cristalino. Este crecimiento se origina de varias formas: agregados microcristalinos (Figura 49.2), cristales grandes de calcita hacia el interior de la cavidad, a modo de calcita en "*diente de perro*" (Figura 49.5) o como cristales aciculares llamados "wisker" (Figura 49.6). Que se genere un tipo de crecimiento u otro, va a estar directamente relacionado con la saturación del sistema, ya que esta va a ocasionar que se cambie la forma y tamaño de los cristales. Así, los microcristales se forman rápidamente y en condiciones variables de pH, los cristales grandes se forman lentamente y con pH uniforme; y por último, las fibras se forman rápidamente en medios sobresaturados (http://www.mineranet.com) Esta variedad en el tamaño y hábito de los cristales implica por tanto, un medio con condiciones cambiantes de pH y de sobresaturación del sistema, lo que permite explicar, teniendo en cuenta estas condiciones, la formación de los "anillos de Liesegang".

Se puede decir que el crecimiento de cristales de calcita en grietas de retracción, fisuras y poros durante el proceso de carbonatación produce los siguientes fenómenos:

- Reducción de la porosidad, bien cerrándola totalmente o disminuyendo los tamaños de poros, factor este último a tener en cuenta ya que la porosidad juega un papel muy importante en la alteración de un material (Colantouno et al, 1996), ya que al reducirse el tamaño de poros de un mortero, las presiones ejercidas en ellos por diversos agentes de deterioro (cristalización de sales o hielo) son más dañinas que en poros de mayor tamaño, generando fenómenos disruptivos más intensos en el mortero.

- Una disminución de la porosidad, llegando incluso al sellado de grietas de retracción y fisuras, dando lugar a que disminuyan las discontinuidades de la matriz. Por lo tanto, se produce un incremento en la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas y aumentan los valores de resistencia a esfuerzos mecánicos (Charola, 1993).

Las diferencias obtenidas de la porosidad eficaz a los 18 meses de la elaboración de las probetas entre la saturación de agua en vacío y PIM, puede deberse a la heterogeneidad de estos materiales y también a las limitaciones de esta última técnica como se ha comentado al inicio de este apartado.

b) Reducción de volumen: retracción hidráulica o de secado.

A partir de la simple inspección visual, el desarrollo de la retracción hidráulica o de secado, ha sido claramente visible desde los primeros días de la elaboración de las probetas, manifestándose de dos formas:

- Separación de las probetas de mortero de las paredes de los moldes normalizados, por lo que el desmoldado se efectuó fácilmente, aunque en contraposición los morteros aún tenían una consistencia muy baja.
- Presencia de grietas de retracción y fisuras superficiales (Figura 50). En algunos casos (cales calcíticas en pasta de 1 año y con 14 años de hidrata

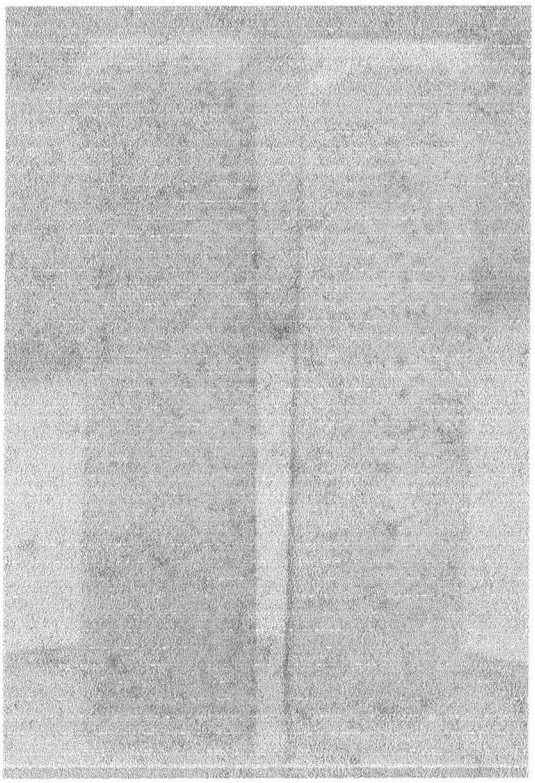


Figura 50. Detalle de dos morteros de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y árido silíceo. A la derecha mortero de dosificación (1:3), en el que se aprecian claramente las grietas de retracción y fisuración superficial; a la izquierda mortero de dosificación (1:4), en el que no se aprecian grietas.

ción con relacion cal/árido (1:3)), estas grietas eran muy abundantes, y por este motivo se elaboraron morteros alternativos con dosificación de árido superior (1:4), como ya se ha comentado al establecer los distintos grupos de morteros.

El estudio de la retracción se ha realizado midiendo las longitudes de las probetas en las tres direcciones del espacio con una regla calibrada (*pie de rey*), al mismo tiempo que se adquirieron los datos de ultrasonidos. Estas longitudes se corresponden inicialmente con: **A** (4cm) en la dirección de Vp_1; **B** (4 cm), en la dirección de Vp_2 y **C** (16 cm), en la dirección de Vp_3.

Por lo general, la reducción de la longitud en las tres direcciones (A, B y C), se produce de forma progresiva hasta un periodo máximo de 6 meses desde la elaboración de las probetas de mortero, dato concordante con la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas como veremos en el apartado correspondiente, ya que es a partir de este momento cuando la velocidad comienza a estabilizarse.

Sobre los morteros del Grupo I (morteros con cales calcíticas), cuyos datos se recogen en la Tabla 39, se pueden efectuar las siguientes observaciones:

Tipo de mortero	A	B	C
Cal calcítica en polvo + árido silíceo	6	7.5	4
Cal calcítica en pasta + árido silíceo	5	5	2.5
Cal calcítica en polvo + árido silíceo + metacaolin	7.5	7.5	3.1
Cal calcítica en polvo + árido calcítico	7.5	7.5	3.5
Cal calcítica en pasta + árido calcítico	7.5	6.7	2.5
Cal calcítica en polvo + árido calcítico + metacaolin	9.2	7.5	2.5
Cal calcítica en polvo + árido dolomítico	5	5	3.1
Cal calcítica en pasta + árido dolomítico	2.5	4.2	1.5
Cal calcítica en polvo + árido dolomítico + metacaolin	8.5	6.7	2.5

Tabla 39. Valores de reducción máxima de longitud (en %), según las tres direcciones del espacio (A, B y C), de morteros elaborados con cales calcíticas y áridos de diferente naturaleza y de los morteros elaborados con metacaolin.

Tipo de mortero	A	B	C
Cal calcítica en polvo + árido silíceo	6	7.5	4
Cal calcítica en pasta + árido silíceo	5	5	2.5
Cal dolomítica en polvo + árido silíceo	6	5	2.1
Cal dolomítica en pasta + árido silíceo	5	5	3.1

Tabla 40. Valores de reducción máxima de longitud (en %), según las tres direcciones del espacio (A, B y C), de morteros del Grupo I y II (elaborados con cales calcíticas y dolomíticas -en polvo y en pasta- y árido silíceo).

- El árido calcítico es el que produce mayor reducción de longitud (sobre todo en las direcciones A y B), le sigue el árido silíceo y, por último, el dolomítico es el que origina menor reducción.

- En cuanto a los tipos de cales, los morteros elaborados con cales en pasta sufren mayor retracción de volumen que los morteros elaborados con cales en polvo, lo cual era de esperar dado que contienen un exceso de agua mayor que se tiene que evaporar.

- La adición de metacaolin produce la máxima reducción de las longitudes de las probetas, sea cual sea el tipo de cal y árido empleado en la elaboración de los morteros, sobre todo en la dirección perpendicular al plano de compactación, probablemente debido al marcado carácter planar de esta fase, y a su elevada capacidad de adsorción de agua.

Hay que destacar que los datos de retracción deben ser tomados con cautela, ya que en A y B que se producen retracciones mayores en comparación con C, al ser menor la longitud, el error que se comete en la medida supone un mayor porcentaje de variación que en la dirección más larga (C).

Del Grupo II (Tabla 40) hay que destacar que las cales dolomíticas han proporcionado menor retracción de volumen que las cales calcíticas del Grupo I. las cales en polvo se han caracterizado por una mayor reducción de la longitud, en cualquiera de las tres direcciones del espacio (A, B y C). Las cales en pasta (tanto calcítica como dolomítica) han presentado una reducción de longitud similar, excepto en la dirección C, donde la cal dolomítica en pasta posee un valor mayor.

El tiempo de hidratación de las cales (envejecimiento) y la dosificación empleada en la elaboración de los morteros del Grupo 3 (Tabla 41) han sido dos factores

Tipo de mortero	A	B	C
Cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación (1:3)	5	5	2.5
Cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación (1:4)	5	5	1.7
Cal calcítica en pasta de 14 de hidratación (1:3)	5	5	2.7
Cal calcítica en pasta 14 de hidratación (1:4)	5	5	2.5

Tabla 41. Valores de reducción máxima de longitud (en %), según las tres direcciones del espacio (A, B y C), de morteros elaborados con cales calcíticas de distinto tiempo de hidratación, distinta dosificación y el mismo árido silíceo.

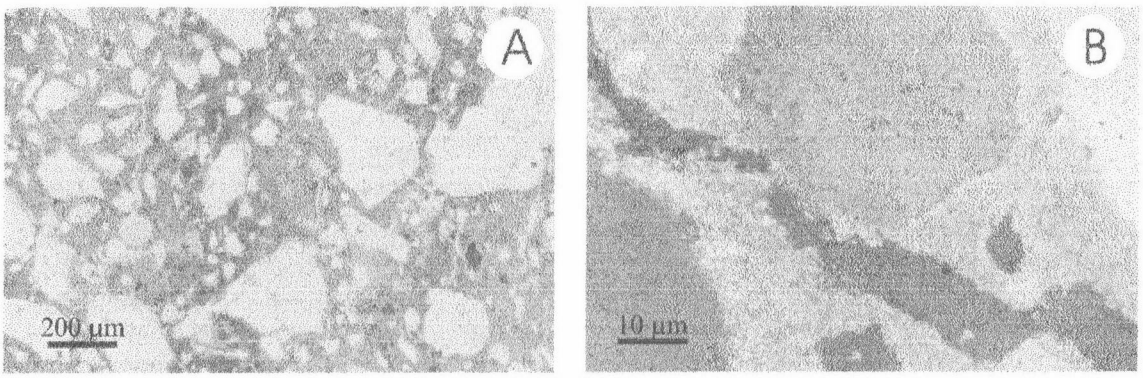


Figura 51. (A) Aspecto que presenta el mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo al MO. Se observan las grietas de retracción entre la matriz y el árido, y dentro de la matriz (nicoles paralelos). (B) Detalle de una zona de despegue entre la matriz y el árido del mismo mortero anterior (nicoles cruzados).

determinantes en su retracción de volumen y confirman las observaciones visuales realizadas. La cal en pasta ha tenido una reducción similar en las direcciones A y B; aunque en la dirección C, los valores más altos han correspondido a los morteros de dosificación (1:3), y de estos los elaborados con cal de 14 años de hidratación.

Si nos fijamos en las medidas obtenidas, la mínima retracción de volumen siempre se ha manifestado en la dirección más larga (C). Las otras dos direcciones (A y B) han tenido prácticamente la misma retracción, aunque en ningún caso se ha llegado a alcanzar el 10%, lo cual resulta ilógico ya que a simple vista los morteros de dosificación 1:3, deben tener mayor retracción de volumen, aunque puede ser explicado porque cuando se agrietan se genera una expansión de la probeta en las tres direcciones del espacio, por lo que el valor de A, B y C final no corresponden con el valor de retracción máxima alcanzada, además del error que se comete como ya se ha comentado anteriormente.

La observación microscópica mediante SEM y MO (Figura 51 y 52), permite apreciar las tensiones provocadas por la evaporación del agua de amasado. Las microfisuras observadas se han localizado en dos zonas distintas: a) en la zona de contacto entre la matriz y el árido, creandose zonas de despegue entre ambas fases y b) en la matriz.

Es preciso indicar que los materiales empleados en la elaboración de los morteros van a influir decisivamente en la retracción hidráulica o de secado de los morteros (Alejandre, 1997), los principales factores que han contribuido a este fenómeno que ocurre hasta transcurrido un periodo máximo de 6 meses, han sido:

1) El árido empleado, que aunque su principal misión es aminorar el efecto de la contracción, ha influido de dos formas:

   - De acuerdo con su naturaleza: la máxima retracción se ha producido en morteros elaborados con árido silíceo que tiene un hábito subredondeado, lo que influye decisivamente en potenciar la retracción hidráulica, manifestandose en las zonas de contacto entre matriz y árido por presentar despegues, además de una menor adherencia. A este efecto se suma la disparidad en la estructura de la sílice y el ligante carbonatado, que ocasiona una unión relativamente débil entre ambos. En cuanto al árido carbonatado, los morteros elaborados con árido dolomítico han presentado menos retracción de volumen, ello es debido a su mayor dureza y compacidad frente al árido calcítico, además de su morfología más irregular lo que lo hace más resistente a los fenómenos de retrac

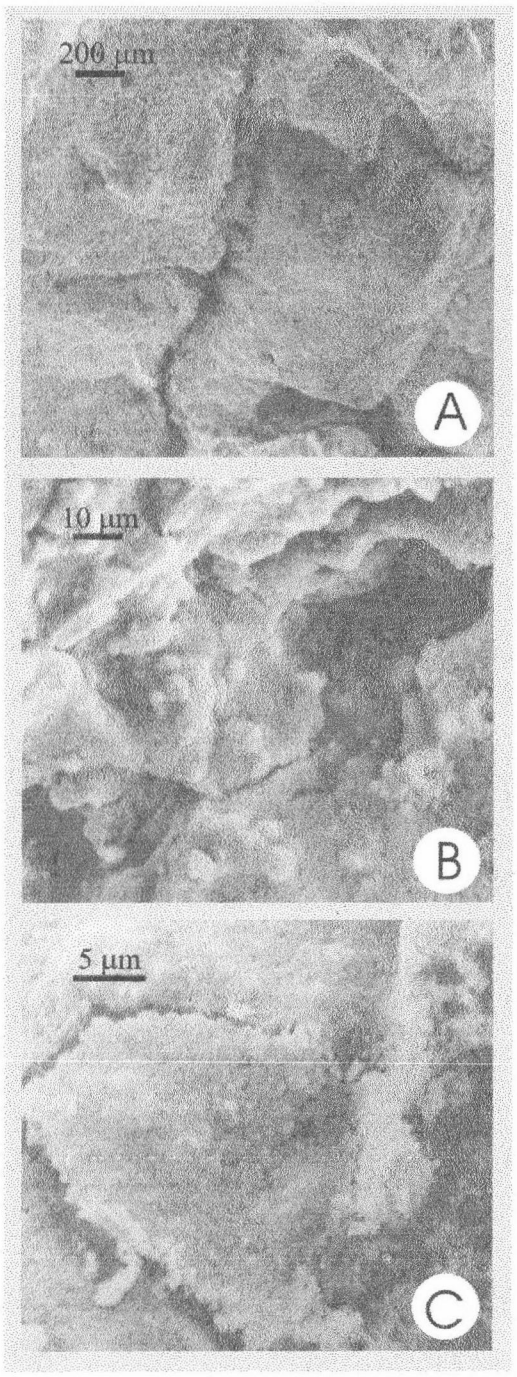


Figura 52. (A) Aspecto que presenta un mortero de cal dolomítica en polvo y árido silíceo visto al SEM. Se observan despegues entre la matriz y el árido en zonas próximas a la superficie externa de la probeta. (B) Grietas de retracción en la matriz de un mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico en la zona más interna de la probeta. (C)Detalle de las grietas de retracción producidas en zonas próxima a la superficie externa de la probeta en un mortero elaborado con cal envejecida (14 años de hidratación) de dosificación (1:3).

ción, además de su naturaleza carbonatada que genera enlaces más fuertes con la matriz.

- Según su proporción en la mezcla: las dosificaciones altas, producen menor retracción de volumen. Así el árido, aún tratándose de composición silícea, cumple perfectamente su misión en lo que se refiere a disminuir la retracción del mortero durante el secado del mismo, especialmente cuando la relación ligante:árido es mayor de (1:3).

2) Proporciones de agua, ya sea la adicionada al mortero o la contenida en la cal. En el primer caso, la proporción de agua ha sido la misma en todos los tipos de morteros; por lo tanto la reducción de volumen que va acompañado de grietas de retracción y fisuras, podría ser un marcador a la hora de elaborar un mortero de restauración, teniendo en cuenta que el árido silíceo genera más retracción que áridos carbonatados; una solución adecuada sería adicionar menos cantidad de agua al amasado. Igual sucede en las cales en pasta, ya que un exceso de agua genera más grietas de retracción (en este caso visibles en la matriz del mortero). Ello podría ser solucionado empleando dosificaciones de árido más alta, ya que como queda reflejado en esta Memoria, se disminuyen considerablemente las grietas de retracción y fisuras, además de la contracción de volumen.

3) La naturaleza de la cal. Se ha demostrado que la cal dolomítica produce menos retracción de volumen que la cal calcítica (Arredondo, 1983).

4) Aunque existen en el mercado aditivos puzolánicos con características especiales, como la de disminuir la retracción de volumen (en internet: http://www.construaprende.com), este no es el caso del metacaolin, ya que en los morteros ensayados lo que hace es aumentar la retracción. Probablemente debido a que aún conserva el hábito laminar de los cristales de caolinita dando lugar a una disposición orienta-

da de estos, produciendo planos paraleleos al plano de compactación del molde, y que, según transcurre el tiempo, dan lugar a un mayor asentamiento del mortero.

5) Existen otros factores que hay que tener en consideración, como son la temperatura y humedad relativa del ambiente de curado de los morteros. En este Proyecto de Investigación, todos los morteros se han curado bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura. En otros casos, quizás introduciendo modificaciones en estas variables, en determinados morteros con alto grado de contracción de volumen se podría reducir tal efecto; así por ejemplo bajando la temperatura de curado o aumentando ligeramente la humedad relativa, el agua de amasado se evaporaría de forma más lenta y daría lugar a una menor retracción (Scherer, 1990) o al menos una reducción del número de grietas y fisuras, creándose así un mortero más homogéneo y compacto y a la larga, con mayor calidad téncica.

6) Se ha comprobado que la estabilización del volumen de estos morteros, coincide con una atenuación de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas y con un aumento de las proporciones calcita/portlandita (Cazalla et al., 1998). Estos dos últimos parámetros, guardan una correlación directamente proporcional como hemos visto en el estudio de DRX y veremos más adelante en el apartado de los ultrasonidos. Ello indic que alcanzado un determinado nivel de carbonatación minimizan los fenómenos de retracción.

7) Existe también una relación directa entre la retracción y formación de fracturas durante el secado y la distribución de tamaños de poro de los morteros. Este parámetro, junto con las condiciones ambientales como ya hemos visto antes, controlan totalmente como es la dinámica de secado y la formación de esfuerzos o tensiones. El secado de una muestra (como veremos en el apartado siguiente) se produce en dos etapas bien diferenciadas (Vos, 1976 y 1978). La primera se caracteriza por el transporte en masa del agua hacia la superficie de la probeta, donde el tamaño de poro no influye. La segunda etapa comienza cuando se alcanza el contenido de humedad crítica, los poros encuentran dificultad para transferir el agua a la superficie, donde los poros de menor tamaño (porosidad capilar) juegan un papel muy importante. Durante esta etapa se producen fenómenos de retracción. Si consideramos que en los poros más pequeños es donde se producen las mayores presiones (aplicando la ecuación de Laplace (tomado de Scherer, 1999), $P=2\gamma/R$, donde γ es la tensión superficial del agua y R es el radio de poro), se crean esfuerzos diferenciales que derivan en la aparición de fracturas hacia los poros de mayor tamaño (Scherer, 1990). Esto puede explicar el porqué se producen más grietas de retracción en morteros de cales en pasta envejecidas, que tienen una distribución bimodal de tamaño de poros. En cambio, en morteros con distribución de poros unimodal (mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico) son los que presenta menos retracción y menor número de grietas.

c) Comportamiento hídrico.

Los ensayos hídricos ayudan a comprender como se comporta el agua en este tipo de material de construcción, ya que los morteros son materiales poroso y por lo tanto, son capaces tanto de absorber como de perder agua. Además, el agua (líquida o vapor) circulará con más o menos facilidad por su interior, dando lugar a fenómenos de alteración de distinta índole. La dinámica y cinética de la circulación del agua (o vapor) por el seno del material poroso, al depender de las características intrínsecas de este, indirectamente ofrece información esencial sobre el mismo (conductividad, tamaño de poro, etc.). Una vez conocido el sistema poroso de estos morteros, tanto su porosidad total (determinada mediante saturación de agua en vacío y por porosi-

metría de inyección de mercurio) como la distribución de tamaños de acceso de poros más frecuentes (calculada mediante porosimetría de inyección de mercurio) resulta más fácil conocer e interpretar como absorben estos morteros el agua, es decir, la velocidad a la que el proceso se desarrolla y la variación de cantidades en función del tiempo. También permite entender la desorción libre de agua o velocidad de evaporación de agua de muestras saturadas bajo condiciones ambientales. Este último valor resulta bastante interesante ya que permite predecir el tiempo y dinámica de secado de las muestras. Generalmente, partiendo de una muestra saturada, el secado se produce en dos partes bien diferenciadas; en la primera, la pérdida de peso es rápida y constante, depende exclusivamente de las condiciones ambientales (de la humedad relativa y la temperatura), la presión de vapor es máxima porque la superficie está muy húmeda. La segunda etapa se produce cuando los poros del material encuentran mucha dificultad para transferir agua a la superficie, entonces la pérdida de peso es lenta y la evaporación tendrá lugar en el interior de la muestra (Vos, 1976 y 1978).

Todos estos parámetros tienen una relación directa con los fenómenos de alteración que se generan a causa de la circulación de fluidos en el seno de cualquier material de construcción. En la bibliografía tan solo existen unos pocos casos sobre la realización de este ensayo en morteros de cal (Borrelli, 1996).

Los Morteros del Grupo I (morteros de cales calcíticas en polvo y en pasta, distintos áridos y metacaolin) se han caracterizado por un comportamiento inicial bastante similar (Figura 53 A). En todos ellos se ha dado una absorción muy rápida durante los primeros 5 minutos, después su estabilización no se alcanza hasta transcurridas 24 horas. De todos ellos, los que más rápidamente se han saturado en agua han sido los morteros elaborados con metacaolin; después, en orden decreciente, los elaborados con árido calcítico, dolomítico y silíceo. Por otra parte, comparando morteros de cal en polvo y en pasta, los máximos valores de absorción se observan en los morteros de cales en polvo. En la Figura 53 A se ha representado la variación de peso de las probetas en % ($W_i(t)$)respecto a la raíz cuadrada del tiempo en minutos.

La desorción libre de agua (Figura 53 B) se produce de forma más lenta y prácticamente es inapreciable hasta transcurridas 9 horas desde el comienzo del ensayo. Transcurridos 23 días, casi todos los valores de Wi(t) se han estabilizado, pero se observa que los morteros elaborados con metacaolín llegan a superar ligeramente al final del ensayo su peso inicial (alrededor del 2%), por lo que parte del agua debe quedar atrapada en

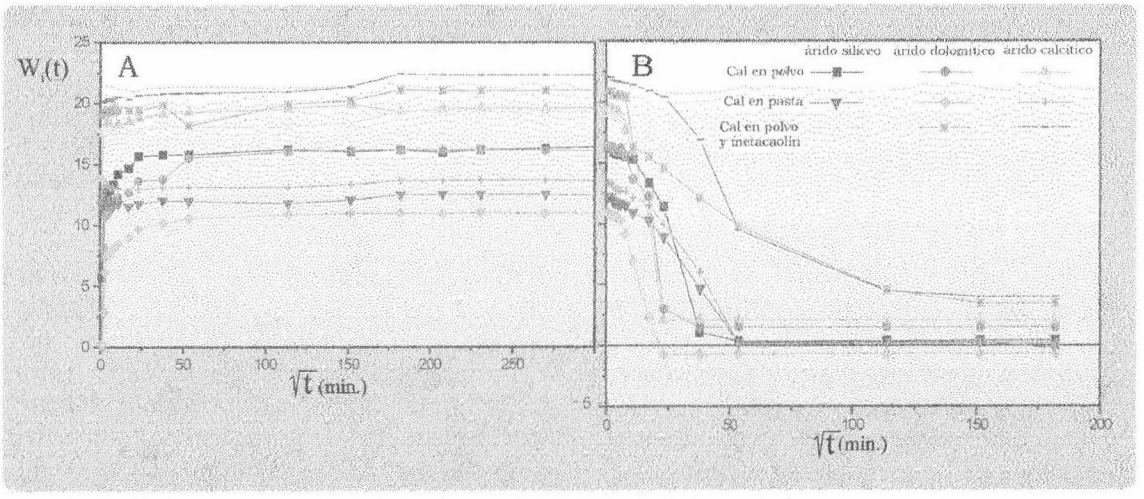


Figura 53. Curvas de absorción (A) y desorción libre de agua (B) de morteros elaborados con cales calcíticas (Grupo I).

el sistema poroso o en el material amorfo que constituye el metacaolin. A las cales en polvo les sucede lo mismo, aunque los valores finales son inferiores. Las cales en pasta finalizan con valores muy próximos al peso inicial, aunque los morteros con árido silíceo y dolomítico alcanzan valores negativos, lo que indica una pérdida de material tras su permanencia en agua.

Para cualquier tipo de mortero (en cuanto al tipo de cal empleada), los valores más altos de absorción de agua en relación al peso inicial de la probeta, se dan en los que contienen árido calcítico.

Los morteros elaborados con cales dolomíticas (morteros del Grupo II) presentan una absorción de agua más rápida que la de los morteros de cales calcíticas del Grupo I. El mortero elaborado con cal dolomítica en polvo comienza a estabilizarse a partir de las 9 horas y al final del ensayo absorbe mayor cantidad de agua que el mortero elaborado con cal dolomítica en pasta. En la Figura 54 se han representado las curvas de absorción y desorción libre de agua de estos morteros comparados con los elaborados con cales calcíticas.

La curva de desorción muestra que los morteros elaborados con cales dolomíticas, se estabilizan a las 5 horas, pero el mortero elaborado con cal en polvo no alcanza su peso original, es decir, al final permanece agua retenida en los poros (5%), quizás debido a la distribución de los tamaños de acceso de poro, ya que se concentran en un intervalo muy pequeño (entre 0.1 y 3 μm), tamaño en el cual resulta difícil expulsar el agua absorbida; mientras que en el caso del mortero elaborado con cal en pasta, su valor final se encuentra por debajo del inicial (-1.5 %), por tanto ha perdido material durante el ensayo o se ha disuelto parte de la matriz carbonatada.

En el caso de las cales calcíticas en pasta con distinto tiempo de hidratación (morteros del Grupo III) el comportamiento ha sido muy diferente al del resto de morteros de los Grupo I y II. Se han saturado prácticamente a los 9 minutos del comienzo del ensayo. Se ha observado además, un comportamiento muy diferente según la dosificación de los morteros. La máxima absorción de agua ha correspondido a los morteros de dosificación 1:3 y de estos, a los de la cal con un año de hidratación. La desorción ha sido más lenta (Figura 55), y ha permanecido en valores prácticamente constantes a partir de los 9 días del comienzo del ensayo. En todos ellos, el peso final ha sido inferior al inicial (pérdida inferior al 2%), lo que implica una ligera pérdida de material durante el ensayo, excepto en el caso del mortero elaborado con cal de 1 año de hidratación y dosificación (1:3), donde el valor ha sido muy próximo a cero (0.26%). La cal calcítica en polvo (Grupo I) presenta un comportamiento semejante, aunque el valor de la absor-

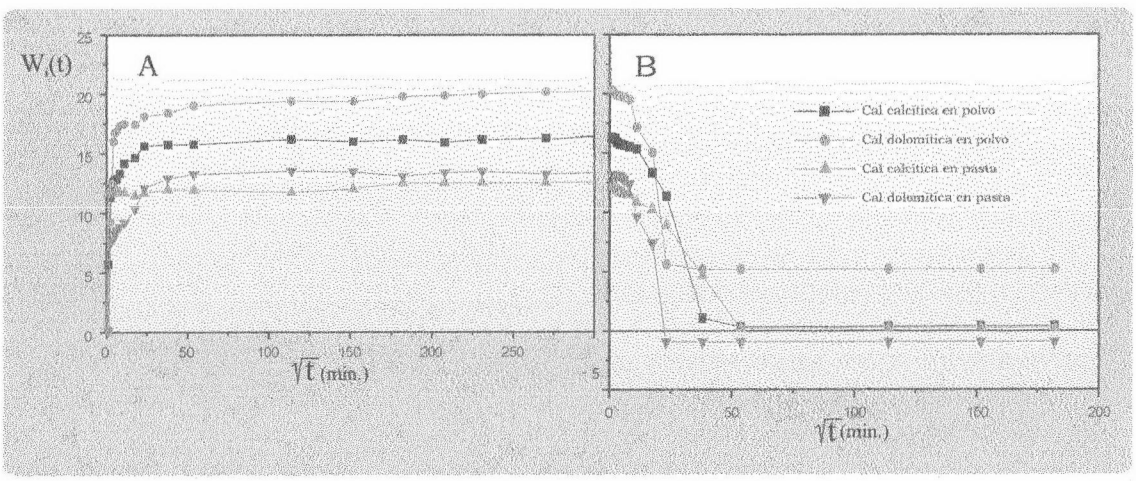


Figura 54. Curvas de absorción (A) y desorción libre de agua (B) de morteros elaborados con cales calcíticas del Grupo I y cales dolomíticas del Grupo II.

ción de agua es mayor. El mortero de cal en polvo pierde el agua de forma más brusca que el de cal en pasta pero el comportamiento final es muy parecido.

Se puede decir por tanto, que el comportamiento de estos morteros con cal en pasta de distinto tiempo de hidratación y diferente dosificación, ha sido muy similar entre ellos; como también han sido los datos de porosidad eficaz (entre el 27 y 29%) y la misma distribución porométrica (ver Figura 47), con una población de macroporos mayoritaria (entre 10 y 12 µm) y una población de microporos de menor desarrollo en torno a 0.1 µm.

Las observaciones en que se pueden resumir de los ensayos hídricos son:

- En relación a la cinética de absorción de agua, hay que indicar que se efectúa muy rápidamente en los primeros 5 minutos, donde ya se ha alcanzado porcentajes superiores al 50% del volumen final de agua absorbida. El resto se consigue en la mayoría de los casos antes de haber transcurrido 30 minutos; a partir de este momento prácticamente se estabiliza la capacidad de absorción de agua (las muestras están saturadas).

- Los morteros elaborados con metacaolín tienen una absorción libre de agua más rápida, siendo esta máxima cuando contienen árido calcítico, seguido del dolomítico y por último del silíceo; estos datos son concordante con los datos obtenidos del estudio del sistema poroso de los morteros. En el cálculo de la porosidad por saturación de agua en vacío, las mayores porosidades obtenidas han sido las de los morteros elaborados con metacaolin (entre 32.7 y 35.7 %), correspondiendo el valor máximo al mortero elaborado con árido calcítico. Además, las curvas de distribución de tamaño de acceso de poro presentan una disposición similar, con una población mayoritaria de microporos entre 1 y 0.1 µm, valores estos comprendidos entre los de absorción máxima de agua por capilaridad (Ordoñez, 1996) y macroporos en menor proporción comprendidos entre 5 y 10 µm. Estas curvas, por otra parte, son completamente distintas a las observadas en el resto de morteros.

- Los datos obtenidos de las curvas de desorción, concuerdan con los obtenidos por porosimetria, ya que a los morteros con mayor proporción de microporos, o con tamaños de acceso de poro comprendido en un intervalo más pequeño, les resulta más difícil evaporar el agua absorbida, como es el caso del mortero elaborado con cal dolomítica en polvo. Si nos fijamos en

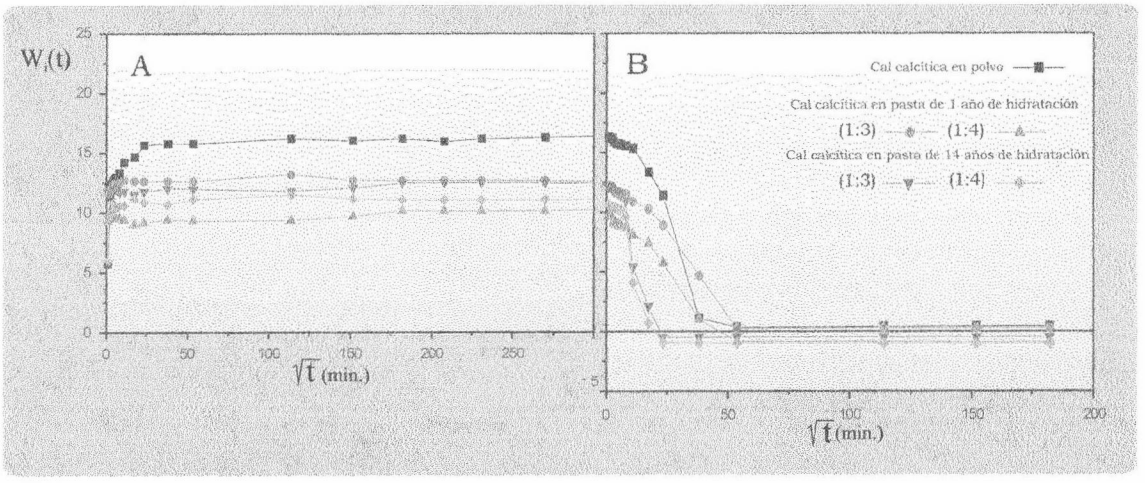


Figura 55. Curvas de absorción (A) y desorción libre de agua (B) de morteros elaborados con cales calcíticas del Grupo III (diferente tiempo de hidratación de la cal y distinta dosificación y árido silíceo), comparadas con el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I.

la evolución de una curva de desorción, podremos determinar como se seca un mortero. Estas curvas se caracterizan por una primera etapa de pronunciada pendiente que corresponde a una primera etapa de secado presente en todas las probetas (Scherer, 1990), donde la estructura interna de los morteros no influye en el secado. La siguiente parte de la curva corresponde a un cambio de pendiente (contenido crítico de humedad), y a partir de este punto la curva se va haciendo más constante, es decir, el secado es estable sin llegar a perder todo el agua, tramo de la curva que tiene que ver con un volumen de microporos considerable y con el grado de comunicación entre ellos. Este efecto se ha observado en morteros elaborados con árido calcítico, y de este Grupo los que contienen cal calcítica en polvo y metacaolín son los que lo muestran con mayor intensidad, seguido de los de cal en polvo y por último los de cal en pasta.

- Los morteros con cales calcíticas en pasta, (excepto cal de 1 año de hidratación de dosificación 1:3), al final del ensayo de desorción libre de agua presentan valores finales de peso por debajo del de partida. Este fenómeno pone en evidencia que los morteros de cal son materiales poco resistentes frente a fenómenos naturales, sobre todo tras periodos prolongados en contacto con agua, pues se produce fácilmente la pérdida de parte del material, bien por disgregación, o bien por disolución de la matriz carbonatada.

En resumen, se puede decir que todos los morteros han tenido un comportamiento muy aceptable en los ensayos hídricos, a excepción de los morteros elaborados con metacaolín y los elaborados con cal dolomítica en polvo, caracterizados por una buena absorción de agua, pero con un secado muy lento, quedando retenida el agua hasta valores superiores al 5%.

d) Medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.

Esta técnica de carácter no destructivo, ha permitido valorar la evolución de la carbonatación que experimentan los morteros de cal en el transcurso del tiempo, basándose en la variación que se produce en la velocidad de propagación de ultrasonidos durante su tránsito por el seno del mortero, debida a los cambios composicionales y texturales que se producen en su interior (endurecimiento de la pasta, transformación de portlandita a calcita, pérdida por evaporación del agua de amasado, etc.). Se ha efectuado el estudio de todos los tipos de morteros desde los 10 días, es decir, con el mortero fresco (10, 28, 49 y 63 días) hasta su progresivo endurecimiento (6, 9, 12, 18, 24, 30 y 36 meses). Los valores obtenidos (velocidades de los pulsos ultrasónicos en tres direcciones ortogonales del espacio) se han representado respecto al tiempo transcurrido desde la fabricación de los morteros. Asimismo, se ha calculado y representado en gráficos, la anisotropía total y relativa respecto al intervalo de tiempo en el que se efectuaron los ensayos.

En la Figura 56, se ha representado a modo de ejemplo, las velocidades de propagación de las ondas ultrasónicas en tres direcciones del espacio perpendiculares de dos morteros de composición distinta. Cada valor de Vp de las gráficas corresponde al valor medio de 20 medidas como ya se ha indicado en el Capítulo III de Metodología de estudio.

A grandes rasgos, las principales observaciones que se desprenden del estudio de los distintos tipos de morteros estudiados son:

- Los valores de las velocidades son bajos cuando el mortero se encuentra en estado fresco (no se superan los 1800 m/s); en todos los casos se produce un aumento notable de Vp a partir de los dos meses desde su fabricación, es decir, cuando está finalizando el proceso de evaporación del agua de amasado.

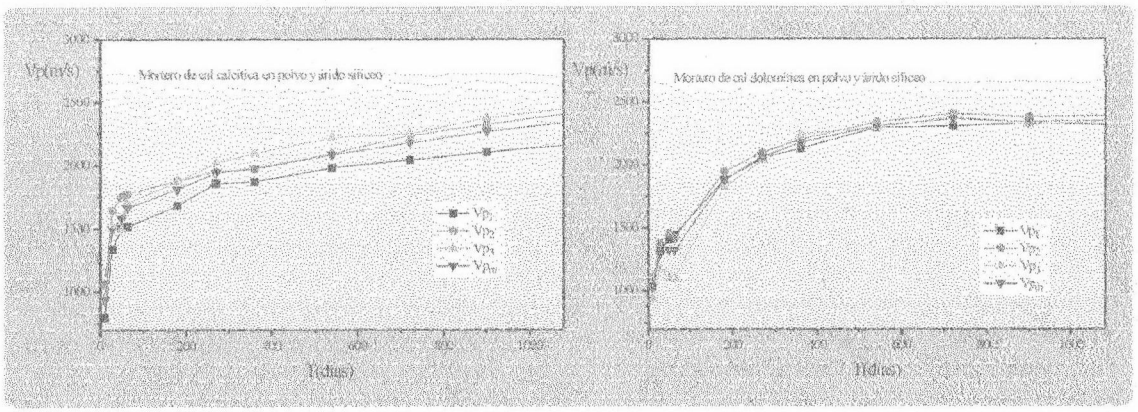


Figura 56. Variación de la velocidad de propagación de ultrasonidos en dos morteros de dosificación (1:3), elaborados con cales en polvo calcítica y dolomítica y el mismo árido silíceo. (Vp_2 y Vp_3, son velocidades paralelas al plano de compactación; Vp_1, perpendicular al plano de compactación; Vp_m, es la velocidad media de los valores anteriores.

- A partir de los dos meses, cuando el mortero se encuentra en progresivo endurecimiento, se produce una atenuación de las velocidades en las tres direcciones del espacio, aunque sin llegar a estabilizarse totalmente (los valores medios de la velocidad de ultrasonidos al final del ensayo no supera 2800 m/s).
- Los valores más altos corresponden a las direcciones Vp_2 y Vp_3, que son paralelas al plano de compactación.
- Los valores más bajos corresponden a Vp_1, la dirección perpendicular al plano de compactación, ya que según este plano se crean algunas discontinuidades en la probeta de mortero, por lo tanto se trata de un obstáculo en el tránsito de las ondas ultrasónicas.

Los datos de anisotropía, tanto total (ΔM) como relativa (Δm), no han proporcionado resultados significativos, aunque estos valores son mayores en los primeros días del ensayo (mortero fresco). Con el mortero en progresivo endurecimiento estos valores tienden a ser más bajos y más constantes en el tiempo, aunque no llegan a estabilizarse totalmente. En cualquier caso, los valores finales no superan el 15 % de anisotropía con relación al plano de compactación de la masa del mortero e incluso en algunos tipos de morteros, el valor se hace asintótico a cero (Figura 57), dato bastante sorprendente si consideramos la hetero-

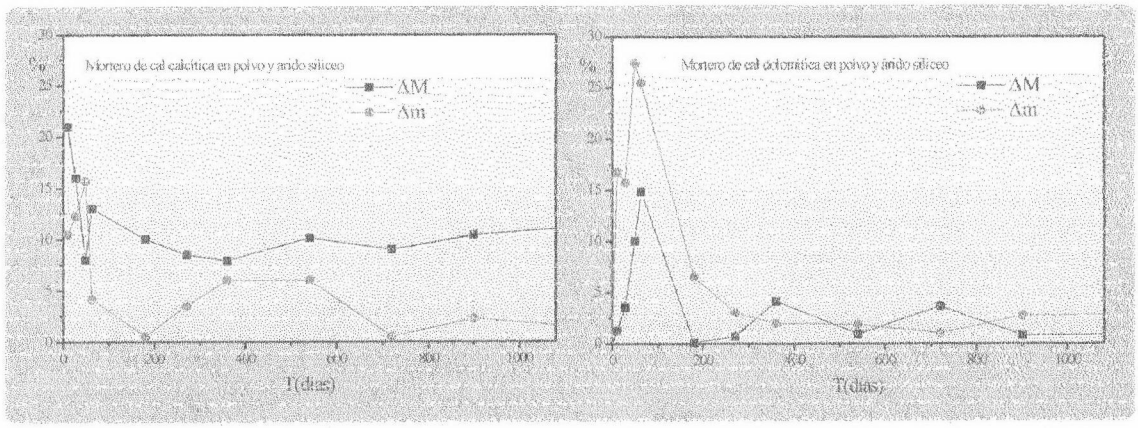


Figura 57. Valores de ΔM y Δm en %, respecto al tiempo transcurrido desde su fabricación, en días. Los morteros representados en estas figuras son los elaborados con cales en polvo calcítica y dolomítica, el mismo árido silíceo y la misma dosificación (1:3).

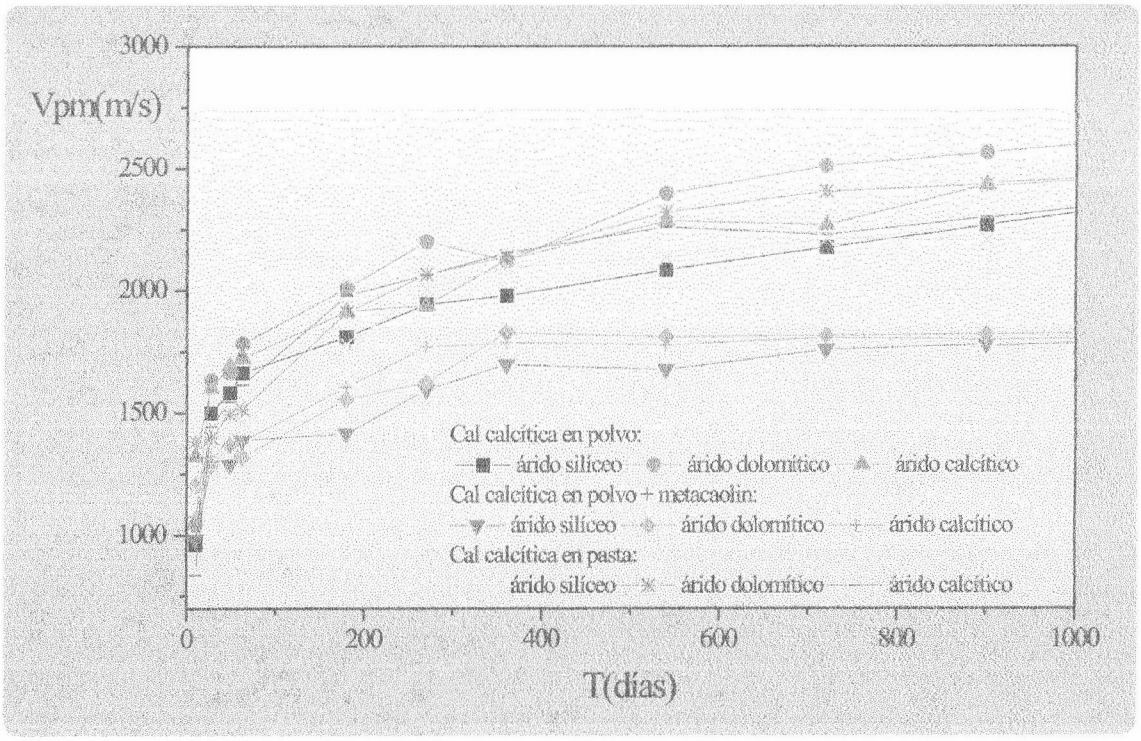


Figura 58. Gráfico que representa la velocidad media de propagación de las ondas ultrasónicas (Vp_m), respecto al tiempo (días), de los principales tipos de morteros con distintos áridos.

geneidad de estos materiales.

Para el estudio en detalle de los distintos morteros, se han utilizado los valores medios de las velocidades de propagación de las ondas en las tres direcciones del espacio que se recogen en el Anexo I.

Los resultados del primer grupo de morteros (Cales calcíticas en polvo y en pasta con los distintos tipos de áridos y cales calcíticas en polvo con los distintos áridos + metacaolín) se representan en la Figura 58. Se ha observado un comportamiento diferente de las velocidades de ultrasonidos en los morteros elaborados con metacaolín, respecto al resto de los morteros. Estos últimos, indistintamente del árido empleado, se han caracterizado por una velocidad en cualquiera de las tres direcciones del espacio, inferior (al final del ensayo, no se supera los 2012 m/s) a la del resto de los morteros (en algunos casos, como el mortero de cal calcítica en pasta y árido dolomítico se alcanza los 2970 m/s). Esta relación se mantiene para cualquier intervalo de tiempo que consideremos hasta el final del ensayo.

En cuanto a las diferencias entre las cales en polvo y en pasta, se aprecia que los valores van a depender del tipo de árido empleado. El árido silíceo proporciona la velocidad de propagación más baja del grupo de morteros y, de estos, el elaborado con cal en pasta ofrece los mínimos valores (2470 m/s al final del ensayo). Los más altos corresponden a los morteros elaborados con cales en polvo, sobre todo si el árido empleado ha sido dolomítico (valores muy próximos a 3000 m/s). Este comportamiento se puede explicar si se tiene en cuenta que la velocidad de propagación de ultrasonidos en cristales de cuarzo (5225 m/s) es más bajo que la de los cristales de carbonatos (5500m/s para la calcita y valor superior para la dolomita ya que es más densa) (Esbert et al., 1997).

Como se observa en la Tabla 42, los intervalos de tiempo de envejecimiento de los morteros, en los cuales se han obtenido los valores máximos y mínimos de anisotropía total(ΔM) y relativa (Δm) han sido aleatorios.

Tipo de árido	Tipo de cal	Anisotropía total (ΔM)		Anisotropía relativa (Δm)	
		máxima	mínima	máxima	mínima
Árido silíceo	cal en polvo	21.0 (10 días)	7.9 (1 año)	15.7 (49 días)	0.5 (2 años)
	cal en pasta	4.4 (6 meses)	0.03 (63 días)	6.3 (28 días)	0.3 (63 días)
	cal en polvo + metacaolín	8.8 (3años)	3.1 (49 días)	14.1 (49 días)	0.1 (10 días)
Árido dolomítico	cal en polvo	13.0 (63 días)	7.5 (2 años)	11.3 (1 año)	1.6 (49 días)
	cal en pasta	5.9 (49 días)	0.2 (6 meses)	18.8 (28 días)	0.7 (10 días)
	cal en polvo + metacaolín	9.2 (63 días)	3.1 (49 días)	14.1 (49 días)	5.4 (10 días)
Árido calcítico	cal en polvo	15.4 (6 meses)	4.8 (49 días)	11.6 (6 meses)	0.9 (49 días)
	cal en pasta	4.6 (49 días)	0.8 (1 año)	10.7 (28 días)	0.31 (1año)
	cal en polvo + metacaolín	13.6 (63 días)	8.7 (10 días)	14.2 (49 días)	2.3 (10 días)

Tabla 42. Valores máximos y mínimos de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) de los morteros de Grupo I para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su fabricación.

Los valores máximos de anisotropía total (ΔM) se han obtenido en los morteros elaborados con cales calcíticas en polvo, y de estos, en el elaborado con árido silíceo (ΔM=21); le sigue el que tiene el árido calcítico y por último el que se fabricó con árido dolomítico; mientras que los datos más bajos de ΔM y Δm corresponden siempre a los morteros elaborados con cales en pasta y ello sucede en intervalos de tiempo relativamente cortos, incluso a los 10 y 49 días. En relación a la anisotropía relativa, destacar que en los morteros elaborados con metacaolín, los valores obtenidos han sido muy próximos en todos los morteros (~14 %). Las oscilaciones máximas de estos valores han sido más acusadas cuando el mortero estaba en estado fresco (de los 10 días a los 63 días).

Del segundo grupo (*Cales dolomíticas y árido silíceo*), las mayores velocidades de propagación de las ondas ultrasónicas han correspondido a los morteros de cales en pasta y si los comparamos con los morteros de cales calcíticas del Grupo I, siempre son máximas cuando los morteros son de cales dolomíticas (en torno a 2800 m/s en el mortero elaborado con cal dolomítica en polvo). Este fenómeno puede ser explicado por la mayor densidad de la cal dolomítica frente a la calcítica, ya que existe una relación lineal positiva entre la densidad y la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas (Figura 59).

En estos morteros no se ha apreciado ninguna tendencia en lo que se refiere a los valores de anisotropía total de la muestras; sin embargo, la anisotropía relativa adquiere valores mayores (tanto valor máximo como mínimo) en las cales dolomíticas respecto a las calcíticas. El valor mínimo de anisotropía relativa de los morteros estudiados no supera el 1% (Tabla 43).

Tipo Mortero	Anisotropía total (ΔM)		Anisotropía relativa (Δm)	
	máxima	mínima	máxima	mínima
cal dolomítica en polvo	10.1 (49 días)	0.1 (6 meses)	27.4 (49 días)	0.9 (3 años)
cal dolomítica en pasta	5.9 (6 meses)	0.8 (49 días)	16.5 (63 días)	0.1 (18 meses)

Tabla 43. Valores máximos y mínimos de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) de los morteros de Grupo II para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su fabricación.

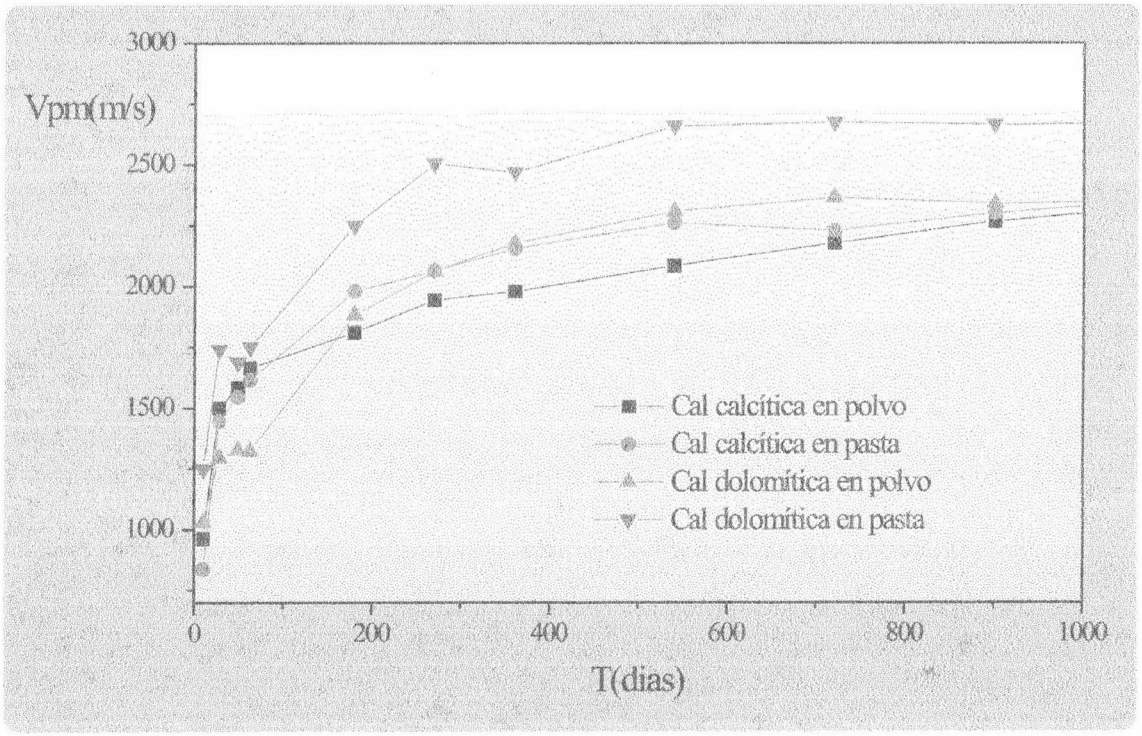


Figura 59. Gráfico que representa la velocidad media de propagación de las ondas ultrasónicas (Vpm) respecto al tiempo en días, de morteros con cales dolomíticas del Grupo II, comparadas con los morteros de cales calcíticas del Grupo I.

Por último, en las cales calcíticas con distinto tiempo de hidratación y el mismo árido silíceo (Grupo III), las dosificaciones altas de árido proporcionan mayor velocidad de propagación de ultrasonidos y en relación al tiempo de hidratación en orden decreciente, los morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación, los de cal de 1 año de hidratación y por último los de cal en polvo del Grupo I, introducidos en este apartado por comparación (Figura 60).

En cuanto a los valores de anisotropía total y relativa (Tabla 44), si comparamos las dosificaciones de los morteros, ambos parámetros son los más altos para el caso de los morteros elaborados con cal en pasta de dosificación (1:4).

Tipo Mortero	Anisotropía total (ΔM)		Anisotropía relativa (Δm)	
	máxima	mínima	máxima	mínima
cal en pasta (1 año hidratación) (1:3)	4.4 (6 meses)	0.03 (63 días)	6.3 (28 días)	0.3 (63 días)
cal en pasta (1 año hidratación) (1:4)	9.1 (10 días)	0.2 (63 días)	10.7 (10 días)	0.3 (18 meses)
cal en pasta (14 años hidratación) (1:3)	7.0 (10días)	4.2 (18 meses)	4.5 (6 meses)	0.2 (18 meses)
cal en pasta (14 años hidratación) (1:4)	11.2 (49 días)	1.6 (10 días)	20.3 (49 días)	2.6 (1 año)

Tabla 44. Valores máximos y mínimos de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) de los morteros de Grupo III para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su fabricación.

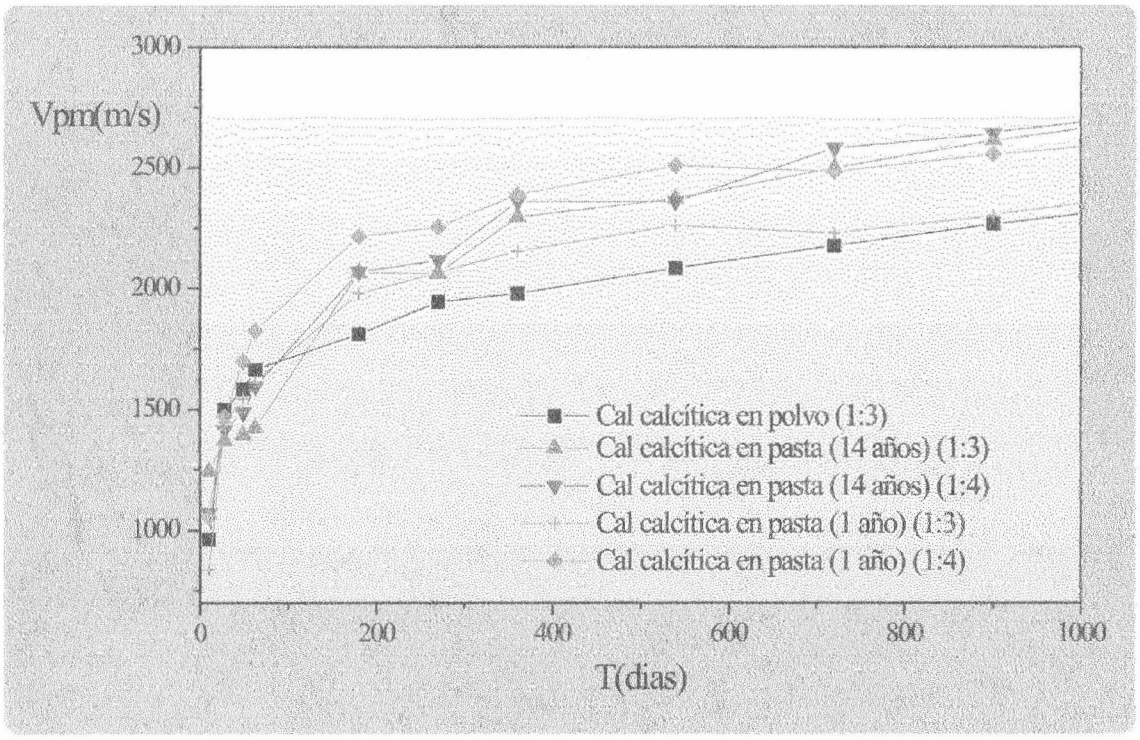


Figura 60. Gráfico que representa la velocidad media de propagación de las ondas ultrasónicas (Vpm), respecto al tiempo de carbonatación (curado) en días, de morteros elaborados con cales de distinto tiempo de envejecimiento del Grupo III, comparada con el mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo del Grupo I.

Del conjunto de resultados de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas por el interior de los distintos tipos de morteros, se puede destacar lo siguiente:

1. Los valores más bajos de velocidad de propagación corresponden a los morteros elaborados con metacaolin (entre 800 y 2000 m/s), y ello es debido a que los valores de porosidad de este grupo de morteros son los más altos; por lo tanto, se cumple la relación inversa que existe entre velocidad de propagación de ultrasonidos y porosidad (Esbert et al., 1991; Ersen et al., 1995).

2. El componente dolomítico (tanto en la cal como en el árido) proporciona velocidades de propagación de ultrasonidos mayores, hecho que está directamente relacionado con la densidad (relación lineal, a mayor densidad, mayor velocidad) de los materiales empleados en los morteros. Los que contienen componentes dolomíticos al ser los más densos tienen mayor valor de Vp (Alessandrini et al., 1992).

3. Las dosificaciones altas de árido producen mayor velocidad de propagación. Ello se debe a que una mayor dosificación de árido, a priori, disminuye el volumen de huecos, es decir, favorece un mejor empaquetamiento de la estructura, por lo que disminuyen la irregularidades en lo que se refiere a la porosidad y las grietas de retracción y fisuras, que eran numerosas en morteros de dosificación más baja. Las ondas ultrasónicas longitudinales encuentran a su paso un medio más homogéneo por lo que su velocidad de propagación es mayor, lo que asociado a un menor número de vacíos aumenta su velocidad.

4. En morteros con cales envejecidas, sorprende que la velocidad de propagación sea alta a pesar de su menor densidad. Este fenómeno puede ser

explicado en base a que se forme una matriz más homogénea, es decir, se produce rápidamente el sellado de espacios vacíos (poros y fisuras) por crecimiento de calcita.

5. Los cálculos de la anisotropía textural, tanto absoluta como relativa, no han proporcionado datos significativos. Hay que destacar que en ningún caso la anisotropía total supera el 30 % y la relativa el 20 %. Los datos más altos siempre se corresponde con las determinaciones efectuadas en intervalos de tiempo muy cortos desde su fabricación. Los valores máximos y mínimos no se corresponden con intervalos de tiempo determinados, aunque en general los valores máximos se encuentran cuando los morteros están en estado fresco, donde su estructura es más inestable y la desorganización de los componentes es elevada, ya que se está produciendo el fenómeno de carbonatación por transformaciones de portlandita a calcita, se está evaporando el agua de amasado de los morteros y aparece la retracción hidráulica o de secado. La reducción de los valores se da con el mortero en progresivo endurecimiento, ya que estos se van estabilizando, haciéndose constantes a partir del momento en que ya se ha evaporado todo el agua de amasado y retenido la retracción hidráulica, aunque aún no haya finalizado el proceso de carbonatación. Se puede indicar que a pesar de la notable heterogeneidad de un mortero, los resultados de las anisotropías total y relativa no son demasiado altos si los comparamos con otros tipos de materiales (Sebastián Pardo et al., 1992; Zezza y Sebastián, 1992).

6. También se puede destacar que ya que en las últimas determinaciones, las curvas que representan la velocidad de propagación se caracterizan por presentar una pendiente positiva, aunque está casi estabilizada (asintótico a un valor máximo de Vp característico de cada tipo de mortero). No se alcanza la asíntota porque en ningún caso parece que el proceso de carbonatación haya terminado.

e) Propiedades mecánicas.

De acuerdo con la norma UNE 80-101-88 (EN 196-1), los resultados de los ensayos a flexión y a compresión de los morteros a los 28 días desde su elaboración, deberían ser tomados con muchísimas salvedades (incluso rechazados según la citada norma), ya que los valores obtenidos en la mayoría de los casos, difieren del valor medio en más de un 10 %. Además hay que tener en cuenta que algunos de los componentes (como por ejemplo la cal dolomítica) no cumplen con la calidad técnica deseada como hemos visto en Capítulos anteriores. Sin embargo, a pesar de estos hechos, y teniendo en cuenta que los morteros de cal tienen una baja resistencia a los 28 días de su elaboración, se han obtenido datos que merecen ser tenidos en consideración.

Los resultados de los ensayos mecánicos dependen de una serie de factores intrínsecos (como son la composición mineral, textura, fisuración, porosidad, contenido en humedad, tamaño y forma de la probeta) y extrísecos, principalmente de las condiciones ambientales y del procedimiento de ensayo.

Aunque los factores extrínsecos pueden ser determinantes, tienen mayor importancia en este caso los intrínsecos, ya que los factores que han influido han sido más numerosos. En lo que se refiere al contenido en humedad de un mortero, es un factor determinante ya que valores altos, es decir, morteros húmedos, dan lugar a una resistencia mucho menor que en muestras secas. En el caso de los morteros de cal, y como ya ha quedado demostrado mediante los ensayos de ultrasonidos y las medidas de retracción a los 28 días de la elaboración de las probetas, el contenido en agua es bastante significativo. También se ha confirmado que existe una relación directa entre la resistencia mecánica y otras propiedades como son la porosidad y la naturaleza de las mezclas (Charola, 1993). En el caso de la composición de estos morteros, se han empleado materiales que a pesar del conocimiento de su mala calidad (cal dolomítica en polvo), se optó por su empleo dada la difícil disponibilidad en el mercado de dicho tipo de cal. Además, los

morteros de cal no son materiales continuos en su proceso de endurecimiento ya que, por ejemplo, el proceso de carbonatación no se desarrolla a la misma velocidad en zonas externas que en internas de la probeta, a pesar de que la preparación de las mezclas sea de forma homogénea y en igualdad de condiciones.

En cuanto a los ensayos a flexión, debemos tener en cuenta además que la carga aplicada no va a actuar sobre una superficie, sino sobre tres puntos (ver Figura 17), lo que unido a los factores mencionados anteriormente (heterogeneidad de las muestras y existencia de grietas de retracción y fisuras, que además no se distribuyen de forma homogénea) va a influir en el resultado final. Incluso se obtienen valores nulos, como es el caso de la cal calcítica en pasta y árido dolomítico (ver Tabla45), ya que una de las mitades obtenidas del ensayo de rotura a flexión, al efectuarle el ensayo a compresión proporcionó un valor cero, a pesar de repetir el ensayo con otras probetas de distinto amasado para confirmar estos valores.

	Flexión	Compresión	
Cal calcítica en polvo + árido silíceo	0	0	0
	0	0	0
	0	0	20
Cal calcítica en polvo + árido calcítico	12	165	185
	11	150	125
	11	170	170
Cal calcítica en polvo + árido dolomítico	16	240	300
	16	280	210
	6	140	120
Cal calcítica en pasta + árido silíceo	16	125	125
	8	70	70
	10	95	115
Cal calcítica en pasta + árido calcítico	8	120	140
	10	150	130
	10	60	75
Cal calcítica en pasta + árido dolomítico	9	0	140
	6	90	75
	9	120	125

Tabla 45. Valores de los ensayos a flexión y a compresión realizado en morteros de cales calcíticas en polvo y en pasta, expresados en Kp (a los 28 días de su fabricación).

Los datos de los ensayo a flexión y compresión de los morteros del Grupo I (tanto con cal calcítica en polvo como cal calcítica en pasta), se representan en la Tabla 45. Se han omitido los resultados de los morteros elaborados con metacaolin, ya que los valores han sido más bajos que en los morteros elaborados sin adición de dicha fase; excepto en el caso del mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo al que se le adicionó metacaolín, que proporcionó los siguientes valores en el ensayo a flexion (expresados en Kp) y entre paréntesis los resultados a compresión de las dos mitades obtenidas a flexión (también expresados en Kp):

- Probeta 1: 8 (80-120).
- Probeta 2: 8 (95-120).
- Probeta 3: 6 (125-125)

De los morteros elaborados con cales dolomíticas (Grupo II), los de cal en polvo presentan valores nulos en ambos ensayos, pero en contraposición sorprenden los valores tan altos obtenidos para los morteros elaborados con cal dolomítica en pasta (Tabla 46), lo que apoyaría la conjetura de numerosos autores sobre el aumento de la resistencia frente a esfuerzos mecánicos en morteros elaborados con cal dolomítica (Dheilly et al., 1999), pero en este caso, esto sólo se cumple en los elaborados con cal dolomítica en pasta. Ya desde los primeros días de la elaboración de las probetas, se observó que los morteros de cal dolomítica en polvo presentaban bastante dificultad en su desmoldado, porque al manipularlos se desmoronaban con mucha facilidad. Además, el estudio mediante microscopia óptica y SEM, puso de manifiesto que la cohesión entre la matriz y el árido era bastante pobre. Por su parte, los morteros elaborados con cal dolomítica en

pasta presentaban un aspecto totalmente distinto, fácil desmoldado y una adherencia entre matriz y árido bastante buena. Estos datos son congruentes con su alta velocidad de propagación de ultrasonidos, lo que indica que las ondas a su paso encuentran menos discontinuidades (p.e. adherencia entre matriz y árido) y se propagan con más facilidad por el medio.

Estos ensayos no se han efectuado en los morteros del Grupo III (excepto en el caso del mortero elaborado con cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y dosificación (1:3)) dado el gran número de grietas de retracción y fisuras apreciables a simple vista y en el caso de la dosificación (1:4), por no estar recomendado por la Norma UNE 80-101-88 (EN 196-1), aunque a simple vista se apreciara una reducción considerable del número de grietas de retracción y fisuras.

En el caso de los morteros elaborados con metacaolin se esperaban mejores resultados, ya que se supone que este aditivo mejora la resistencia mecánica (Domaslowki, 1996; Liebig y Althaus, 1997; Sbordoni-Mora, 1981). Esta contradicción puede ser atribuida a que el metacaolin en tan corto periodo de tiempo (28 días), no reacciona suficientemente con la cal; por otra parte, debido a su hábito laminar, origina en el mortero planos de marcada anisotropía estructural por los cuales es más fácil que se pueda romper frente a pequeñas cargas. Además, se ha puesto de manifiesto mediante SEM (Lámina VII F), que en ocasiones el tratamiento térmico da lugar a fases minerales como la mullita que son inertes con la cal.

Del conjunto de valores se puede comentar que los más altos corresponden a morteros elaborados con cales calcíticas en polvo y, de ellos, los que contienen árido dolomítico, resultados que una vez más avalan las buenas propiedades de este árido como ya se ha resaltado en capítulos anteriores. Este comportamiento se debe a que se generan menor número de grietas de retracción y fisuras, por lo tanto se crea una matriz más homogénea, además de una buena adherencia entre la matriz y el árido por su naturaleza carbonatada que le permite unirse fácilmente con la cal. A ello habría que añadir la morfología angulosa de los granos. Todo ello da lugar a morteros con menos zonas de debilidad estructural y por lo tanto más difíciles de romper frente a las presiones ejercidas en los ensayos mecánicos.

Que los valores de resistencia mecánica del mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo hayan sido tan bajos, probablemente se deba a que la morfología redondeada del árido no le permite una correcta adherencia con la matriz en un intervalo de tiempo tan corto.

Además hay que destacar que aunque los mejores valores se hayan obtenido en morteros con cales en polvo, no es indicativo de que las cales en pasta sean de mala calidad, simplemente que las proporciones de agua y de aglomerante/árido, no sean las adecuadas, ya que aumentando por ejemplo la proporción de árido, ya a simple vista se reducen las grietas de retracción y fisuras, y se producen morteros más homogéneos (reducción drástica de las discontinuidades internas) lo que se ha confirmado con ultrasonidos (aumento de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas en las tres direcciones del espacio).

Los datos obtenidos en los ensayos mecánicos, apoyan la hipótesis de numerosos autores (Sbordoni-Mora, 1981; Malinoski, 1981; Arredondo, 1991; Arnold, 1993) que insisten en que la resistencia de un mortero de cal es muy baja, y que la adquieren a muy largo plazo. Incluso, en este caso concreto, se han

	Flexión	Compresión	
Cal dolomítica en polvo + árido silíceo	0	0	0
	0	0	0
	0	0	110
Cal dolomítica en pasta + árido silíceo	12	120	160
	12	175	150
	12	120	90

Tabla 46. Valores de los ensayos a flexión y compresión de las cales dolomíticas, expresados en Kp.

obtenido valores nulos para algunos tipos de morteros (cal dolomítica en polvo + árido silíceo y cal calcítica en polvo + árido silíceo). Por lo tanto, el tiempo recomendado por las normas UNE (28 días) para efectuar ensayos de resistencia mecánica, es válido para los morteros de cemento, pero para los morteros de cal, es un tiempo insuficiente; incluso para la cales dolomíticas que se supone que tienen una carbonatación inicial más rápida y mejor resistencia mecánica (Boynton, 1980, Atzeni et al., 1996).

f) Colorimetría.

Con esta técnica se ha medido los siguientes parámetros:

- L*, que mide la claridad o luminosidad , tomando valores entre +100 (blanco) y -100 (negro).
- a* y b*, que se relacionan conjuntamente con el tono y la croma. El parámetro a* varía entre +60 (rojo) a -60 (verde) y b*, de +60 (amarillo) a -60 (azul).

las medidas se realizaron uniendo cuatro probetas talladas de forma cúbica de4 cm de lado, exponiendo las zonas de corte fresco (corte sobre la dirección más larga de la probeta -16 cm-) y asegurando que las juntas entre ellas estuvieran perfectamente cubiertas de mortero; todo ello para conseguir una superficie mayor que la del área de medida del colorímetro que es de 5 cm de diámetro.

Los resultados del análisis colorimétrico de los morteros elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta) con los distintos áridos y con metacaolin (morteros del Grupo I), se recogen en la Figura 61. Se diferencian tres poblaciones atendiendo al tipo de árido empleado en la elaboración de los morteros, siendo los más luminosos los que contienen árido silíceo (L* oscila entre +80 y +90), seguidos de los elaborados con árido calcítico y por último los que contienen árido dolomítico que son los que presentan valores de L* más bajos. Dentro de estos tres grupos, la luminosidad decrece desde los morteros elaborados con metacaolín, a las cales en polvo y, finalmente las cales en pasta.

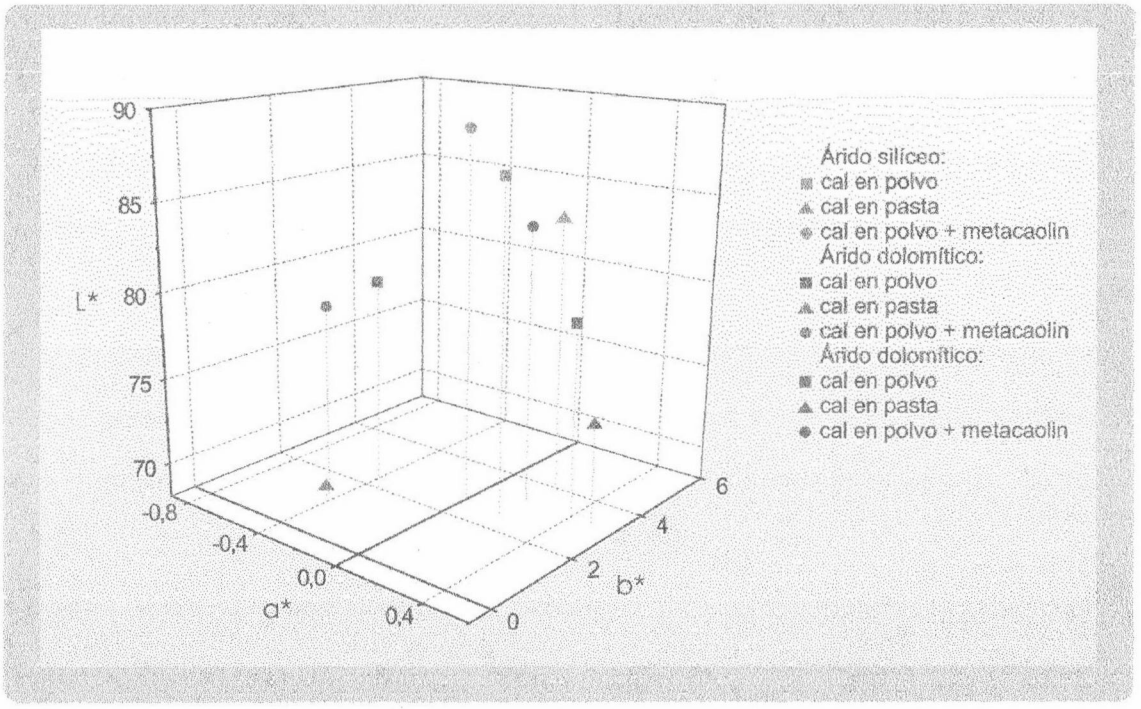


Figura 61. Representación gráfica de los valores L*a*b* de los morteros elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta), distintos áridos, y con metacaolin (Grupo I).

Se puede decir por tanto, que a la hora de confeccionar un mortero de restauración con unas determinadas características cromáticas, el tipo de árido, forma de presentarse la cal y la presencia o no de un aditivo juegan un papel importante. Las modificaciones que produce el árido son apreciables la mayoría de las veces a simple vista. En este caso se preveía que el árido más luminoso era el silíceo, aunque no sucede lo mismo en la forma de presentarse la cal, ya que por apreciación visual las cales en polvo y en pasta presentan un aspecto muy similar . En cambio, el aditivo como en este caso el metacaolin, proporciona luminosidad al mortero, pero existen otros aditivos en el mercado que lo que producen es el fenómeno contrario (Alejandre, 1999).

Las cales dolomíticas (Morteros del Grupo II) han proporcionado una luminosidad más baja que las cales calcíticas del Grupo I (Figura 62), ya antes de la elaboración de los morteros, estas cales se caracterizaron por presentar una coloración más grisácea, sobre todo al humedecerlas. En este caso también se cumple que la cal en pasta tiene menos luminosidad que la cal en polvo.

La dosificación de los morteros y el grado de envejecimiento de la cal (morteros del Grupo III) también dan lugar a variaciones cromáticas (Figura 63), sobre todo en lo que se refiere al grado de envejecimiento, siendo más luminosas la de un año de hidratación, aunque la variación es mínima y por eso no se observa visualmente (L* varía entre 82 y 84 y en otros morteros como por ejemplo entre los elaborados con árido calcítico y dolomítico, la variación es del orden de la decena). La dosificación no parece que influya decisivamente en las variaciones cromáticas de los morteros, ya que los valores de L* y b* han permanecido prácticamente constantes en morteros elaborados con la misma cal y diferente dosificación. El parámetro que más varía es a*, que se desplaza hacia valores positivos cuando la cal empleada es la envejecida.

Los resultados obtenidos reflejan que:

- El árido que más luminosidad (valor de L*) proporciona a los morteros es el árido silíceo (Figura 64), seguido del calcítico y por último el dolomítico, fenómeno que ya es apreciable a sim-

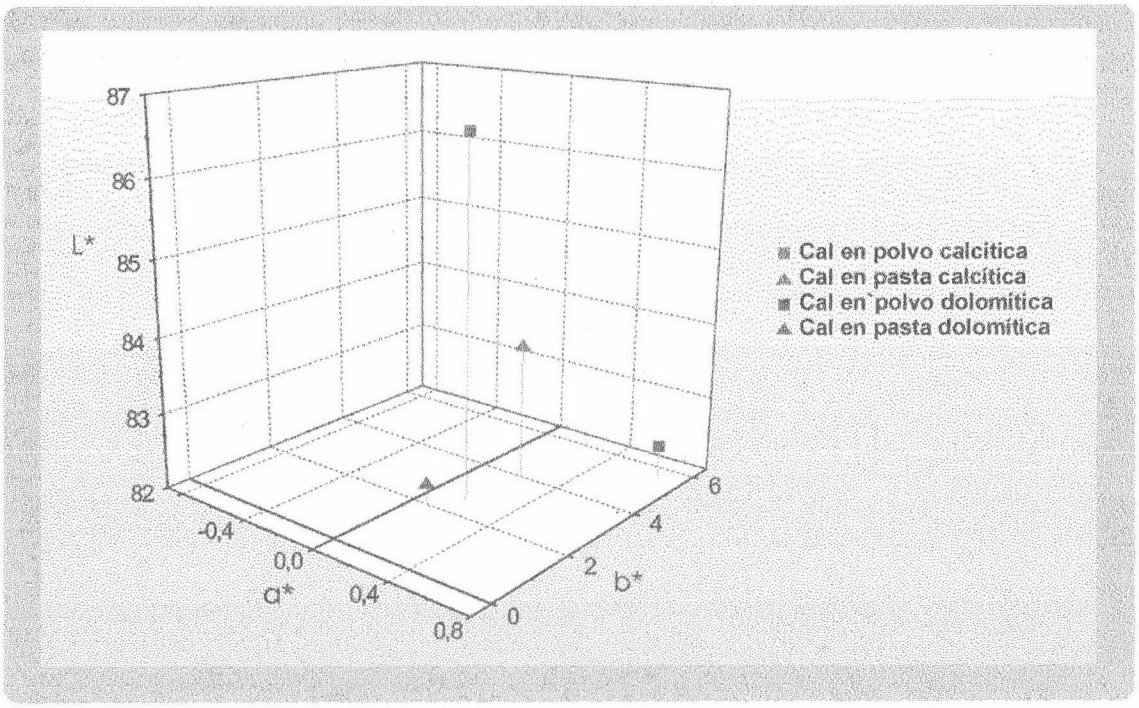


Figura 62. Representación gráfica de los valores L*a*b* de los morteros elaborados con cales dolomíticas y árido silíceo del Grupo II, comparados con las calcíticas y árido silíceo del Grupo I.

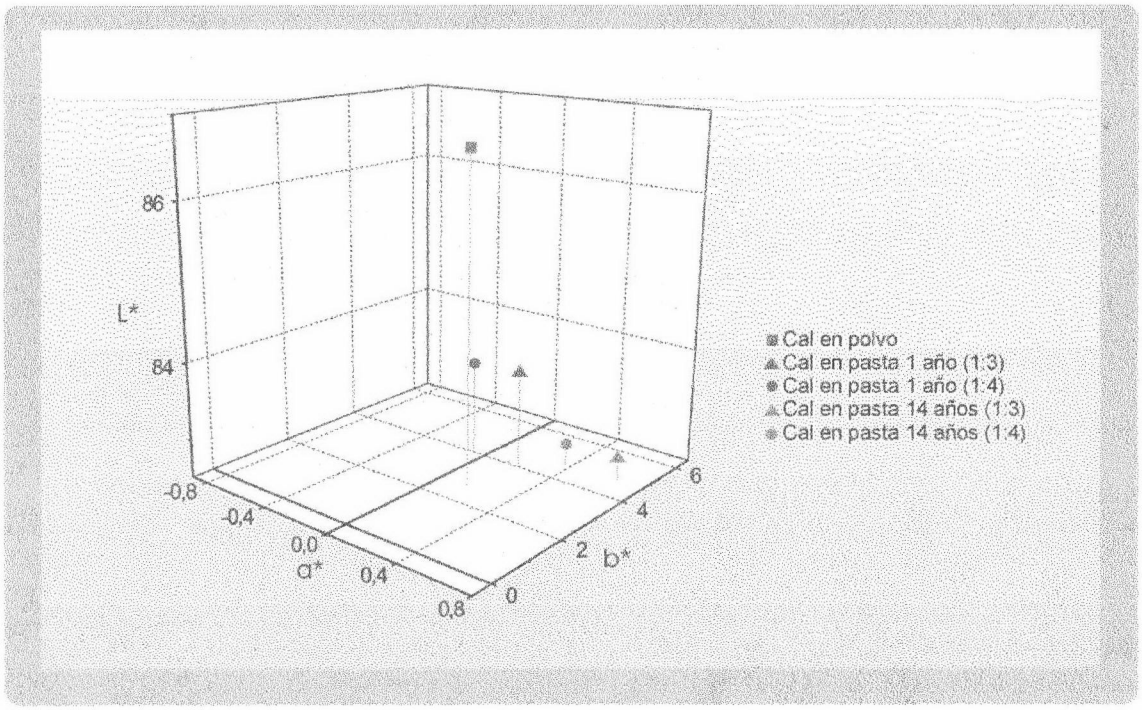


Figura 63. Representación gráfica de los valores L*a*b* de los morteros elaborados con cales de diferente tiempo de hidratación y distinta dosificación (Grupo III). Se ha incluido también el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I, como referencia.

ple vista, ya que la arena silícea es de tonos más claros (más blanquecina), en cambio los áridos calcíticos y dolomiticos, presentan colores grisáceos. Este parámetro de (L*) ha resultado el más discriminante ya que a* y b* alcanzan valores muy similares en todos los morteros analizados (se sitúa entre -10 y +10 en todos los morteros ensayados). Por el contrario el valor de L* varía en la zona del blanco (+ 100) y en ningún caso es inferior a + 70.

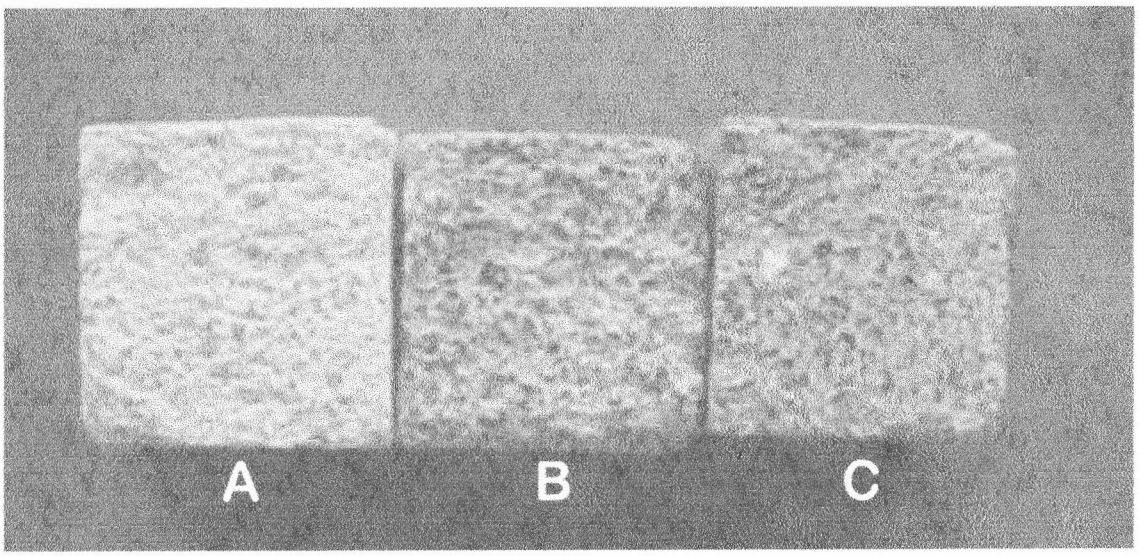


Figura 64. Variación de cromaticidad de tres morteros elaborados con cal calcítica en polvo y distintos áridos, (A) árido silíceo, (B)árido calcítico (C) árido dolomítico.

- Las cales calcíticas son más luminosas que las cales dolomíticas a igualdad de árido empleado, probablemente por la presencia en las últimas de partículas oscuras (cenizas) procedentes del combustible utilizado en la calcinación, partículas que son ya visibles en la cal de partida, antes de elaborar las probetas.

- Las diferencias colorimétricas entre las cales en polvo y en pasta de igual composición, entre cales calcíticas con diferente tiempo de hidratación y con distinta dosificación de árido, no son perceptibles a simple vista como en el caso de los áridos y en el de las cales de distinta composición química. Estas diferencias solo son apreciables mediante el análisis colorimétrico. Como ya se ha comentado anteriormente, el color es una propiedad fundamental en intervenciones del Patrimonio Histórico, sobre todo por el impacto visual que ocasiona. Se puede estimar de forma cualitativa mediante una observación visual (apreciación subjetiva), pero en la mayoría de los casos, sobre todo en aquellos en los que se requiere sustituir el material original por uno similar, se recurre a un estudio más detallado obteniendose datos cuantitativos, como es el caso de la colorimetría que permite diferenciar una amplia gama de colores de acuerdo a su luminosidad, cromaticidad y tonalidad.

IV.2.3. TRATAMIENTOS DE CONSOLIDACIÓN Y PROTECCIÓN.

Las citas existentes en la bibliografía sobre tratamientos de consolidación y protección en morteros de cal son muy pocas (Luxan y Sotolongo, 1996 y Borrelli, 1996), debido a que en el pasado mayormente se optó por su sustitución. Sin embargo, cada vez con más frecuencia, se está instaurando la idea de la conservación in situ de restos de morteros de cal de interés histórico-artístico. Por ello, esta Memoria se han ensayado distintos productos de tratamiento de consolidación y/o protección. Respecto a la selección de los productos, se ha adoptado una solución de compromiso, partiendo de la premisa de que el producto ideal no existe. Los productos elegidos se han seleccionado por su disponibilidad en el mercado y por sus buenas características y compatibilidad con otros materiales de construcción en base a experiencias previas del Grupo de Investigación de la UGR *"Estudio y conservación de los materiales de construcción en el Patrimonio Arquitectónico"* (buena penetrabilidad y adherencia al sustrato poroso entre otras)como ya se ha comentado en el Capítulo de Metodología de estudio (III.4.4). Los productos elegidos han sido: Estel 1100 (consolidante + hidrofugante), Silo 111 y Tegosivin HL 100 (ambos hidrofugantes).

Hay que destacar que los datos obtenidos en cuanto al comportamiento que presentan los morteros tratados con consolidante y/o protectivos no son totalmente extrapolables a situaciones reales; ya que los morteros ensayados en esta memoria, han sido tratados mediante inmersión total de la probeta en el producto (como ya se ha especificado en el Capítulo III.4.4. de metodología de estudio), con lo cual el tratamiento actúa y penetra simultáneamente por todas sus caras. Sin embargo en situaciones reales la metodología tiene que ser distinta, comenzando por el método de aplicación, el cual no se puede efectuar por inmersión, sino mediante la aplicación con brocha o pulverizando la superficie a tratar y únicamente sobre las caras externas, quedando alguna superficie interna sin aplicación. Por lo tanto, en este Capítulo no se pretende comparar con los resultados obtenidos por otros autores en morteros antiguos y de restauración, sino más bien comparar el comportamiento de los distintos morteros preparados para la realización de esta memoria y la distinta respuesta o eficacia que ofrecen frente a ensayos de alteración acelerada una vez tratados.

Atendiendo a la definición de lo que es un consolidante (sustancia que penetra en el sistema poroso del material, mejorando su cohesión y características mecánicas) y un protectivo (producto de elevada hidrorrepelencia que una vez

aplicado a un material, impide la penetración del agua en estado líquido), se han determinado algunas propiedades de los morteros tras la aplicación del tratamiento desde el punto de vista de los requerimientos básicos que deben cumplir:

- Compatibilidad con el sustrato al que se va a aplica, no debiendo existir discontinuidades entre el material a tratar y el tratamiento (SEM).
- Debe penetrar lo máximo posible y de forma uniforme (SEM).
- No debe rellenar completamente los poros, ni modificar la permeabilidad al vapor de agua de las muestras originales, ya que debe permitir el intercambio de gases de la muestra con el exterior (saturación de agua en vacío, propiedades hídricas y SEM).
- No debe generar subproductos nocivos como las sales (SEM y EDX).
- Ser resistentes a los agentes de alteración (Ensayos de envejecimiento acelerado).
- No debe modificar algunas de sus características físicas, generalmente las relacionadas con el color y el brillo natural de la muestra (modificaciones superficiales).

IV.2.3.1. Variación de peso de las muestras.

La aplicación de los tratamientos de consolidación y protección ha ocasionado un incremento de peso en todos los morteros ensayados, desde la primera aplicación. Este incremento de peso ha dependido en primer lugar del tipo de tratamiento empleado y en segundo lugar, del tipo de mortero (cal empleada en la fabricación de los morteros, porosidad, etc).

De los de tratamientos empleados, el que mayor incremento de peso ha inducido ha sido el Estel 1100 (consolidante e hidrofugante), llegando en algunos casos, hasta un 16 % de incremento de peso en su segunda aplicación (caso del mortero de cal calcítica en polvo, árido calcítico y metacaolin). En los hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin HL 100), la ganancia de

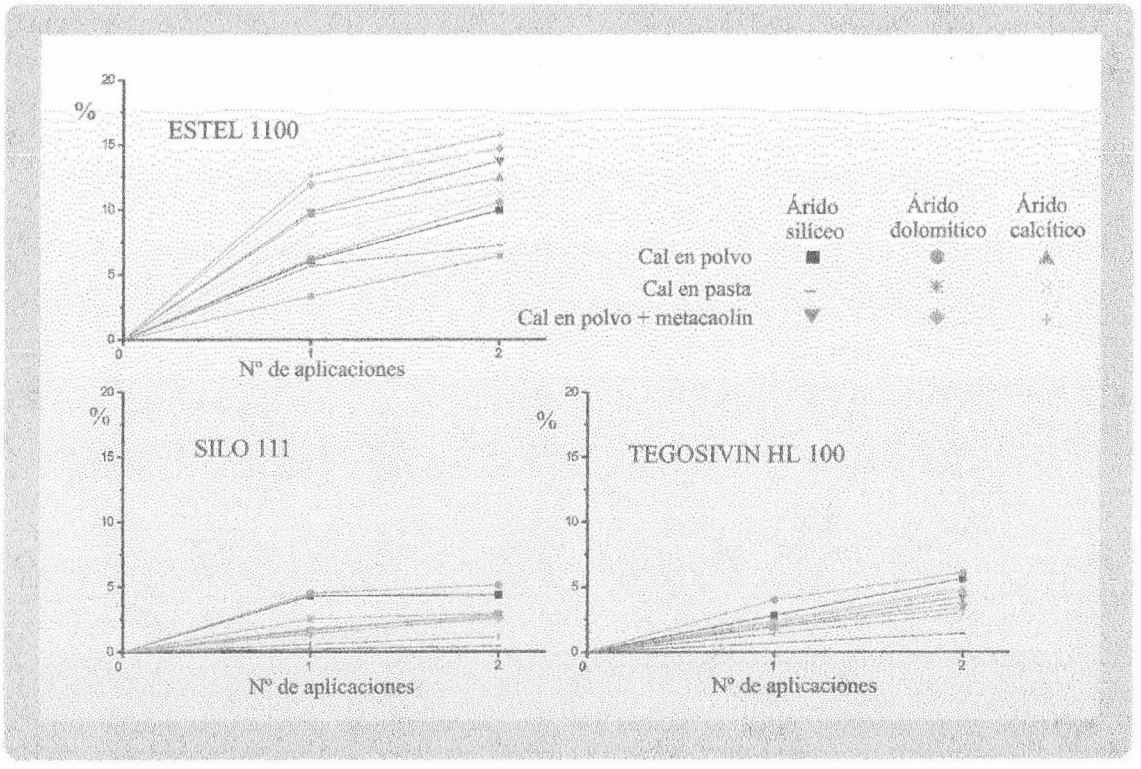


Figura 65. Incremento de peso en % de los morteros elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta), distintos árido y con metacaolín (Grupo I), respecto al número de aplicaciones con los tres productos de tratamiento empleados.

111 y Tegosivin HL 100), la ganancia de peso es menor. El máximo incremento de peso se verificó en el mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido dolomítico (Silo 111: 5.12% y Tegosivin HL 100: 6.08%).

En los morteros del Grupo I se ha observado una diferenciación clara entre los elaborados con metacaolin y el resto, ya que los primeros son los que más ganancia de peso experimentan con el empleo de Estel 1100 (Figura 65).

Cuando se aplica Silo 111 y Tegosivin HL 100, los morteros sufren un menor incremento de peso. En ambos casos el comportamiento ha sido muy similar, siendo mayor el incremento de peso de los morteros elaborados con cales en polvo (de estos los elaborados con árido dolomítico, después los de árido silíceo y por último los de árido calcítico), seguido de los morteros elaborados con metacaolín y finalmente, los morteros que contienen cales en pasta. Parece ser que en este grupo de morteros, el tratamiento que penetra a mayor distancia de la superficie de la probeta, es el Estel 1100, sobre todo en aquellos morteros que tiene una porosidad eficaz mayor (morteros elaborados con metacaolín), y la absorción libre de agua es máxima. Además, es determinante el tamaño de radio de acceso de poro; así, los macroporos permiten la entrada del producto con mayor facilidad y a mayor profundidad, pero la cantidad que se queda más cerca de la superficie cuando se está secando, puede ser expulsada con más facilidad al exterior; en cambio en los microporos, el producto queda retenido en el interior como veremos en el ensayo de desorción o secado con agua.

Las cales dolomíticas (morteros del Grupo II) han tenido un comportamiento equivalente al de las cales calcíticas del Grupo I, aunque con un menor incremento de peso (Figura 66). El máximo incremento de peso lo proporciona, también en este caso, el Estel 1100 (mayor al 5 % en todos los casos). Se puede destacar que el mortero de cal dolomítica en polvo, alcanza un valor más alto en el incremento de peso, aunque inferior al de la cal calcítica en polvo del Grupo I para

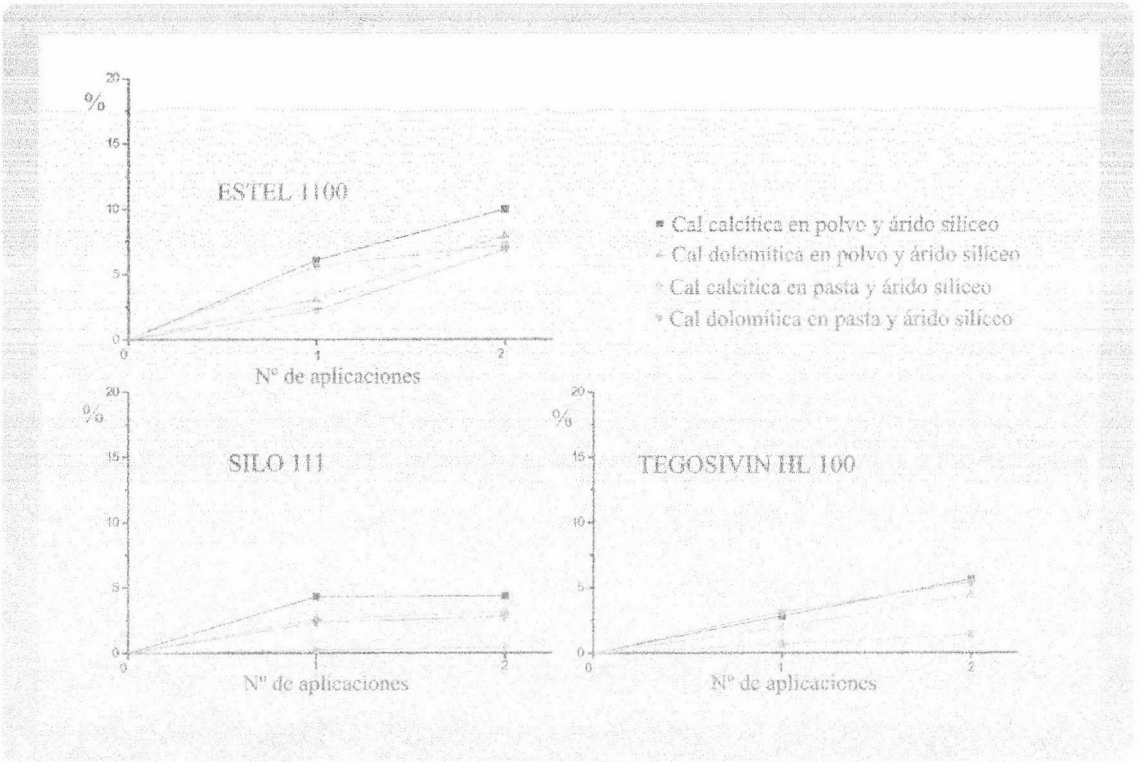


Figura 66. Incremento de peso en % de los morteros elaborados con cales dolomíticas del Grupo II, comparados con los morteros de cales calcíticas del Grupo I, tanto en polvo como en pasta y árido silíceo, respecto al número de aplicaciones con los tres productos de tratamiento empleados.

el tratamiento con Estel 1100 y con Silo 111; en el caso del Tegosivin HL 100, los valores de la cal en polvo y cal en pasta son similares. Podría sorprender que los morteros de cal dolomítica en polvo, a pesar de poseer la porosidad mayor de su grupo, tengan menos incremento de peso que otros morteros menos porosos, pero este hecho se debe a que el producto encuentra mayor dificultad de penetración ya que tiene una distribución de tamaño de acceso de poro distinta al resto de morteros (incluyendo los del Grupo 1 y 3), pues la mayor parte están concentrados en un intervalo de tamaño de acceso de poro muy pequeño (0.1 y 3 μm).

El mayor o menor envejecimiento de la cal (morteros del Grupo III) y las distintas dosificaciones de los morteros, no parecen ser factores determinantes en el incremento de peso de los morteros tras la aplicación de los tratamientos de consolidación y protección. Los máximos incrementos de peso se han producido con la aplicación de Estell 1100 (superior al 5%), aunque generalmente los incrementos son muy semejantes en todos los morteros para el mismo tratamiento aplicado (Figura 67). Este comportamiento tan regular de los morteros se debe a que la porosidad total y la distribución de tamaños de poros son muy parecidas. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I, los morteros del Grupo III, adquieren valores más bajos y ,sobre todo, los elaborados con cal de 1 año de hidratación. No parece haber ninguna relación entre la dosificación empleada y el incremento de peso tras la aplicación de los tratamientos, mas bien esta relacionado con el tamaño de acceso de poros como ya se ha comentado.

Se observa que mientras que el Estel 1100 y Tegosivin HL 100 son capaces de penetrar y por tanto incrementar el peso de todas las probetas, el Silo 111, en casi todos los casos no se ajusta a este patrón y no se produce un incremento de peso después de la segunda aplicación, indicando que con una sola aplicación de

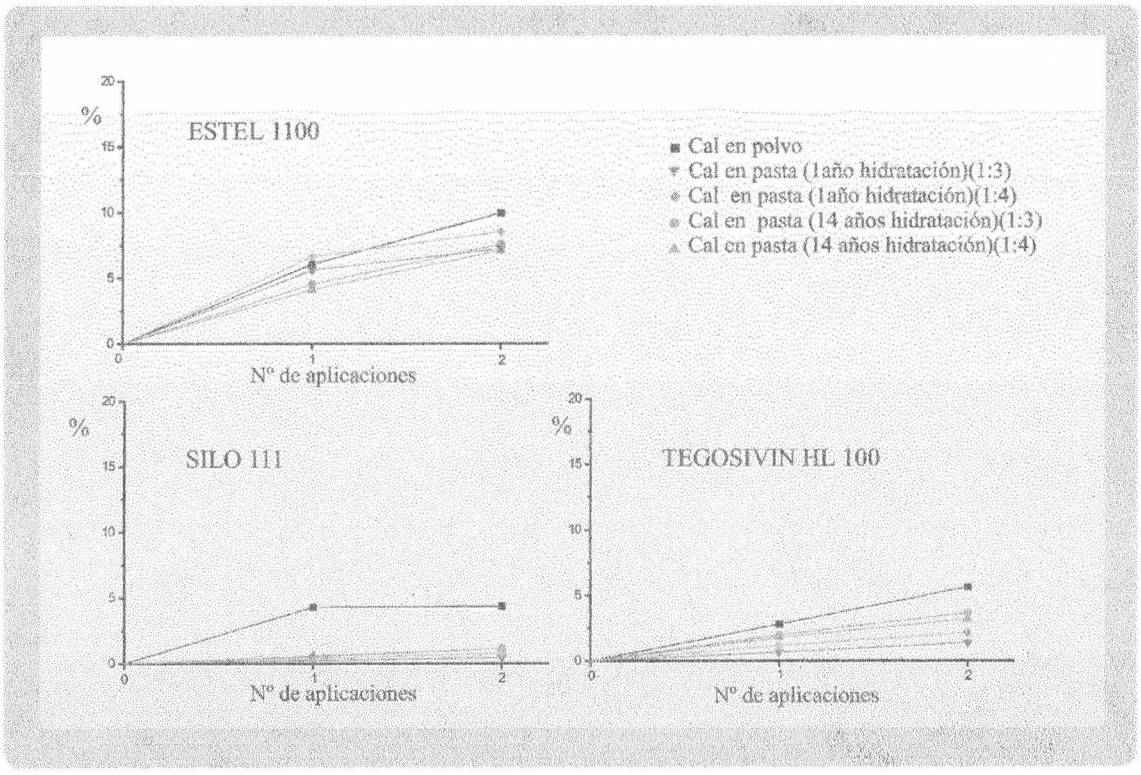


Figura 67. Incremento de peso en % de los morteros elaborados con cales con distinto tiempo de hidratación y árido silíceo (Grupo 3) y el mortero de cal en polvo y árido silíceo del Grupo I, respecto al número de aplicaciones con los tres productos de tratamiento empleados.

este producto hidrofugante el mortero se satura o bien aminora drásticamente la porosidad superficial impidiendo la penetración en una aplicación posterior.

IV.2.3.2. Modificaciones superficiales.

De visu (Figura 68), se aprecia que los productos aplicados apenas producen variación cromática, excepto en el caso del Estel 1100 (consolidante e hidrofugante) que proporciona a las probetas un aspecto más plástico, además de oscurecerlas.

A pesar de este hecho, no es un factor determinante a la hora de descartar dicho producto como tratamiento, ya que la variación que aporta es mínima en comparación con las mejoras que produce en los morteros como veremos en el Capítulo IV.2.4 de ensayos de alteración.

Este ensayo no se pudo efectuarse de forma cuantitativa (colorímetro), al igual que en las muestras sin tratar del apartado anterior, ya que no se disponía de un número suficiente de muestras (para cada aplicación de producto, sólo se utilizan tres probetas de cada tipo de mortero) para crear una superficie mayor que la del área de medida del colorímetro.

IV.2.3.3. Modificaciones del sistema poroso.

Se ha observado al SEM el aspecto que presentan los productos de tratamiento aplicados a los morteros una vez seco Sy en zonas próximas a la superficie externa de la probeta. Sólo se ha observado variación en función del tratamiento aplicado, siendo idénticas las morfologías para un mismo tipo de tratamiento en todos los morteros estudiados (Figura 69).

Estas imágenes han mostrado como los tratamientos tapizan los poros y la superficie externa de la muestra y rellenan los espacios vacíos y fisuras, aunque al estudiar en detalle los datos de porosidad obtenidos mediante saturación de agua en vacío, no se ha podido demostrar que haya un patrón entre la penetrabilidad del producto en relación directa con los valores iniciales de porosidad y composición del mortero (tipo de cal, tipo de árido, etc.). Se han observado algunas similitudes en lo que se refiere al contenido entre macro y microporos. En el caso de los microporos, queda retenido más producto de tratamiento, pero su profundidad de penetración es menor. En el caso de morteros macroporosos, los productos penetran hasta una profundidad máxima de 2 mm.

Los valores de porosidad (obtenidos mediante saturación de agua en vacío) de los morteros del Grupo I, han sido bastante dispares como se aprecia en la Tabla 47. El Estel 1100 ha dado lugar a una reducción de la porosidad accesible al agua, aunque sin encontrarse relación alguna entre tipo de cal o de árido empleado en la elaboración de las probetas y proporción de la reducción de la porosidad. En el caso de los morteros elaborados con cal calcítica (en polvo y en pasta) y árido dolomítico, la reducción de poro-

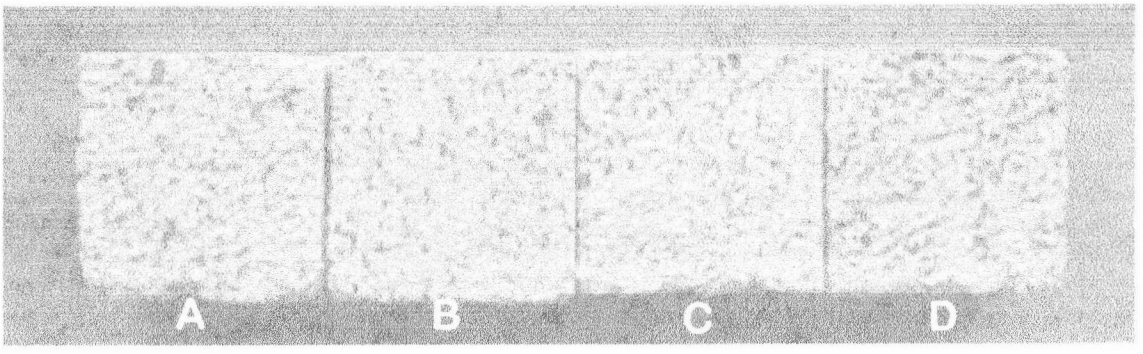


Figura 68. Aspecto visual que presenta el mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido dolomítico. Muestra sin tratar (A) y muestras tratadas con: (B) Estel 1100, (C) Silo 111 y (D) Tegosivin HL 100.

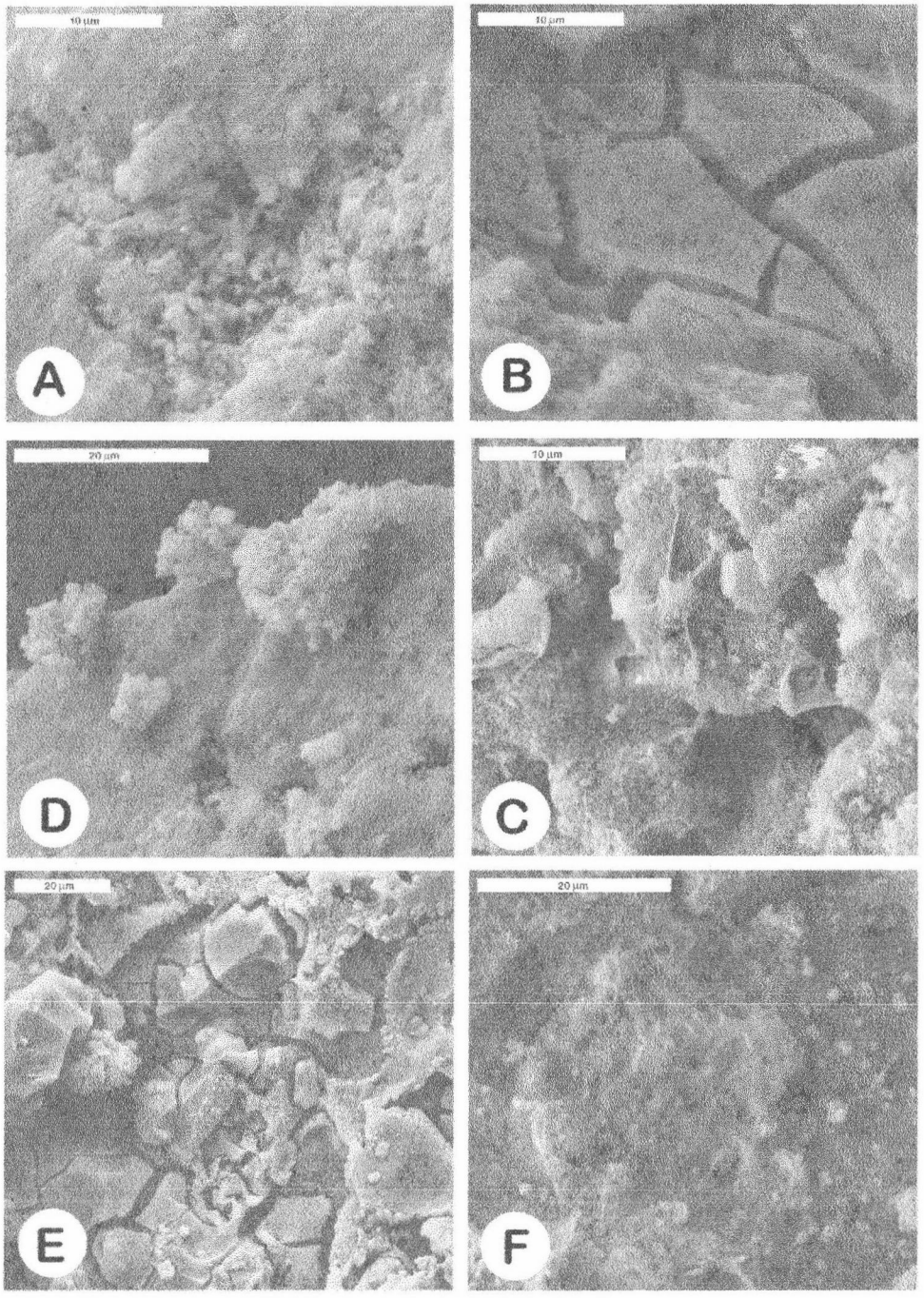


Figura 69. Imágenes del SEM de muestras tratadas: (A) Mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo tratado con Estel 1100; el producto se ha localizado y concentrado en determinadas zonas de la muestra sin llegar a cubrirla totalmente. (B) Mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo tratado con Silo 111, se observa el aspecto que presenta el protectivo con morfologías típicas de craqueladuras (grietas y fracturas) generadas al secarse (grietas de retracción típicas de los geles de sílice). (C)Mortero de cal dolomítica en pasta y árido silíceo tratado con Silo 111; en este caso el protectivo se presenta como veladuras. (D) Mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo tratado con Tegosivin HL 100, en este caso el hidrofugante se ha manifestado de la misma forma que el Estel 1100; se observan zonas porosas donde el tratamiento no ha penetrado. (E) Morfología similar en craqueladuras a la observada con el empleo de Silo 111 pero en este caso se trata de Tegosivin HL 100 aplicado en un mortero elaborado con cal dolomítica en polvo. (F) Mortero elaborado con cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación de dosificación (1:4) y árido silíceo, tratado con Tegosivin HL-100. Se observa como el protectivo ha creado zonas de microporosidad.

MORTEROS		SIN TRATAR P(%)	ESTEL 1100 P(%)	SILO 111 P(%)	TEGOSIVIN HL 100 P(%)
Árido silíceo	cal en polvo	27.7	22.1	11.5	11.7
	cal en pasta	21.6	8.1	10.6	9.1
	cal en polvo + metacaolin	32.7	13.7	7.7	8.3
Árido dolomítico	cal en polvo	27.6	27.1	9.2	12.4
	cal en pasta	21.1	20.7	12.3	12.7
	cal en polvo + metacaolin	35.2	9.2	9.4	9.1
Árido calcítico	cal en polvo	31.8	9.4	7.5	7.2
	cal en pasta	23.6	17.9	11.4	11.0
	cal en polvo + metacaolin	35.7	10.7	9.6	7.9

Tabla 47. Porosidad de morteros elaborados con cales calcíticas (en polvo y en pasta) y con metacaolin (Grupo I), tratados con consolidantes y protectivos, calculada mediante saturación de agua en vacío.

sidad ha sido mínima, no supera el 2%; sin embargo, en este mismo mortero, pero elaborado con metacaolín, la reducción de porosidad supone un 73 %.

Para el caso del Silo 111 y el Tegosivin HL 100 los valores han sido más uniformes y la reducción de porosidad ha variado entre 41 y 73 % para el caso del Silo 111 y desde el 53 hasta un 78% para el Tegosivin HL 100. Obviamente estos datos de porosidad son totalmente ficticios, ya que los hidrofugantes impiden la total saturación de las probetas, incluso tras la absorción de agua en vacío.

El comportamiento de los morteros del Grupo II (Tabla 48), es muy similar al del Grupo I, aunque en el caso del Estel 1100 los valores de las cales en polvo han sido más uniformes (en torno a un 20 % de reducción de la porosidad) e incluso mas bajos como en el caso del mortero elaborado con cal dolomítica en pasta (reducción del 7%). Con los otros dos productos de tratamiento, los intervalos de variación de la porosidad han sido muy reducidos; para el Silo 111, la reducción está comprendida entre 43-58% y para el Tegosivin HL 100 entre el 55-60%. En ambos casos los valores más altos de reducción de porosidad se producen en morteros con cales en pasta.

En los morteros del Grupo III (cales en pasta de diferente tiempo de hidratación y árido silíceo) se puede destacar la menor reducción de porosidad para dosificaciones (1:4) respecto a la (1:3) (Tabla 49) en los casos de los hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin HL 100). La reducción de la porosidad se enmarca en intervalos que son semejantes a los del grupo anterior.

En todos los casos se aprecia una disminución del valor de porosidad eficaz más alto cuando los productos aplicados son Silo 111 o Tegosivin HL 100, respecto al Estel 1100; ello era de esperar pues son hidrofugantes mientras que este último tiene ese componente, pero básí-

MORTEROS		SIN TRATAR P(%)	ESTEL 1100 P(%)	SILO 111 P(%)	TEGOSIVIN HL 100 P(%)
Cal dolomítica	en polvo	26.3	18.8	14.0	10.5
	en pasta	22.3	20.6	12.6	9.9

Tabla 48. Porosidad de morteros elaborados con árido silíceo y cales dolomíticas (Grupo II) tratados con consolidantes y protectivos calculada mediante saturación de agua en vacío.

MORTEROS		SIN TRATAR P(%)	ESTEL 1100 P(%)	SILO 111 P(%)	TEGOSIVIN HL 100 P(%)
Cal de 1 año de hidratación	(1:3)	21.6	8.1	10.6	9.1
	(1:4)	18.1	8.0	10.1	9.2
al de 14 años de hidratación	(1:3)	27.7	22.1	11.5	11.7
	(1:4)	20.1	13.4	11.2	8.9

Tabla 49. Porosidad (en %) de morteros elaborados con cales calcíticas de distinto tiempo de hidratación, árido silíceo y dosificaciones (1:3) y (1:4), tratados con consolidante y protectivo, calculada mediante saturación de agua en vacío.

camente se le considera un consolidante, por lo tanto, con menor poder de impedir la penetración de líquido en la muestra. Los hidrofugantes, por tanto, al impedir la entrada de agua, incluso en condiciones de saturación de vacío, ocasionan que el valor de porosidad obtenido sea anómalamente bajo. Ello demuestra que el ensayo normalizado (RILEM) para el cálculo de porosidad por saturación de agua en vacío, no sea adecuado, aunque si proporciona datos muy valiosos sobre diferente poder hidrofugante de cada protectivo. Por otro lado, lo anteriormente indicado no se puede aplicar a todos los morteros, ya que a aquellos más macroporosos se observa valores de disminución de porosidad más bajos, que probablemente sí se acercan al valor real (caso de los morteros de cal calcítica con árido dolomítico por ejemplo). Además, los datos obtenidos de incremento de peso no son congruentes con la reducción de porosidad tan alta, lo que implica que estos productos, no reducen la porosidad sino que impiden la entrada de agua.

IV.2.3.4. Modificaciones de las propiedades hídricas.

El comportamiento de las propiedades hídricas (absorción y desorción libre de agua), de los morteros sometidos a tratamientos respecto a muestras de morteros sin tratar, se ha caracterizado en general por una reducción del valor de absorción máxima (Wi(t)), un mayor intervalo del tiempo de absorción, mientras que la desorción ha sido más lenta.

Los morteros elaborados con cales calcíticas en polvo y los distintos áridos (Grupo I), se han caracterizado por unas curvas de absorción y desorción libre de agua distintas según el tipo de árido empleado (Figura 70). En los morteros elaborados con árido silíceo y tratados con Estel 1100, la absorción ha sido bastante lenta y como era de esperar, aún más lenta en el caso de los morteros tratados con algún hidrofugante (Silo 111 y Tegosivin HL-100), mientras que la desorción se produce de forma más lenta que en morteros sin tratar. Puntualmente se observa que el valor final de la desorción de agua o secado (Wi(t)) se estabilizan para valores inferiores a 0, posiblemente debido a pérdida del tratamiento aplicado o bien de algunos fragmentos de mortero.

El comportamiento hídrico de morteros tratados con Estel 1100 (consolidante e hidrofugante) han tenido un comportamiento muy similar al de las muestras de morteros sin tratar, no llegando a perder al final del ensayo todo el agua absorbida, lo que supone una retención del agua en el sistema poroso, perjudicial a largo plazo. En morteros elaborados con árido dolomítico, el comportamiento ha sido muy similar al de los morteros elaborados con árido silíceo y en el caso de los morteros elaborados con árido calcítico, las curvas de absorción libre de agua son aproximadamente iguales para los tres tratamientos aplicados.

El tratamiento con Estel 1100 es intermedio entre las muestras en blanco y las tratadas con hidrofugante (Silo 111 y Tegosivin HL 100) como era lógico de esperar dadas sus propiedades mixtas como consolidante e hidrofugante.

Los morteros elaborados con las cales calcíticas en pasta del Grupo I (Figura 71), han tenido un comportamiento muy

análogo a los de las cales en polvo. Las curvas de absorción libre de agua se han caracterizado, en las muestras tratadas, por una absorción lenta y gradual y una desorción más lenta y, en el caso específico de los morteros con hidrofugantes, por una estabilización en el valor del peso al final del ensayo siempre inferior al porcentaje inicial, muy posiblemente debido a pérdida de parte del tratamiento aplicado, durante su permanencia en agua durante el ensayo o a la pérdida de material del mortero por desprendimiento de fragmenteos (visibles en los contene-

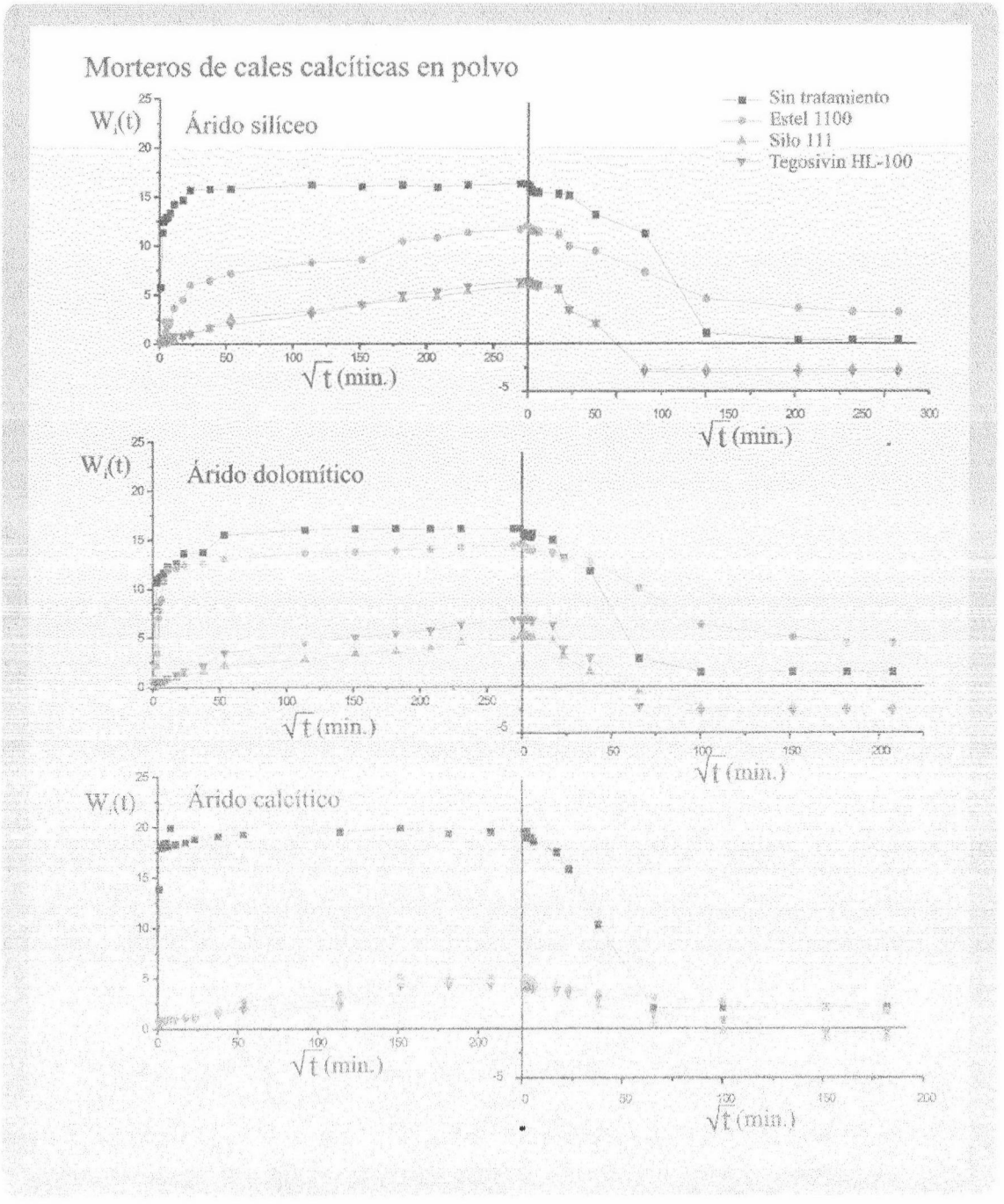


Figura 70. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo de los morteros del Grupo I, elaborados con cales calcíticas en polvo con los tres tipos de tratamiento aplicados.

dores de los ensayos) o por solubilización de la matriz carbonatada como veremos más adelante.

Si comparamos la absorción libre de agua de los morteros elaborados con metacaolin con y sin tratamiento (Figura 72), cabe destacar que la absorción ha sido bastante menor en las muestras tratadas (en torno al 5 %) que en muestras sin tratar (en torno al 20 %). En las

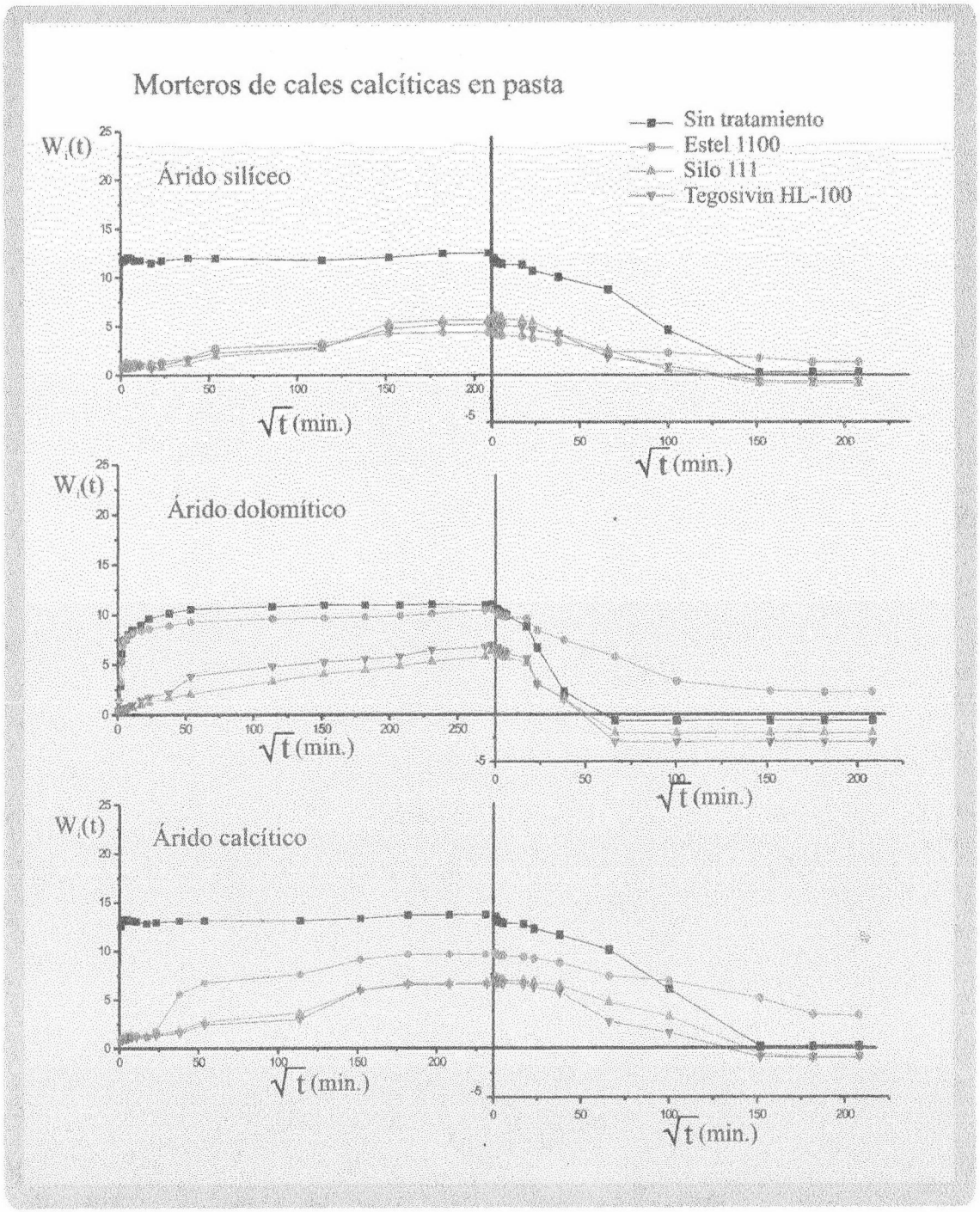


Figura 71. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo, de morteros elaborados con cales calcíticas en pasta (Grupo I), con los tres tipos de tratamiento aplicados.

curvas de desorción sucede igual que en los casos anteriores: pérdida de agua más lenta que en muestras sin tratar y en el caso de los hidrofugantes, finalmente valor por debajo del inicial.

En los morteros del Grupo II (cales dolomíticas) sometidos a tratamientos de consolidación y protección (Figura 73), se ha observado una mayor absorción libre de agua que en el resto de morteros ensa-

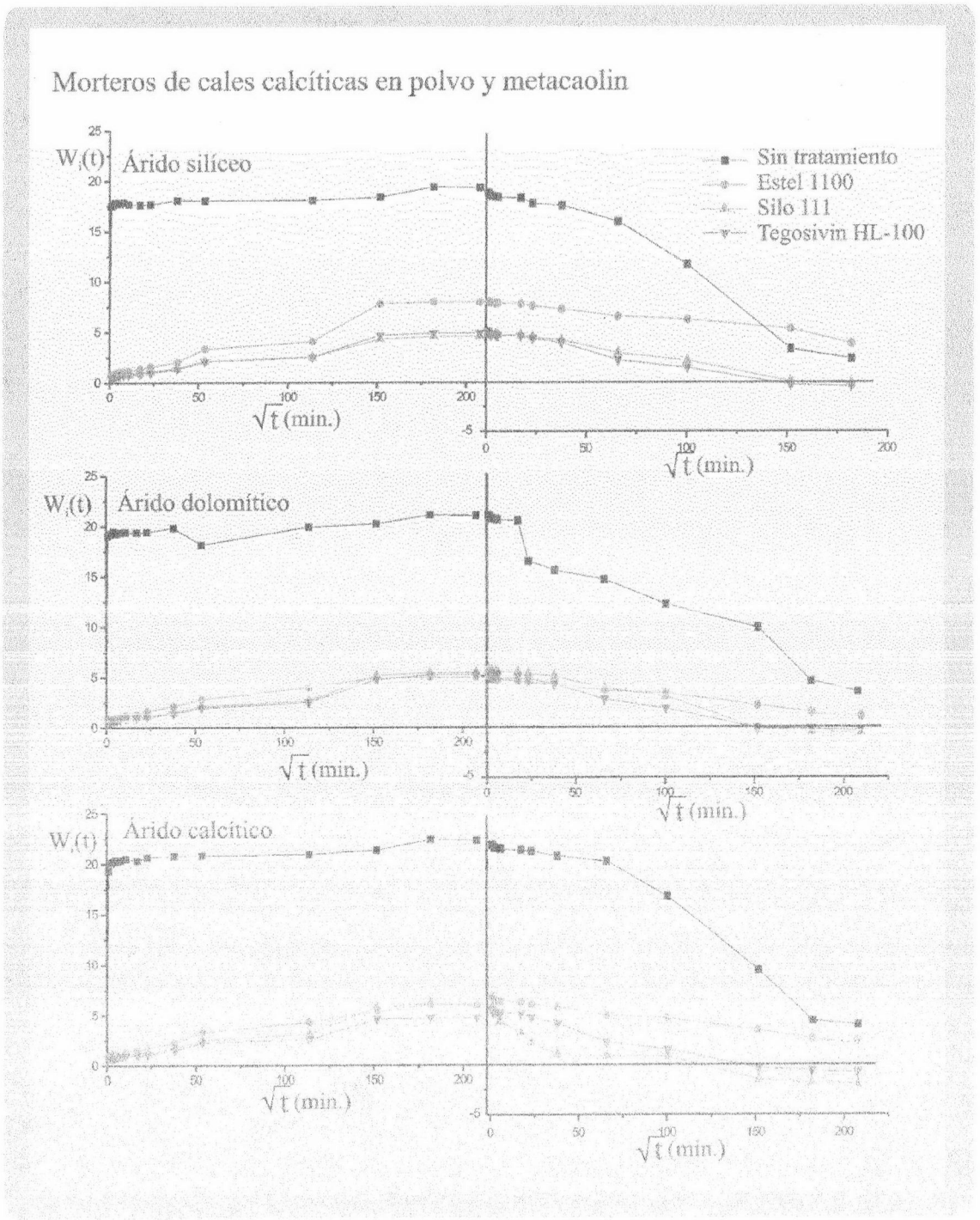


Figura 72. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo de morteros elaborados con cales calcíticas en polvo y metacaolin del Grupo I, con los tres tipos de tratamiento aplicados.

yados (entre 5 y 13 %), además de un comportamiento más diferenciado entre los tres tipos de tratamiento. El tratamiento que mayor absorción libre de agua ha permitido a los morteros ha sido el Estel 1100 y el que menos el Tegosivin HL 100.

En cuanto a los morteros elaborados con cales calcíticas en pasta de diferente tiempo de hidratación y distinta dosificación (Figura 74 y 75), se ha advertido un comportamiento diferente tras los tratamientos, dependiendo del tiempo de envejecimiento de la cal, mientras que para el mismo tiempo de hidratación pero con dosificaciones distintas (1:3 o 1:4) el comportamiento ha sido muy similar.

Los morteros elaborados con cal de 1 año de hidratación (Figura 74) han tenido un comportamiento semejante para ambas dosificaciones; absorción y desorción libre de agua lenta para los tres tratamientos y valores de Wi(t) prácticamente del mismo orden de magnitud al finalizar los ensayos (alrededor del -1%).

En los morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación (Figura 75), la absorción ha sido mayor en las muestras tratadas con Estel 1100, los valores han sido menores (y/o similares) para el Silo 111 y Tegosivin HL 100. Por último, el comportamiento es semejante para las dos dosificaciones empleadas.

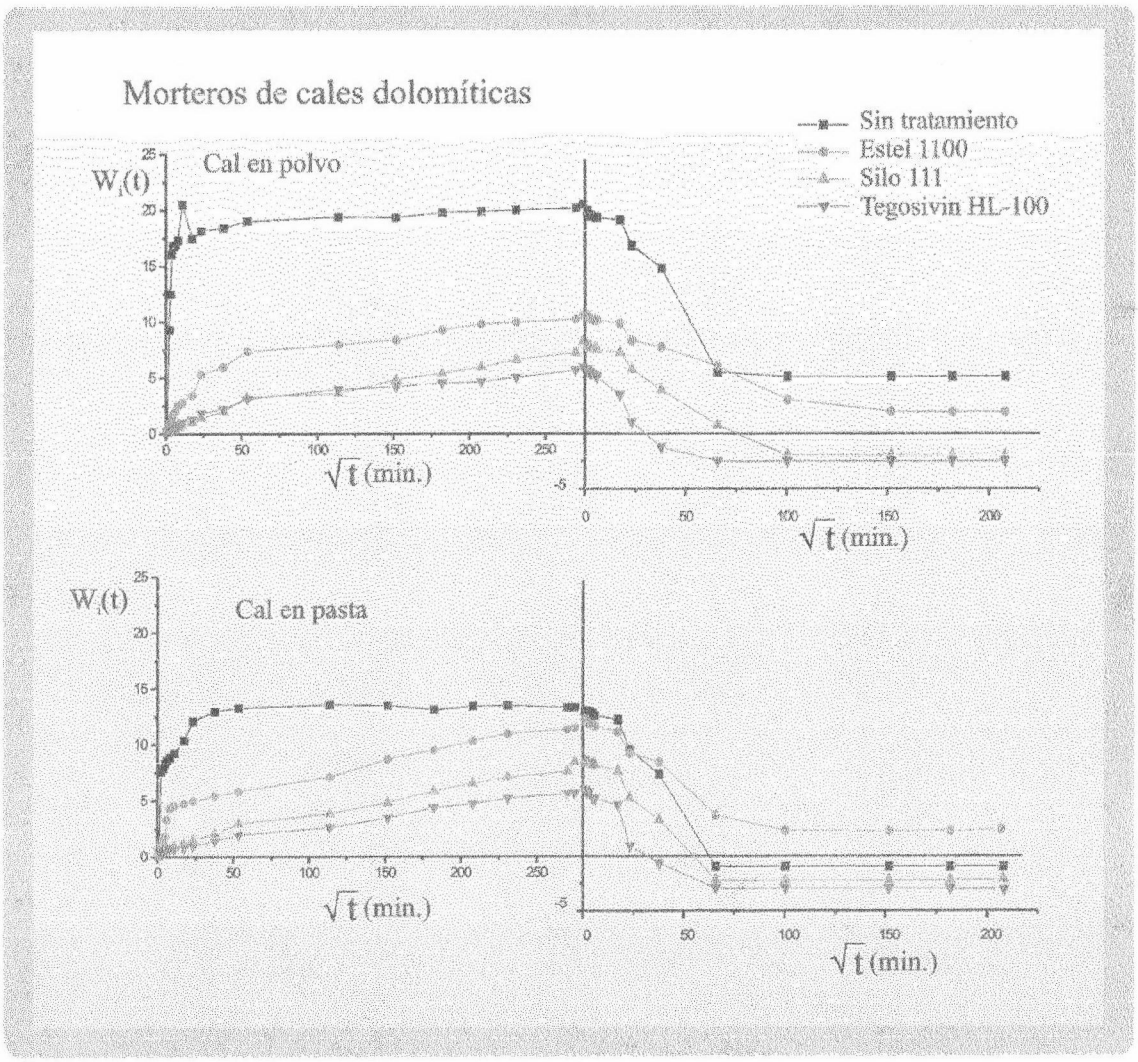


Figura 73. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo, de morteros elaborados con cales dolomítica y árido silíceo (Grupo II), con los tres tipos de tratamiento aplicados.

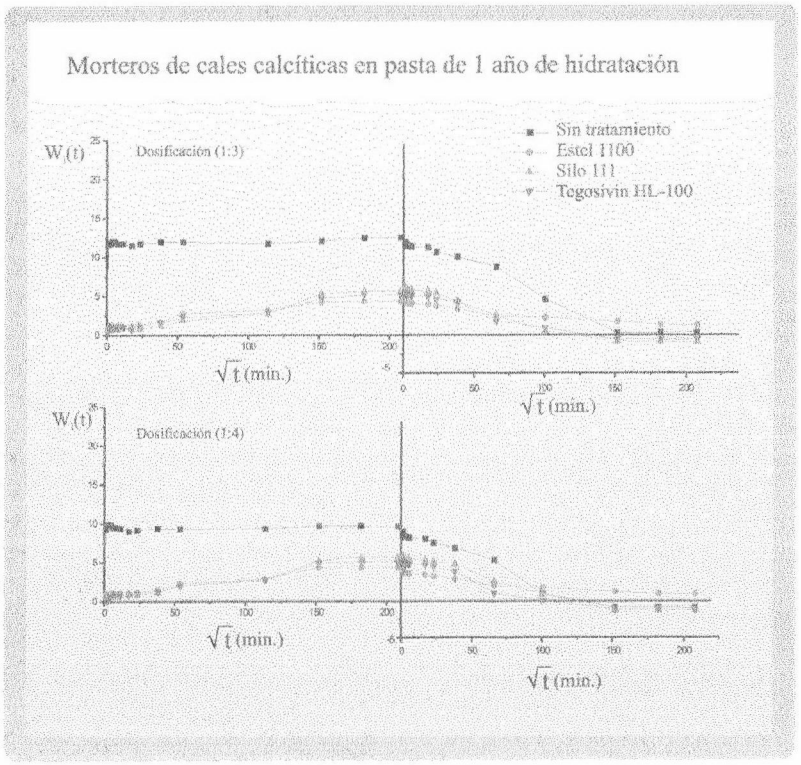


Figura 74. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo, de morteros elaborados con cales calcíticas en pasta de un año de hidratación y árido silíceo, con los tres tipos de tratamiento aplicados.

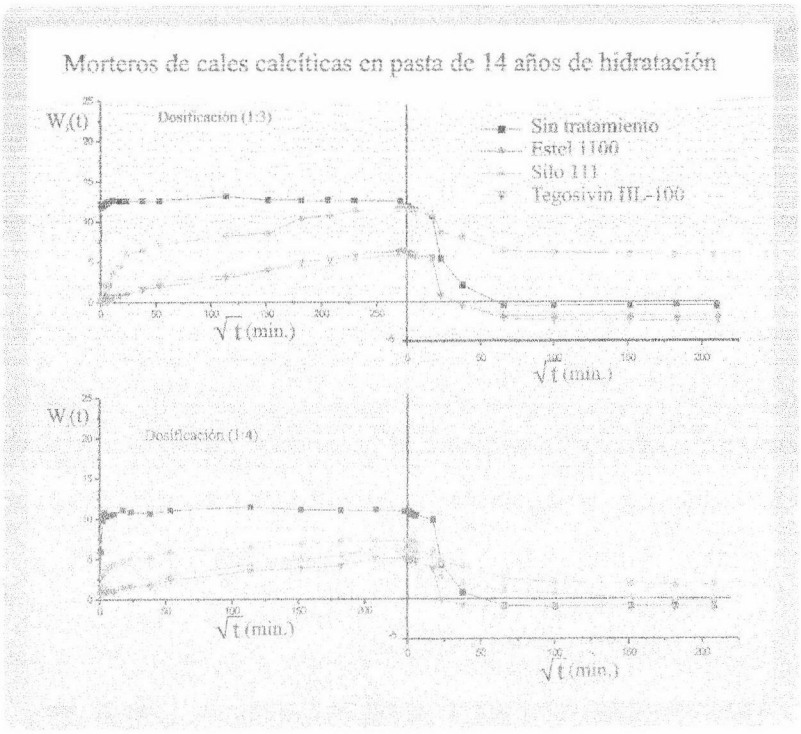


Figura 75. Curvas de absorción y desorción libre de agua (Wi(t) en %) respecto al tiempo, de morteros elaborados con cales calcíticas en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo, con los tres tipos de tratamiento aplicados.

En vista de los resultados obtenidos se puede señalar lo siguiente:

- No parece existir una relación clara entre el incremento de peso producido por la penetración de los productos en los morteros y la porosidad total; no tiene porqué ser la muestra más porosa la que mejor y en mayor cantidad absorba el tratamiento aplicado (Esbert, 1993).
- En el caso del Estel 1100, se observa que los morteros del Grupo I, los elaborados con metacaolín que tienen una mayor porosidad, se caracterizan por un mayor incremento de peso. Sin embargo, cuando nos fijamos en la composición de la cal, el mortero elaborado con cal dolomítica en polvo que se caracteriza por una mayor porosidad (39%), sufre un menor incremento de peso que la cal calcítica en polvo que tiene una porosidad más baja (29%), y esto sucede con cualquiera de los tratamientos empleados.
- Si nos fijamos en las curvas de absorción de las muestras sin tratar, las cales en pasta alcanzan su saturación máxima en los primeros días del ensayo, y se secan muy lentamente. En cambio, las cales en polvo asimilan más agua, pero más lentamente y su pérdida de agua o secado está caracterizada por una caída brusca en los primeros instantes.
- En relación al tiempo de envejecimiento de la cal, la de 14 años de hidratación produce mayor incremento de peso en los morteros tratados que la cal de 1 año de hidratación. No parece haber tampoco relación con la distinta dosificación de estas cales en los morteros. Sin embargo, las variaciones observadas son mínimas, ello es debido a que sus curvas de distribución granulométrica y porosidad son muy similares.
- El producto de tratamiento que más incremento de peso origina en todos los casos es el Estel 1100, debido a su mayor densidad respecto a los otros dos productos de tratamiento. Se puede decir que dicho producto cumple perfectamente con su cometido ya que penetra hasta 2 mm de profundidad (visto al SEM) cohesionando y cementando las particulas.
- No parece existir relación entre el incremento de peso tras el tratamiento y el tipo de árido empleado.
- La máxima reducción de porosidad se origina cuando se aplica los hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin HL 100), lógico si pensamos en cual es su función (impedir la entrada de agua). Los datos de porosidad obtenidos no pueden ser tomados como reales, ya que la misión del hidrofugante es aumentar la resistencia a la penetración de agua, lo que reduce su absorción, por lo tanto, falsea los resultados del ensayo de absorción forzada utilizado para determinar la porosidad.

La aplicación en los morteros de estos dos productos (Silo 111 y Tegosivin HL 100) reduce notablemente la absorción máxima de agua respecto a muestras sin tratar. La desorción se produce de forma mas lenta y, al final del ensayo (y en todos los morteros estudiados) su valor final se sitúa por debajo del de partida, lo que implica pérdida de tratamiento o fragmentos de mortero, o disolución y pérdida de la matriz carbonatada o en fase de carbonatación (ya que a la fecha del ensayo, permanece portlandita en el mortero y es muy soluble). En cambio el Estel 1100 (consolidante + hidrofugante) tiene una absorción intermedia entre muestras hidrofugadas y muestras sin tratar, y en todos los morteros estudiados su secado no se concluye, quiere esto decir que el agua absorbida queda retenida en el sistema poroso y/o fisural, lo cual puede ser perjudicial a largo plazo y en casos reales como:

- exposición del mortero a heladas, la probeta se puede fragmentar debido a tensiones que produce la congelación y descongelación del agua atrapada en los poros. El aumento de volumen que produce el agua congelada actúa como una cuña que termina rompiendo la estructura interna del mortero. Este fenómeno se conoce con el nombre de termoclastia.
- procesos de disolución y/o precipitación en medio acuoso de calcita y/o

portlandita en determinadas condiciones de presión, temperatura y pH (http://www.mineranet.com.ar).

IV.2.4. COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A ENSAYOS DE ALTERACIÓN ACELERADA.

La durabilidad de un material de construcción a lo largo de su vida útil en un edificio histórico, va a depender de:

- Factores intrínsecos, es decir, de la composición y microestructura del material, que incluye la naturaleza de la matriz, de las fases que rellenan los poros, de las características del sistema poroso (porosidad total, tamaño y forma de los poros) y de la presencia de grietas de retracción y fisuras ya que todas estas propiedades controlan el movimiento de fluidos y gases por su interior (Hughes et al., 1998).

- Factores extrínsecos, como la posición de dicho material en el edificio, ya que un material que se sitúe a escasos metros de altura sobre el nivel del suelo va a sufrir más deterioro que el material que se sitúa En zonas más altas, debido sobre todo al ascenso capilar de soluciones procedentes del subsuelo. Así mismo, en el caso de los morteros de cal, no va a sufrir el mismo deterioro un mortero de rejuntado que un mortero de revestimiento, donde inciden más directamente las condiciones climatológicas y la contaminación.

El agua está considerada como uno de los principales agentes que degradan los materiales de construcción. Su participación de forma directa o indirecta, desemboca en infinidad de situaciones patológicas en cualquiera de sus estados: líquido, sólido o gas. Los materiales de construcción son en general higroscópicos, es decir, absorben humedad a través de su estructura capilar y la almacenan en el interior de los poros.

El agua puede actuar de varias formas en el interior de los morteros :

- La humedad contenida en los poros, puede disolver materiales solubles como es el caso de la portlandita en los morteros de cal (*simulación en el laboratorio mediante el ensayo de humedad-sequedad*).

- La congelación del agua infiltrada capilarmente, ejerce una presión interna que degrada progresivamente el material. El agua al congelarse actúa a modo de cuña (gelifracción), pero cuando se descongela en el interior de los poros, produce la disolución de fases solubles (*simulación mediante ciclos de hielo-deshielo*).

- El agua puede contener sales solubles que cristalizan en el interior del sistema poroso actuando de manera similar a como lo hace el hielo (*simulación en el laboratorio del ensayo de cristalización de sales*).

A la hora de efectuar una reparación que pretenda ser efectiva y erradicar de forma definitiva el origen de la patología, se deben efectuar ensayos de alteración en el laboratorio, ya que ayudan a comprender la mecánica del proceso degradante, aunque siempre hay que tener en cuenta que los fenómenos de alteración no se producen de forma aislada en un edificio si no que actúan sinérgicamente.

Muchos son los autores que coinciden en que los mecanismos de deterioro más frecuentes en morteros de cal son la congelación del agua y la cristalización de sales en el interior de los poros (Harnik et al., 1978; Martinez - Ramírez, 1995; Luxán, 1996). Ambos fenómenos pueden ser explicados a partir del planteamiento teórico de la presión de cristalización producida en medios porosos propuesta por Fitzner y Snethlage (1982) por analogía con la termodinámica de congelación de disoluciones en medios porosos desarrollada por Everet (1961), donde los cristales crecen de forma preferente en los poros grandes y cuando cesa por relleno del espacio físico, la cristalización puede continuar en los poros más peque-

ños conectados. Es en estos poros más pequeños donde el daño es más acusado. Scherer (1999) demuestra este hecho aplicando la ecuación de Laplace:

$$P = 2\,\gamma/r$$

donde P, es la presión de cristalización, γ es la tensión interfacial (entre cristal-solución-poro) y r, es el radio de acceso de poro.

En estos poros pequeños se dificulta el transporte de la solución, ya que es donde la sal en solución se concentra. Al producirse la evaporación se sobresaturan, entonces los poros grandes actúan a modo de reservorio de los más pequeño (Rodríguez Navarro y Doehne, 1999). Todo esto implica que cuando se produce la evaporación, la solución saturada puede ser succionada por los m icroporos, por eso en zonas de elevado volumen de microporos, se alcanzan sobresaturaciones muy elevadas (Kaschiev y Rosmalen, 1995) y por tanto presiones de cristalización muy grandes de acuerdo con la ecuación modificada de Gibbs-Thomson (Correns, 1949):

$$P= (RT/Vm)\ln C/Co,$$

donde P es la presión de cristalización, R es la constante de los gases, T la temperatura, Vm el volumen molar de la sal, C es la concentración de la misma en solución y Co, la concentración de equilibrio, siendo por tanto C/Co la sobresaturación.

Se puede decir, por tanto, que los cristales en el interior del poro crecen hasta que se excede el tamaño de poro, bien modificando la estructura por formación de una nueva porosidad o bien haciendo perder la cohesión intergranular de la muestra (http://www.construir.com) dando lugar a fisuras paralelas a la superficie por donde la sal puede continuar creciendo (Arnold, 1993).

En base a estos datos se han seleccionado diversos ensayos de alteración acelerada en laboratorio (ciclos de hielo-deshielo, humedad-sequedad y cristalización de sales) a los que se han sometido los moteros de cal diseñados en este proyecto para evaluar su durabilidad frente a distintos agentes de alteración. En los ensayos se ha comparado el comportamiento de morteros tratados con los productos comentados y evaluados en el apartado anterior, con el de morteros "en blanco", sin aplicarles productos de tratamiento alguno.

IV.2.4.1. Ciclos de hielo-deshielo.

El efecto destructivo de este ensayo está atribuido a la presión ejercida en el interior de un poro (500 Kg/cm^3)cuando se está formando un cristal de hielo causado por el incremento (9,2%) de su volumen (Winkler, 1973 y Cabrera Garrido, 1979), fenómeno este muy similar al que se produce con la cristalización de sales. Generalmente las materiales porosos, que aunque son menos resistentes debido a su elevada porosidad, ofrecen una buena resistencia a estos ensayos, mientras que los materiales fisurados y con elevada microporosidad son muy vulnerables (Schaffer, 1932; Rossi-Manaressi y Tucci, 1991).

Los efectos de este ensayo en los morteros de cal de esta Memoria, han sido diferentes según el tipo de mortero ensayado y el tipo de tratamiento de consolidación y/o protección aplicado. Los tipos de deterioros observados en las probetas han sido principalmente: picado superficial (P), formación de grietas y fisuras (G), redondeamiento de aristas (A), desplacado superficial (DS) y disgregaciones o desmoronamientos (D), estos últimos en algunos morteros han llegado a ocasionar la destrucción total de la probeta (Figura 76).

En el caso de las muestras sin tratar ("en blanco") del Grupo I (morteros de cales calcíticas en polvo y en pasta y distintos áridos), el comportamiento ha sido muy variado. Los morteros elaborados con metacaolín han presentado el peor comportamiento en cuanto han sido los que mayores y más intensos deterioros presentaban al finalizar el ensayo. Incluso, el mortero elaborado con árido calcítico se caracterizó por una ganancia de peso del orden del 20 %, es decir, incorporó una enorme cantidad de agua en sus poros desde el primer ciclo, partiendo de la muestra totalmente seca. A partir de este, por pérdida de material se redujo la ganancia de peso incial. El árido

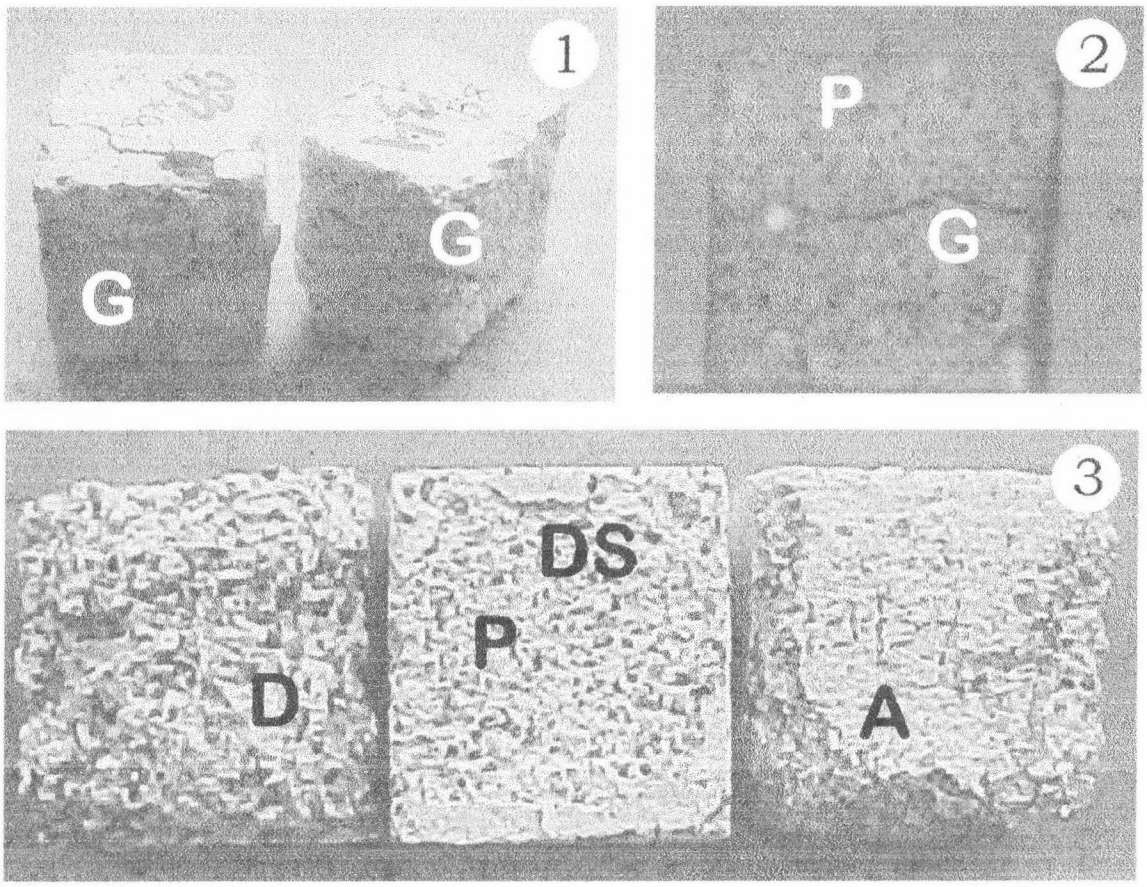


Figura 76. Morfologías de deterioro observadas en probetas de morteros sin tratar sometidas a ensayos de hielo-deshielo. 1-Mortero elaborado con cal calcítica en polvo ,árido silíceo y metacaolín. 2- Mortero elaborado con cal dolomítica en pasta y árido silíceo. 3- Morteros elaborado con cal calcítica en polvo y árido dolomítico. (P-picado superficial, D-disgregación, A- pérdida de aristas, DS- desplacado superficial, G- grietas y fisuras).

como integrante de los morteros, también ha condicionado el resultado final, ya que como se observa en la Figura 77, los morteros elaborados con árido dolomítico llegan todos a la destrucción total, siendo más rápido este proceso cuando se emplea la cal en pasta (ciclo número 12), después los morteros de cal en polvo y por último, el elaborado con metacaolín (ambos en el ciclo número 16). Los elaborados con árido silíceo también presentan numerosas grietas y fisuras que llegan a producir el desmoronamiento completo del mortero en el ciclo 8°.

La aplicación de los productos de tratamiento ha dado lugar a mejorías notables en todos los tipos de morteros. Los morteros tratados que inicialmente se caracterizaron por una ganancia de peso en los dos primeros ciclos, a partir del tercero mantienen su peso constante hasta el final del ensayo. El mortero elaborado con cal calcítica y árido silíceo con los distintos tratamientos, no se ve afectado con este ensayo ya que su peso inicial se mantiene prácticamente constante hasta el final del mismo.

Las principales morfologías de deterioro observadas en este grupo de morteros se resumen en la Tabla 50. Estas han sido: el desgaste de aristas (A), picado superficial (P), desplacado superficial (DS), disgregación (D) y la generación de grietas y fisuras (G) .

En este ensayo, los morteros elaborados con cal dolomítica (Grupo II) sin tratamiento, han llegado a alcanzar su destrucción total. Los de cal dolomítica en polvo tan solo resistieron dos ciclos y los de cal dolomítica en pasta, hasta el

número 19, aunque las probetas presentaron previamente numerosas grietas y roturas paralelas al plano de compactación (Figura 78). Después de aplicarles los tratamientos de consolidación y protección se produjo una mejoría considerable, con un comportamiento muy similar al de los morteros tratados del Grupo I, ya comentados anteriormente.

Las morfologías de deterioro observadas en este grupo de morteros se recogen en la Tabla 51.

Los morteros del Grupo III han tenido un comportamiento muy similar. La muestras sin aplicación de productos de consolidación y de protección, se han caracterizado por una ganancia de peso en torno al 10 % en el primer ciclo (Figura 79), aunque a lo largo del ensayo van perdiendo peso progresivamente. Los resultados obtenidos han estado condicionados por el tipo de cal empleada, es decir, los morteros elaborados con cal en pasta de 14 años de hidratación han tenido valores muy próximos para ambas dosificaciones (1:3 y 1:4), el agua absorbida en el primer ciclo (partiendo de la muestra seca), lo mantiene prácticamente constante hasta el final del ensayo. En cambio, los morteros elaborados con cal de 1 año de hidratación, pierden progresivamente el agua absorbida en el primer ciclo, siendo este valor más elevado en el caso de la dosificación (1:4). Con la aplicación de Estel 1100, todos los morteros ganan peso de forma progresiva hasta el final del ensayo, y con los hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin), el comportamiento ha sido muy parecido: ganan peso hasta la mitad del ensayo (ciclo número 10), momento a partir del cual se invierten la tendencia y comienzan a perderlo, pero sin llegar al valor de partida. En ambos casos, los morteros que más se aproximan al valor inicial son los elaborados con dosificación (1:4).

Las morfologías de deterioro observadas en las probetas en este Grupo de

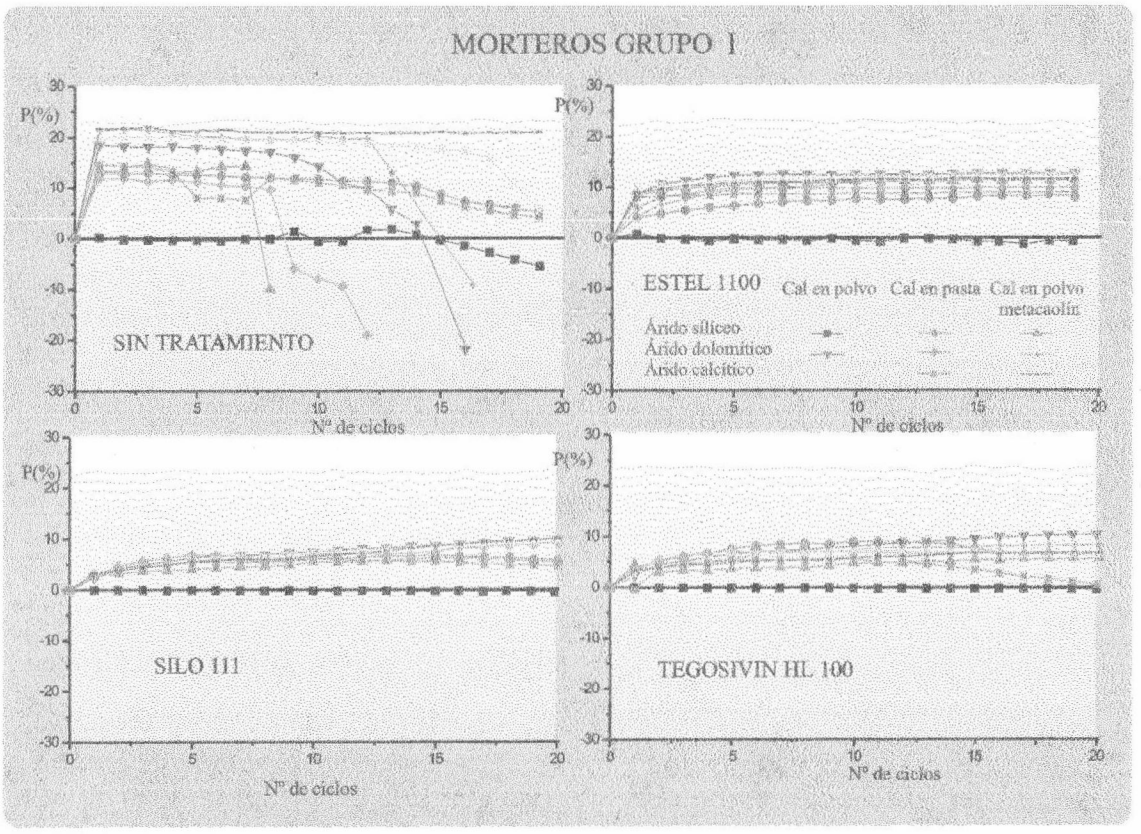


Figura 77. Ensayos de hielo-deshielo de Morteros del Grupo I sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento aplicados. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Tipo de cal	Tipo de árido	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal calcítica en polvo	Árido silíceo	Blanco	-	-	x	-	xx
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	-	-	-	-	
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido dolomítico	Blanco	x		x	xxx	x
		Estel 1100	x	-	-	x	-
		Silo 111	-	-	-	x	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	x	-
	Árido calcítico	Blanco	x	-	-	x	-
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	-	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
Cal calcítica en pasta	Árido silíceo	Blanco	x	-	-	x	-
		Estel 1100	xx	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	-	-
	Árido dolomítico	Blanco	xxx	-	xx	x	x
		Estel 1100	x	-	-	-	-
		Silo 111	-	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	x	-
	Árido calcítico	Blanco	xx	-	-	x	-
		Estel 1100	x	-	-	-	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	-	-
Cal calcítica en polvo + metacaolin	Árido silíceo	Blanco	xxx	xxx	xxx	xxx	-
		Estel 1100	-	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido dolomítico	Blanco	xx	xxx	xx	xxx	-
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	x	-	-	x	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido calcítico	Blanco	x	-	x	x	-
		Estel 1100	-	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	-	-

Tabla 50. Tipos de deterioro observados en los morteros del Grupo 1. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregacion y desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y (DS) desplacado superficial.(Intensidad de la alterción: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

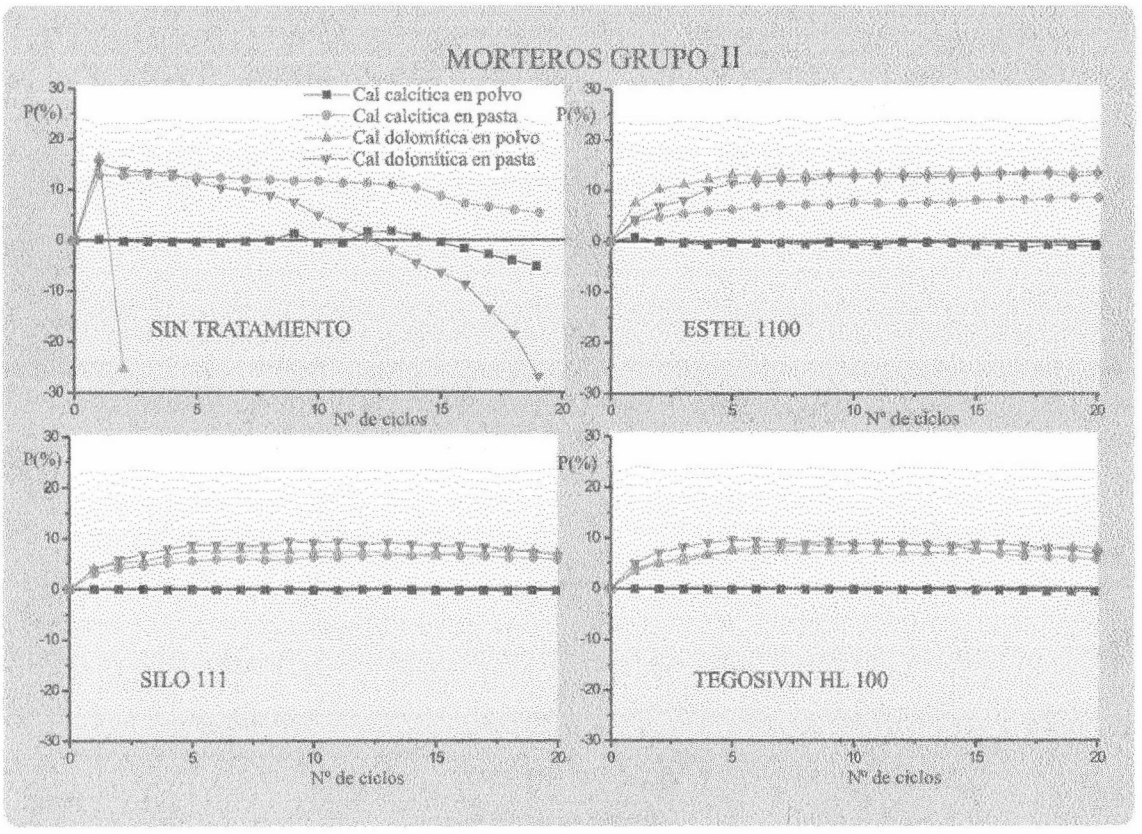


Figura 78. Ensayos de hielo-deshielo de morteros del Grupo II sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento aplicados, comparados con los morteros de cales calcíticas con árido silíceo del Grupo I. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Tipo de cal	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal dolomítica en polvo	Blanco	xxx	-	-	xxx	-
	Estel 1100	x	-	xxx	x	-
	Silo 111	x	x	-	x	-
	Tegosivin HL100	x	-	-	xx	x
Cal dolomítica en pasta	Blanco	xx	x	xx	x	xx
	Estel 1100	x	-	x	x	-
	Silo 111	x	-	-	x	x
	Tegosivin HL100	-	-	x	x	-

Tabla 51. Tipos de deterioros observados en los morteros del Grupo 2. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregacion y desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y desplacado superficial (DS). (Intensidad de la alterción: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

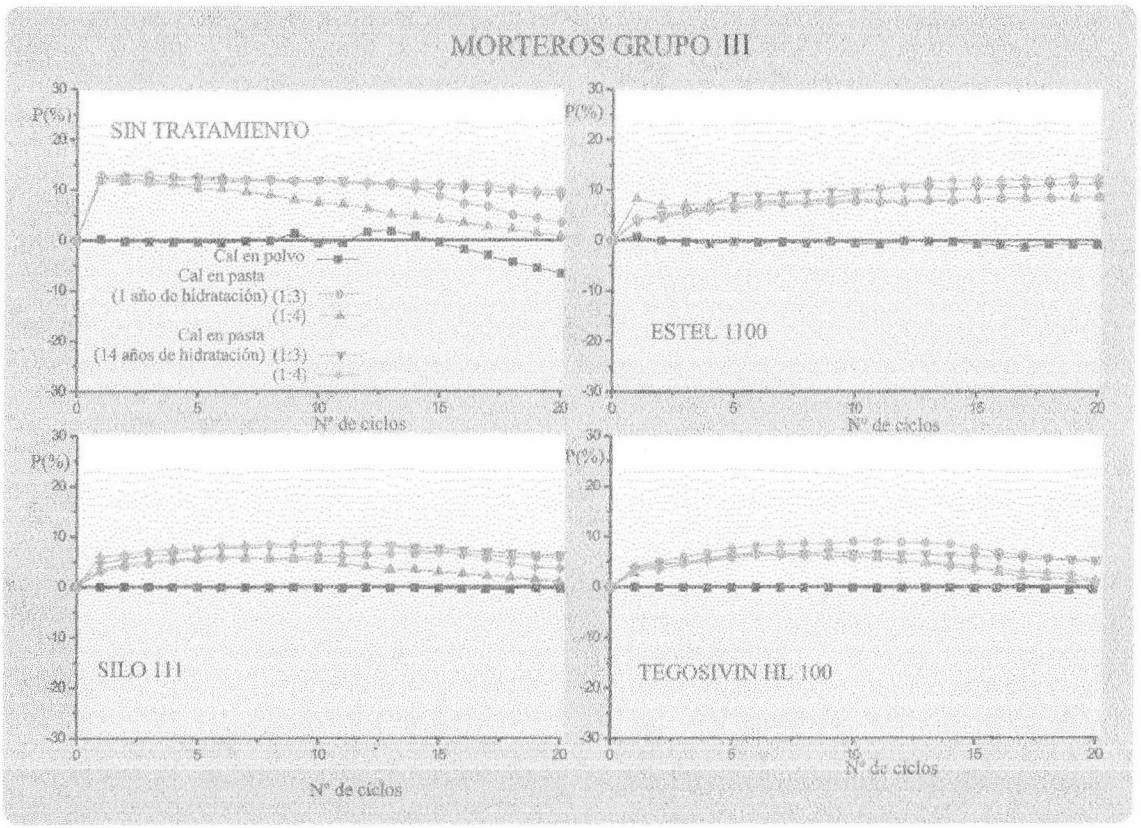


Figura 79. Ensayos de hielo-deshielo de los morteros del Grupo III sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento aplicados, comparados con el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Tipo de cal	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal calcítica en pasta (1 año hidratación) (1:3)	Blanco	x	-	-	x	-
	Estel 1100	xx	-	-	x	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	x	-	-	-	-
Cal calcítica en pasta (1 año hidratación) (1:4)	Blanco	x	-	-	x	-
	Estel 1100	x	-	-	-	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
Cal calcítica (14 años hidratación) (1:3)	Blanco	x	-	x	x	-
	Estel 1100	x	-	-	-	-
	Silo 111	x	-	xx	-	-
	Tegosivin HL100	-	-	x	-	-
Cal calcítica (14 años hidratación) (1:4)	Blanco	x	-	-	x	-
	Estel 1100	x	-	-	x	-
	Silo 111	x	-	x	x	-
	Tegosivin HL100	-	-	-	x	-

Tabla 52. Tipos de deterioros observados en los morteros del Grupo III. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregacion y desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y (DS) desplacado superficial. (Intensidad de la alterción: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

morteros se recogen en la Tabla 52; hay que indicar que la intensidad del deterioro ha sido bastante menor que en los Grupos de morteros anteriores.

Se puede concluir este apartado indicando que el comportamiento de los distintos tipos de morteros ha sido muy variable dependiendo de la composición y del producto de tratamiento aplicado:

- Morteros sin tratar:
  - Morteros del Grupo I: la utilización del árido dolomítico o la adición de metacaolin, da lugar a menor resistencia frente a estos ensayos. Ambos tipos de morteros, además de poseer una mayor porosidad, se caracterizan por una mayor población de microporos que el resto de morteros, ambas característica muy perjudiciales en los materiales de construcción (Scherer, 1990). La roca se fragmenta debida a las variaciones de volumen producidas por los cambios de temperatura. En los morteros elaborados con metacaolin hay que tener en cuenta que su presencia bloquea y reduce la permeabilidad (Wild, 1997), por lo tanto, el agua puede quedar retenida con mayor facilidad en los poros, y su consiguiente aumento de volumen cuando se congela, produce fenómenos disruptivos importantes en el mortero.
  - Morteros del Grupo II: la cal dolomítica, sobre todo si es en polvo, es muy vulnerable a este tipo de ensayo de envejecimiento acelerado. Ello viene condicionado por su distribución granulométrica (Figura 54), ya que sus tamaños de poros más frecuentes están comprendidos entre 3 y 0.3 μm (Klemm y Klemm, 1997).
  - Morteros del Grupo III: la cal envejecida (14 años de hidratación) ha originado los morteros que mejor han soportado este ensayo; quizás debido a que su tamaño de acceso de poro más frecuente se sitúa en torno a las 10 μm, donde el agua al congelarse tiene espacio suficiente como para no producir presiones internas que degraden el mortero (Cazalla et al., 2000 b).
- En cuanto a los morteros a los que se les ha aplicado alguno de los productos de función protectiva o consolidante las mejoras producidas son considerables independientemente del producto aplicado. Destacar que el comportamiento más favorable es el que ha mostrado el mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido silíceo con cualquiera de los tratamientos aplicados.

En cualquier caso, en este ensayo no juega sólo un papel importante el deterioro producido al congelarse el agua en los poros, también hay que tener en cuenta que en estos morteros no se ha completado la carbonatación, por lo tanto en el interior existe portlandita, y dada su alta solubilidad, se puede modificar la microestructura del material, por disolución durante la etapa de deshielo (Müller et al., 1995) intensificándose los daños ocasionados, este hecho además explicaría la pérdida de peso hasta un valor por debajo del peso inicial, aunque también se produce pérdida por disgregación y rotura del material, como se observó en el recipiente con agua del ensayo, cuando se sacaban las probetas para pesarlas una vez descongeladas.

IV.2.4.2. Ciclos de humedad-sequedad.

Los fenómenos de alteración que se pueden producir cuando una muestra se somete a variaciones cíclicas de humedad-sequedad son:

- *Alteración química*, por permanencia de la probeta en agua durante el periodo de humedad. Se puede producir la disolución de los carbonatos (calcita y dolomita) y los hidróxidos (portlandita y brucita) de la matriz de los morteros, fenómeno que está controlado por variables medioambientales (temperatura, humedad relativa, presión de CO_2, etc.), aporte hídrico, CO_2 disuelto en el agua y concentración de iones carbonato y bicarbonato en solución.

- *Alteración mecánica,* cuando la muestra se encuentra sometida a sequedad, se produce una expansión térmica. Todos los materiales al aumentar la temperatura se dilatan y su diferente grado de dilatación térmica (propiedad vectorial de sólidos anisótropos) puede provocar presiones y esfuerzos diferenciales que acaban produciendo importantes fenómenos de fisuración y descohesión intergranular (Winkler, 1973; Zezza et al., 1985); incluso en casos en que las variaciones de temperatura no sean demasiado elevadas.

A pesar de la posible conjunción de estos dos procesos de alteración, de todos los ensayos de envejecimiento acelerado, los ciclos de humedad-sequedad son los que menos han afectado a la durabilidad de los morteros; en todos ellos lo que se produce fundamentalmente, es una ligera pérdida de peso; las morfologías de deterioro son prácticamente imperceptibles, salvo algún picado superficial ocasional (caso del mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico o el del mortero de cal dolomítica en polvo y árido silíceo).

En los morteros del Grupo I (Figura 80), la pérdida de peso al final del ensayo no supera el 5 %, siendo el valor más alto el del mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico. En el resto de morteros, el peso permaneció constante hasta el final del ensayo. Al contrario que en los ciclos de hielo-deshielo, el mejor comportamiento ha sido el mostrado por los morteros elaborados con metacaolín, donde no se produce ninguna variación de peso. Cuando se aplica el Estel 1100, a excepción del mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido dolomítico, los valores de % de peso se encuentran por debajo del valor inicial. El mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido dolomítico, va proporcionando valores aleatorios hasta el octavo ciclo, que es cuando estos se estabilizan. Con la aplicación de los hidrofugantes (Silo 111 y

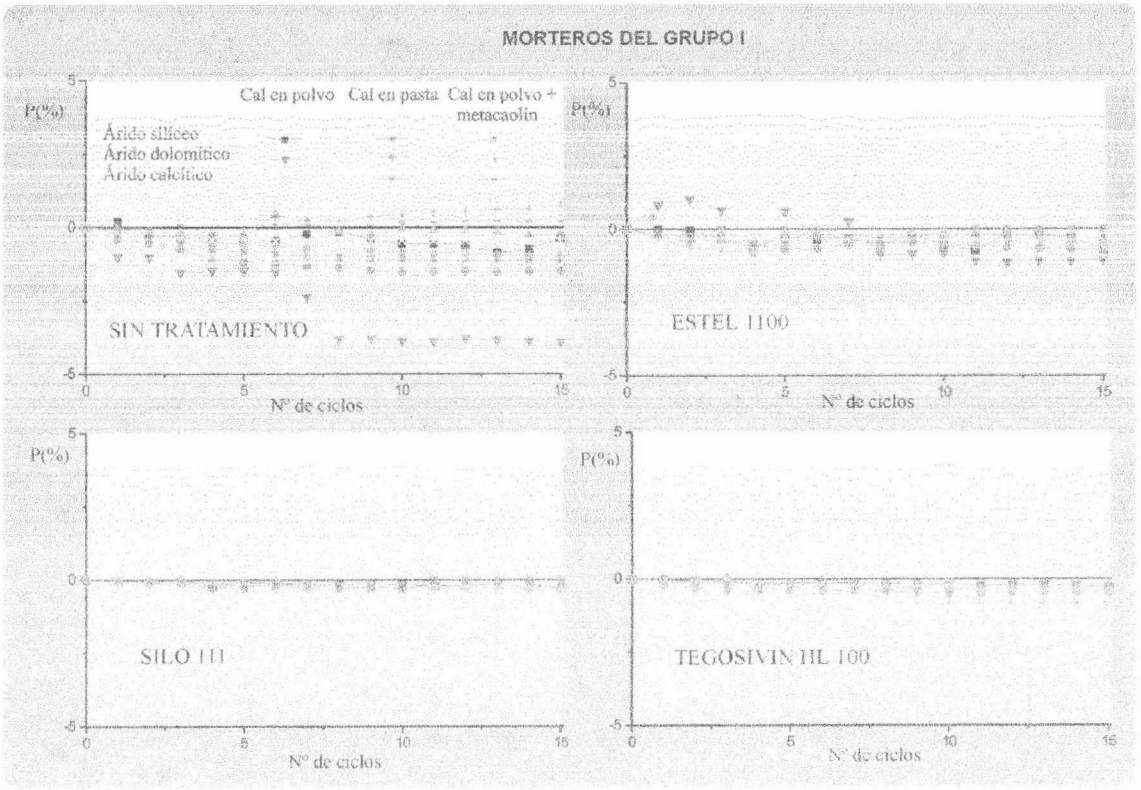


Figura 80. Ensayos de humedad-sequedad de los morteros del Grupo I sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento aplicados. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Tegosivin HL 100), los resultados finales en cuanto al peso son semejantes al valor inicial.

En los morteros del Grupo II sin tratamiento (Figura 81), la pérdida de peso es progresiva desde el primer ciclo; aunque al final el comportamiento ha sido bastante aceptable, ya que no se supera el 3% de pérdida de peso, siendo este máximo en el mortero elaborado con cal dolomítica en polvo tras el tratamiento con Estel 1100. Los dos morteros elaborados con cal dolomítica reflejan un comportamiento muy parecido, con oscilaciones en el peso por encima y por debajo del nivel inicial. Los hidrofugantes han actuado sobre los morteros de forma análoga, siendo la pérdida de peso mayor en el caso del mortero elaborado con cal dolomítica en polvo.

El envejecimiento de la cal (Morteros del Grupo III) da lugar a que en las muestras sin tratar se produzca una relativa pérdida de peso (Figura 82), que en el caso del mortero elaborado con cal de un año de hidratación y dosificación (1:3) es del 1.2 %, le sigue en intensidad de pérdida de peso los morteros elaborados con dosificaciones (1:4). La aplicación del Estel 1100 ha modificado el comportamiento de los morteros elaborados con cal en pasta de 14 años de hidratación. Los valores de pérdida de peso son mínimos. Por último, la aplicación de los hidrofugantes en este grupo de morteros les ha proporcionado un comportamiento muy aceptable, aunque todos ellos han tenido pérdidas de peso del 1% aproximadamente; no se han observado apenas morfologías de deterioro, por lo que se ha de suponer que lo que se produce es una pérdida del tratamiento aplicado o disolución de portlandita y calcita en presencia de agua.

Este ensayo de alteración acelerada apenas afecta a los morteros ni a otros materiales de construcción como los ladrillos (Cultrone, 2001), observación que se desprende tanto por la inapreciable alteración visual, como por las curvas

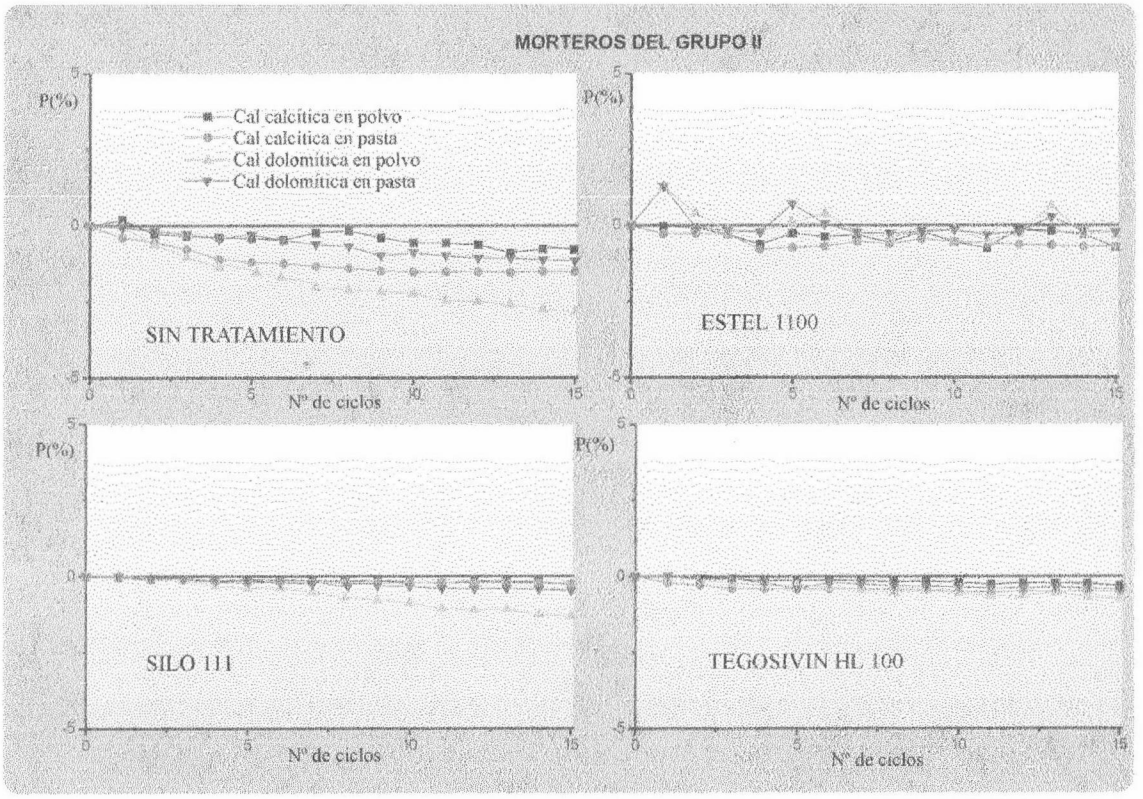


Figura 81. Ensayos de humedad-sequedad. Morteros del Grupo II sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento aplicados; comparados con las cales calcíticas del Grupo I. Se ha representado el % de variación de peso respecto al número de ciclos efectuados.

de las variaciones de peso (%) respecto al número de ciclos.

En muestras sin tratar, se han observado pequeñas modificaciones:

- Picados superficiales, que hacen suponer que lo que se ha producido es una mínima alteración de tipo mecánica que disgrega la parte más superficial de la probeta.

- Pérdida de peso, ya que el agua contenida en los poros del mortero durante largos periodos de tiempo, puede generar disolución de la matriz carbonatada, así como crear medios idóneos para el crecimiento de cristales en espacios vacíos (disolución-precipitación), fenómenos similares en cierto modo, a los de diagénesis postdeposicional de rocas sedimentarias detríticas y carbonatas (Hughes el al., 1998).

Por lo tanto, esta simulación en laboratorio de periodos húmedos y secos, es un factor que hay que tener en cuenta aunque la alteración que se produzca sea mínima, ya que el agua está actuando únicamente como un agente disgregador y/o como disolvente del material (Carrie y Morel, 1975).

Las pequeñas modificaciones observadas en muestras sin tratar, desaparecen al aplicar los tratamientos de consolidación y protección. En la mayoría de los casos y dado que no existen morfologías de alteración, excepto algún picado superficial, se supone que lo que también se produce es una mínima pérdida del producto de tratamiento aplicado, aunque todos los hechos observados indican que se origina una disolución de la matriz carbonatada, ya que en el transcurso del tiempo, se observó que el agua en la que se efectuó el ensayo iba adquiriendo una coloración cada vez más blanquecina en los sucesivos ciclos y en zonas de contacto entre el agua y el contenedor quedaba adherida una fina costra blanca de carbonato cálcico.

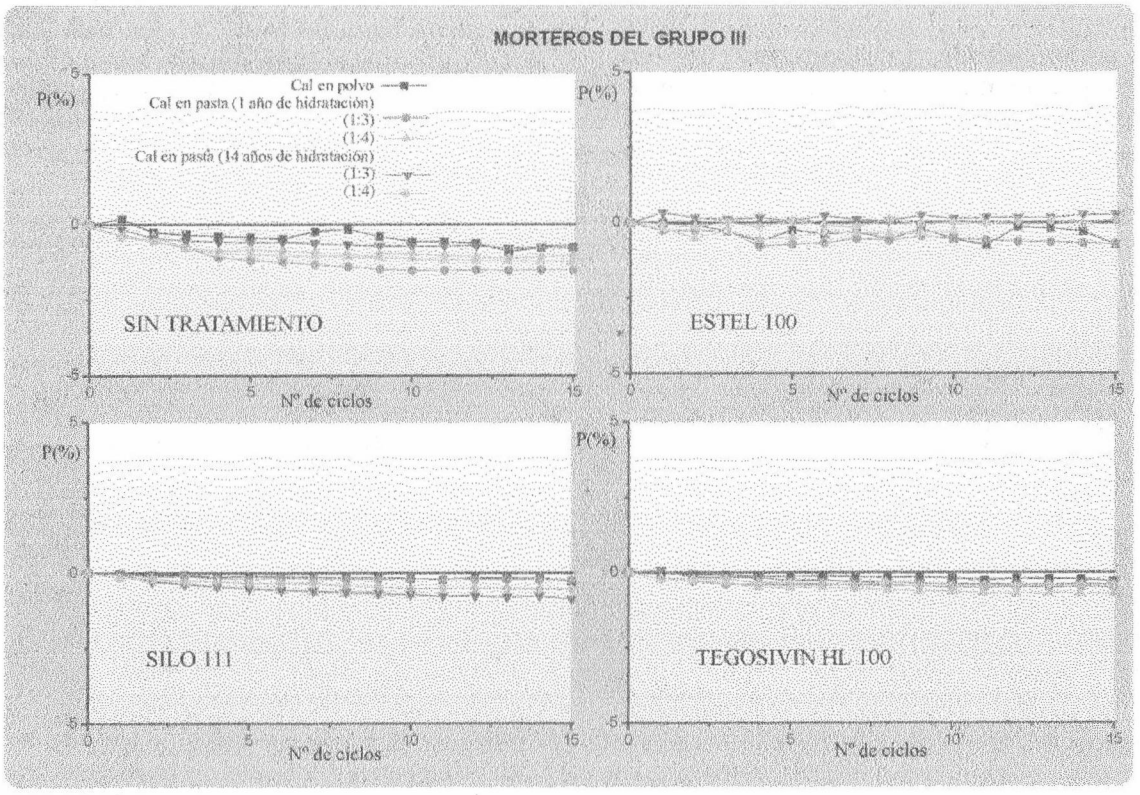


Figura 82. Ensayos de humedad-sequedad. Morteros del Grupo III sin tratamiento y con los distintos tipos de tratamiento, comparados con el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I. Se ha representado el % de variación del peso respecto al número de ciclos efectuados.

IV.2.4.3. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total.

Los mecanismos de deterioro que se producen con este ensayo son similares a los que se producen en los ciclos de hielo-deshielo, como ya se apuntaba al inicio del Capítulo. Cuando el agua accede al interior de la estructura porosa, puede contener disueltas diferentes especies salinas que al evaporarse cristalizan. Los fenómenos que las sales pueden provocar en el interior del material pétreo según Winkler (1987), son: presión de cristalización, presión de hidratación, retención de agua higroscópica, y expansión y contracción por cambios de temperatura y humedad relativa. La presión de cristalización produce empujes en las paredes del poro al crecer el cristal, presión que puede llegar a sobrepasar la resistencia a la tracción del material. En el caso de la presión de cristalización, presión que puede lleel empuje se produce cuando la sal pasa de anhidra a hidratada, provocando también fenómenos disruptivos. La sal recomendada para este ensayo de acuerdo con la RILEM, es el sulfato sódico decahidratado (14% en peso); la transformación de la fase anhidra (tenardita) a la hidratada (mirabilita) da lugar a una considerable presión de hidratación (Winkler, 1973). Aunque estudios mas recientes demuestran experimentalmente que el notable poder disruptivo de esta sal se debe a que la disolución de tenardita en contacto con agua, genera una solución muy sobresaturada con respecto a la mirabilita, forma que al cristalizar provoca presiones varios ordenes de magnitud por encima de la resistencia a tracción de la gran mayoría de los materiales de construcción (Rodríguez Navarro y Doehne, 1999).

En los morteros sin tratar, este ensayo ha originado un incremento del peso inicial (normalmente hasta el tercer ciclo) y, a continuación, una disminución progresiva de peso que en algunos casos, se ve acompañado por la destrucción total de la muestra. En las muestras tratadas con los distintos consolidantes y protectivos, el comportamiento ha sido muy distinto, ya que desde el primer ciclo se han caracterizado por una progresiva disminución de peso, pero sin llegar a los valores obtenidos en las muestras sin tratar.

Las morfologías de deterioro más frecuentes observadas en estos morteros (muestras tratadas y sin tratar) tras los ensayos de cristalización de sales han sido: picado superficial (P), disgregaciones (D), pérdida de aristas (A) y desplacado superficial (DS) (Figura 83).

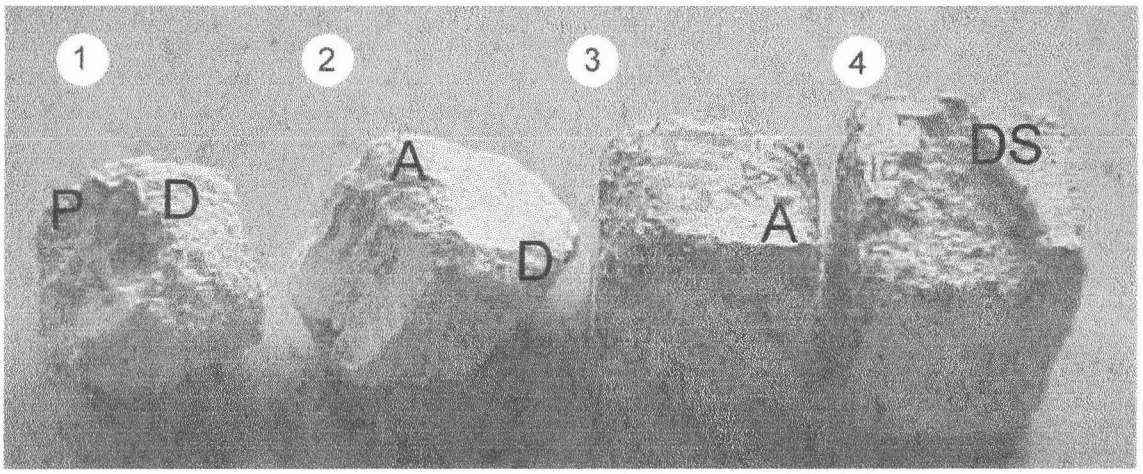


Figura 83. Morfologías de deterioro observadas en probetas sin tratar sometidas a ensayos de cristalización de sales. 1-Mortero elaborado con cal calcítica en polvo, árido silíceo y metacaolín. 2-Mortero elaborado con cal calcítica en polvo, árido dolomítico y metacaolín. 3- Mortero elaborado con cal calcítica en pasta y árido calcítico. 4- Mortero elaborado con cal calcítica en polvo y árido calcítico. (P-picado superficial, D-disgregación, A- pérdida de aristas, DS- desplacado superficial).

En los morteros del Grupo I sin tratamiento, se ha observado un comportamiento diferente entre morteros elaborados sin y con metacaolin. Estos últimos han sido los que peor comportamiento han presentado frente al ensayo de cristalización de sales, como se puede observar en la Figura 84. A partir del tercer ciclo, comienzan a perder peso y en el caso del mortero elaborado con cal calcítica en polvo, árido silíceo y metacaolin, llegan a su total destrucción. De los morteros elaborados con cal en polvo, el que peor comportamiento ha presentado ha sido el elaborado con árido calcítico y, de las cales en pasta, el elaborado con árido silíceo. A excepción de los morteros elaborados con metacaolin, la pérdida de peso no ha superado en ningún caso el 10 %.

En el caso de probetas tratadas, apenas se han producido variaciones, excepto el desgaste de aristas y picado superficial en varios casos. El comportamiento ha sido diferente respecto a las muestras sin tratar (Figura 84), ya que las tratadas, desde el primer ciclo se han caracterizado por una pérdida de peso, sobre todo en el caso del Estel 1100 (consolidante + hidrofugante). Esta pérdida de peso al final del ensayo no supera el 2% en ningún caso. Además, a partir del segundo ciclo, los valores se vuelven asintóticos al eje de abscisas. En los casos de probetas tratadas con Silo 111 y Tegosivin HL 100, la variación de peso es prácticamente inapreciable. A simple vista no se observan pérdidas de material, lo que presupone que en los casos que si sucede este fenómeno se deba a una pérdida de parte del tratamiento aplicado, o la posible disolución de la matriz carbonatada, o incluso a que el tratamiento que tras el secado sufre craqueladuras, pueda volverse pulverulento y acabe siendo arrastrada en suspensión.

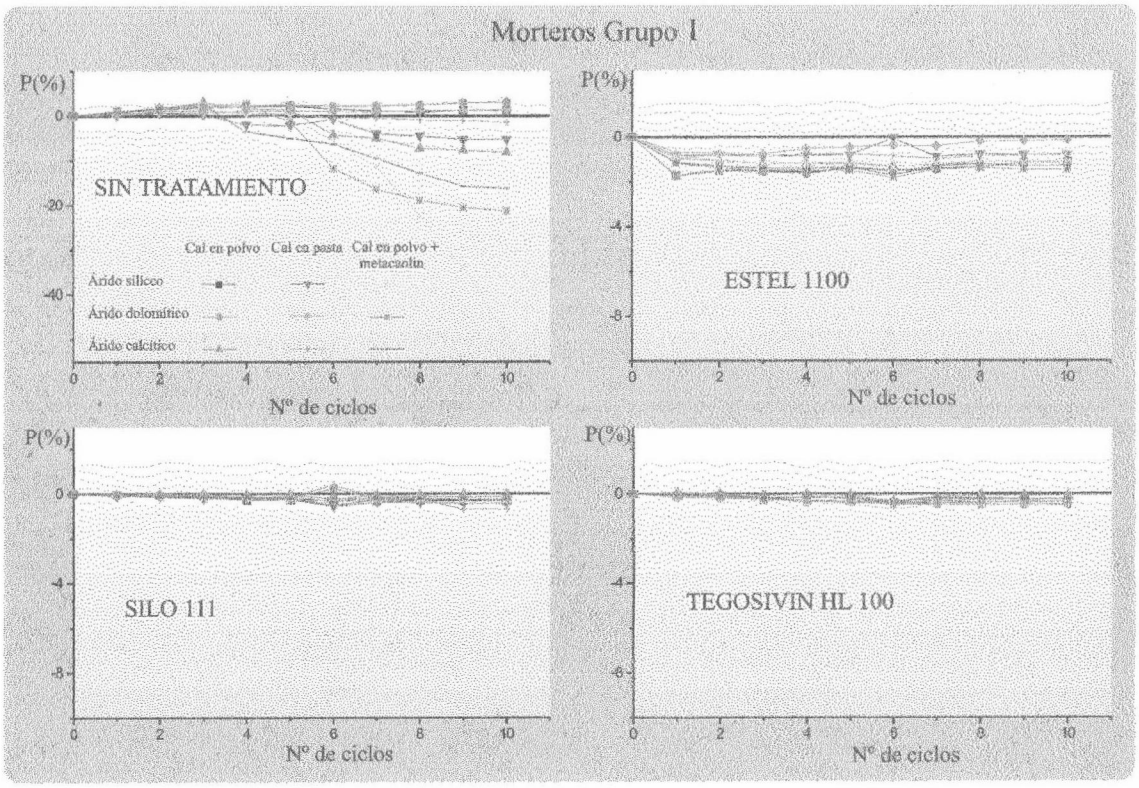


Figura 84. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total de los morteros del Grupo I sin tratar y con los distintos tipos de tratamientos. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Las principales morfologías de deterioro observadas en este grupo de morteros se resumen en la Tabla 53. Principalmente, en este ensayo se ha observado el desgaste de aristas (A), picado superficial (P), desplacado superficial (DS) y disgregación (D). En algunos casos, y una vez terminado el ensayo, se han apreciado eflorescencias superficiales en los morteros.

De los morteros del Grupo II (Figura 85), el que peor comportamiento ha presentado, referido a muestras sin tratar ha sido el elaborado con cal dolomítica en polvo, aunque la pérdida de peso (< 9%) no es tan importante como en el caso concreto del mortero elaborado con cal calcítica en polvo, árido silíceo y metacaolín del Grupo I (>40%). Es sorprendente el comportamiento observado para los morteros de cal dolomítica en pasta, cuya pérdida de peso es prácticamente nula. El mortero elaborado con cal dolomítica en polvo se ve bastante mejorado cuando se le aplica Estel 1100, ya que aunque también en los primeros ciclos pierde peso, este llegó a estabilizarse a partir del 4° ciclo. Con el Silo 111 y Tegosivin HL 100 sin embargo, la pérdida de peso es continua desde el primer ciclo, aunque no supera el 3% al final del ensayo.

Parece ser que en los morteros del Grupo II, ha influido más el porcentaje de porosidad total que el contenido en microporos; así el mortero de cal dolomítica en polvo que tiene una mayor porosidad y mayor contenido en microporos ha soportado peor el ensayo de cristalización de sales que el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I. La hipótesis de Atzeni et al. (1996) de que las cales dolomíticas son más estables en ambientes salinos que las calcíticas, aunque a largo plazo pueden producirse abombamientos (Ramachandra et al., 1964), no es del todo cierto, en este caso se cumple para el mortero de cal dolomítica en pasta, pero

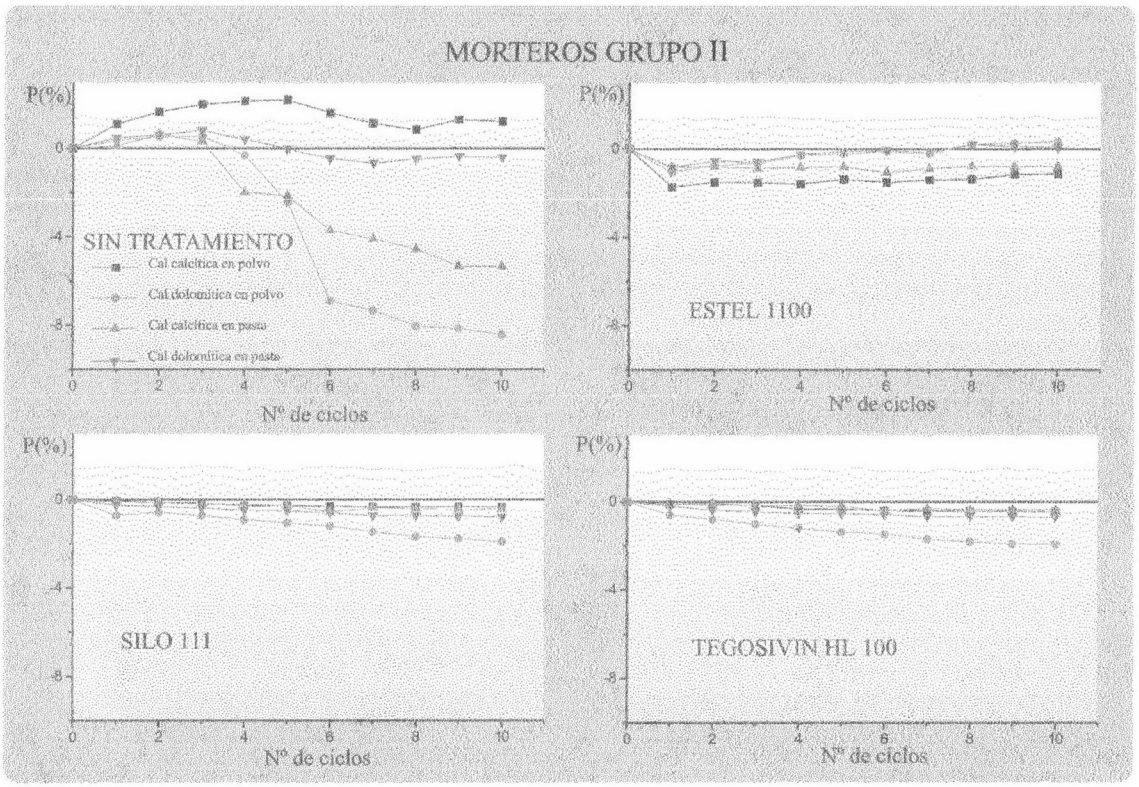


Figura 85. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total de los Morteros del Grupo II sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento, comparados con los morteros de cal calcítica en polvo del Grupo I. Se ha representado el % de las variaciones del peso respecto al número de ciclos efectuados.

Tipo de cal	Tipo de árido	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal calcítica en polvo	Árido silíceo	Blanco	-	-	-	xx	x
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	-	-	-	-	
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido dolomítico	Blanco	-	-	-	x	-
		Estel 1100	-	-	-	x	-
		Silo 111	-	-	-	x	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	x	-
	Árido calcítico	Blanco	x	-	-	-	x
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	-	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
Cal calcítica en pasta	Árido silíceo	Blanco	xx	-	-	x	-
		Estel 1100	xx	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	x	-
	Árido dolomítico	Blanco	xxx	-	-	-	-
		Estel 1100	x	-	-	-	-
		Silo 111	x	-	-	x	-
		Tegosivin HL100	xx	-	-	x	-
	Árido calcítico	Blanco	xx	-	-	x	-
		Estel 1100	x	-	-	-	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	-	-
Cal calcítica en polvo + metacaolín	Árido silíceo	Blanco	xxx	-	xxx	xxx	-
		Estel 1100	-	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido dolomítico	Blanco	xx		xx	xx	-
		Estel 1100	-	-	-	-	-
		Silo 111	x	-	-	x	-
		Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
	Árido calcítico	Blanco	xx	-	x	x	-
		Estel 1100	-	-	-	x	-
		Silo 111	x	-	-	-	-
		Tegosivin HL100	x	-	-	-	-

Tabla 53. Tipos de deterioros observados en los morteros del Grupo 1. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregación y/o desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y (DS) desplacado superficial. (Intensidad de la alteración: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

Tipo de cal	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal dolomítica en polvo	Blanco	xxx	-	-	xxx	-
	Estel 1100	x	-	-	x	-
	Silo 111	x	-	-	x	-
	Tegosivin HL100	xx	-	-	-	-
Cal dolomítica en pasta	Blanco	xxx	-	-	x	-
	Estel 1100	x	-	-	x	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	x	-	-	-	-

Tabla 54. Tipos de deterioros observados en los morteros del Grupo 2. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregación y/o desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y (DS) desplacado superficial. (Intensidad de la alteración: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

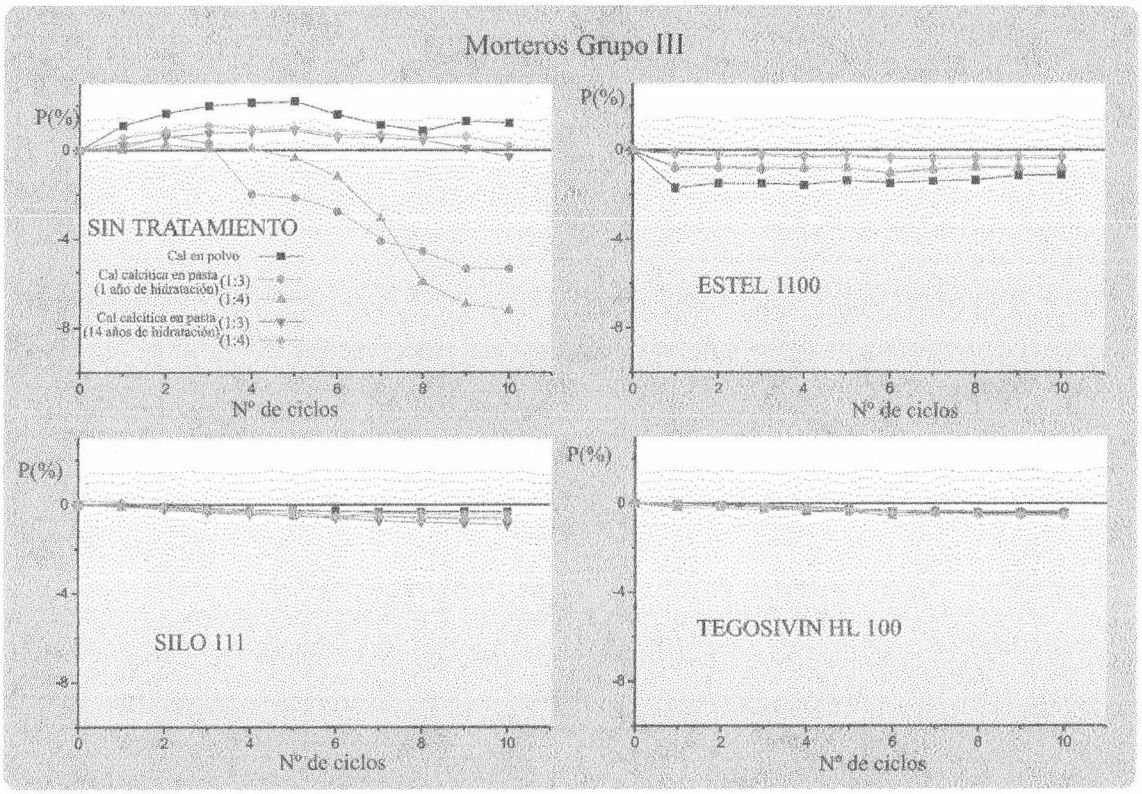


Figura 86. Ensayos de cristalización de sales por inmersión total, de los morteros del Grupo III sin tratar y con los distintos tipos de tratamiento, comparado con el mortero de cal calcítica en polvo del Grupo I. Se ha representado el % de la variación del peso respecto al número de ciclos.

no para las cales dolomíticas en polvo.

Las morfologías de deterioro observadas en este grupo de morteros se recogen en la Tabla 54.

Con el grado de envejecimiento de la cal (morteros del Grupo III) también se han producido variaciones en el comportamiento de los morteros frente a los ensayos de cristalización de sales. En probetas de morteros "en blanco" elaborados con cal de 14 años de hidratación, se producen mejorías notables frente a morteros elaborados con cal de 1 año de hidratación. Como se observa en la Figura 86, los valores de variación de peso (%) de los morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación son muy similares hasta el octavo ciclo, momento en el cual se produce una mínima perdida de peso en el caso de la dosificación (1:3), aunque en ambos casos el valor final esta muy próximo a cero. Las pérdidas de peso más importantes se han observado en los morteros elaborados con cal calcítica de 1 año de hidratación para ambas dosificaciones (entre un 5 y 7%).

Al aplicar los productos de tratamientos, el comportamiento observado ha sido distinto según los casos. Con Estel 1100, desde el primer ciclo se produce una pérdida de peso progresiva que se estabiliza hacia el final del ensayo; con este producto la menor pérdida de peso ha correspondido a los morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación (para ambas dosificaciones).

Con los productos hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin HL100), todos los morteros han tenido un comportamiento muy similar, con variación de peso negativa, en torno al 1% al final del ensayo.

Las modificaciones superficiales observadas en las probetas (Tabla 55) en este Grupo de morteros, han sido similares a las anteriormente indicadas para los morteros de los Grupos I y II.

Tipo de cal	Tratamiento	P	G	D	A	DS
Cal calcítica en pasta (1 año hidratación) (1:3)	Blanco	xx	-	-	x	-
	Estel 1100	xx	-	-	x	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	x	-	-	x	-
Cal calcítica en pasta (1 año hidratación) (1:4)	Blanco	xx	-	-	xx	-
	Estel 1100	x	-	-	-	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	-	-	-	-	-
Cal calcítica (14 años hidratación) (1:3)	Blanco	x	-	-	-	-
	Estel 1100	x	-	-	-	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	-	-	-	x	-
Cal calcítica (14 años hidratación) (1:4)	Blanco	x	-	-	-	-
	Estel 1100	x	-	-	-	-
	Silo 111	x	-	-	-	-
	Tegosivin HL100	-	-	-	-	-

Tabla 55. Tipos de deterioros observados en los morteros del Grupo 3. (P) picado superficial, (G) grietas y fisuras, (D) disgregación y/o desmoronamiento, (A) pérdida de aristas y (DS) desplacado superficial. (Intensidad de la alteración: (x) incipiente, (xx) media y (xxx) avanzada).

Se puede destacar que, en general, los morteros al inicio del ensayo se caracterizan por un incremento de peso que después van perdiendo gradualmente, llegando en algunos casos a pérdidas de peso muy elevadas (50%). Los morteros cada Grupo que presentan peor comportamiento frente a este ensayo son:

- En los morteros del Grupo I, los elaborados con metacaolín, que además de tener las porosidades más altas, se caracteriza por presentar una población significativa de tamaño de acceso de poro comprendidos entre 1 y 0.01 μm.

- En el conjunto de los morteros del Grupo II, el elaborado con cal dolomítica en polvo, ya que sucede lo mismo que en el caso anterior, debido a que la mayor parte de los poros tienen un radio de acceso muy pequeño (entre 3 y 0.1 μm).

- En el Grupo III, los elaborados con cal en pasta de 1 año de hidratación para las dos dosificaciones ya que son de peor calidad que la cal de 14 años de hidratación.

En resumen, la aparición de daño o deterioro en los morteros sin tratar, se va incrementando conforme aumenta el número de ciclos del ensayo. Comienza con un ligero aumento de peso, debido a la entrada de sales en el seno poroso de los morteros, seguido por la aparición de eflorescencias superficiales y por la pérdida de material, normalmente por picado superficial y pérdida o redondeamiento de aristas y, finalmente, se ocasiona la destrucción o desmoronamiento total de la probeta; aunque el estado más avanzado de deterioro tan solo se ha observado en morteros elaborados con metacaolín, como ya se ha ido viendo a lo largo del capítulo. Estas morfologías de deterioro se producen debido a la presión generada por el crecimiento de cristales en los poros.

Tal y como se ha señalado al inicio de este apartado de ensayos de envejecimiento acelerado, los resultados del ensayo de cristalización de sales demuestra que la presión de cristalización (y a los daños que este fenómeno conlleva), depende fundamentalmente del tamaño de poro por dos razones:

1. Porque a menor tamaño de poro (como es el caso de los morteros elaborados con metacaolín y de cal dolomítica en polvo), mayor es la sobresaturación alcanzada antes de que una sal cristalice (Kaschiev y Rosmalen, 1995).

2. Porque la presión de cristalización es inversamente proporcional al radio de poro y directamente proporcional a la sobresaturación (Rodríguez Navarro y Doehne, 1999; Scherrer, 1999).

Una vez más con este ensayo se pone de manifiesto la mala calidad de los morteros elaborados con metacaolín. Aunque en todos los casos, la aplicación de los productos de tratamientos produce una mejoría sensible, llegándose sólo a apreciar un estado incipiente de deterioro.

IV.2.4.4. Efecto de diferentes soluciones salinas en morteros de cal.

Se ha efectuado el estudio comparado de tres tipos de morteros (los más representativos de cada Grupo), sometiéndolos a ensayos de cristalización de sales por inmersión total y por succión capilar con el objeto de contractar los resultados de ambos ensayos, sobre la base de que el deterioro más frecuente en este tipo de material poroso está causado por la presencia de sales solubles en su seno (Soriano, 1996) tal y como ya ha sido señalado. Se han empleado sales que se encuentran con bastante frecuencia en edificios históricos ($Ca\ SO_4\ .2H_2O$; $Na_2\ SO_4\ .\ 10H_2O$; $Mg\ SO_4.\ 7H_2O$) ya que pueden proceder del material adyacente (piedra, ladrillo, etc.), del propio mortero o de tratamientos de restauración inadecuados (uso de cemento portland por ejemplo). La finalidad de este ensayo ha sido reproducir los fenómenos de deterioro y alteración que se desarrolla en la realidad y que van a estar condicionados por las propias características del mortero (composición mineralógica, porosidad accesible, tamaño y forma de los poros, microfisuración, etc.), el tipo de sales que

actúan (ya que tienen diferente presión de cristalización), las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa, etc.), así como la forma en que las soluciones salinas acceden al interior del mortero (succión capilar). Para observar las modificaciones texturales de los morteros (en los poros, generación de fisuras, presencia de sales -composición y morfología-, etc.) ocasionadas con este ensayo respecto al mortero de referencia, se han empleado técnicas como la difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, pruebas de ultrasonidos y porosimetria de inyección de Hg.

Se han seleccionado como morteros representativos de cada Grupo, los constituidos por los siguientes componentes:

- el árido silíceo, por ser el agregado que con mayor frecuencia se encuentra en los morteros antiguos.
- la misma dosificación de ligante/árido (1:3) como en la mayor parte de los morteros antiguos.
- la cal calcítica en polvo (cal comercial), por ser la que habitualmente se emplea en construcción.
- la cal dolomítica en polvo, a título comparativo con la cal anterior.
- la cal de 14 años de hidratación, por su buenas cualidades (Cazalla et al. 2000 c).

Por lo tanto los morteros han sido:

- *Mortero Tipo 1* (Grupo I): cal calcítica en polvo y árido silíceo.
- *Mortero Tipo 2* (Grupo II): cal dolomítica en polvo y árido silíceo.
- *Mortero Tipo 3* (Grupo III): cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo de dosificación (1:3).

a) Ensayo de cristalización de sales por inmersión total.

Como ya hemos visto en el apartado anterior, este ensayo se efectuó en todos los morteros con el Na_2SO_4 . 10 H_2O. Los resultados obtenidos en los morteros "Tipos" de cada grupo, se han retomado e incluido en este apartado, con el objeto de compararlos con los otros dos tipos de sales.

De las distintas soluciones salinas empleadas la que más daño ha generado en las probetas de los morteros ha sido el Na_2SO_4 . 10 H_2O (Figura 87), sobre todo en el caso del mortero Tipo 2 (elaborado con cal dolomítica en polvo). En este mortero se observa que a partir del 4° ciclo comienzan las pérdidas de peso más importantes, que se traducen en un fuerte redondeamiento de aristas, aunque no se llega a su destrucción total. Este efecto destructivo del Na_2SO_4 . 10 H_2O, quizás se debe a que al pasar de la fase anhidra a la hidratada, se generan elevadas presiones de cristalización, además, la hidratación va acompañada de una expansión de la sal de un 84% (Winkler, 1973). En los morteros Tipo 1 (cal calcítica en polvo y árido silíceo) y Tipo 3 (cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo), los daños han sido mucho menores debido a que sus tamaños de radio de acceso de los poro son más grandes y por tanto, la sal puede cristalizar en el interior de los poros.

Si nos fijamos en las probetas ensayadas con Ca SO_4 . 2 H_2O (Figura 87), los valores obtenidos han sido muy similares en todos los casos, desde el primer ciclo se han mantenido por debajo del peso inicial, aunque muy próximos a cero. Este comportamiento se debe a que esta sal tiene una solubilidad muy baja (2.4 g/l) y la cantidad efectiva de sal que entra en el mortero es mínima, comparada con las otras dos sales.

En el caso del Mg SO_4, en los tres tipos de morteros ensayados, se produce un incremento progresivo de peso; al final del ensayo este incremento (varía entre 3 y 6 %), implica que la sal queda retenidas en el interior del sistema poroso generando menos daño que el sulfato sódico ya que tiende a nuclear a menores sobresaturaciones que la mirabilita (Winkler, 1973).

Visualmente no se observan grandes modificaciones en el aspecto de las probetas, excepción hecha en el caso de las ensayadas con Na_2 SO_4, en las que las modificaciones advertidas han sido el redondeamiento de aristas (Figura 88), desgaste superficial, pérdida de material

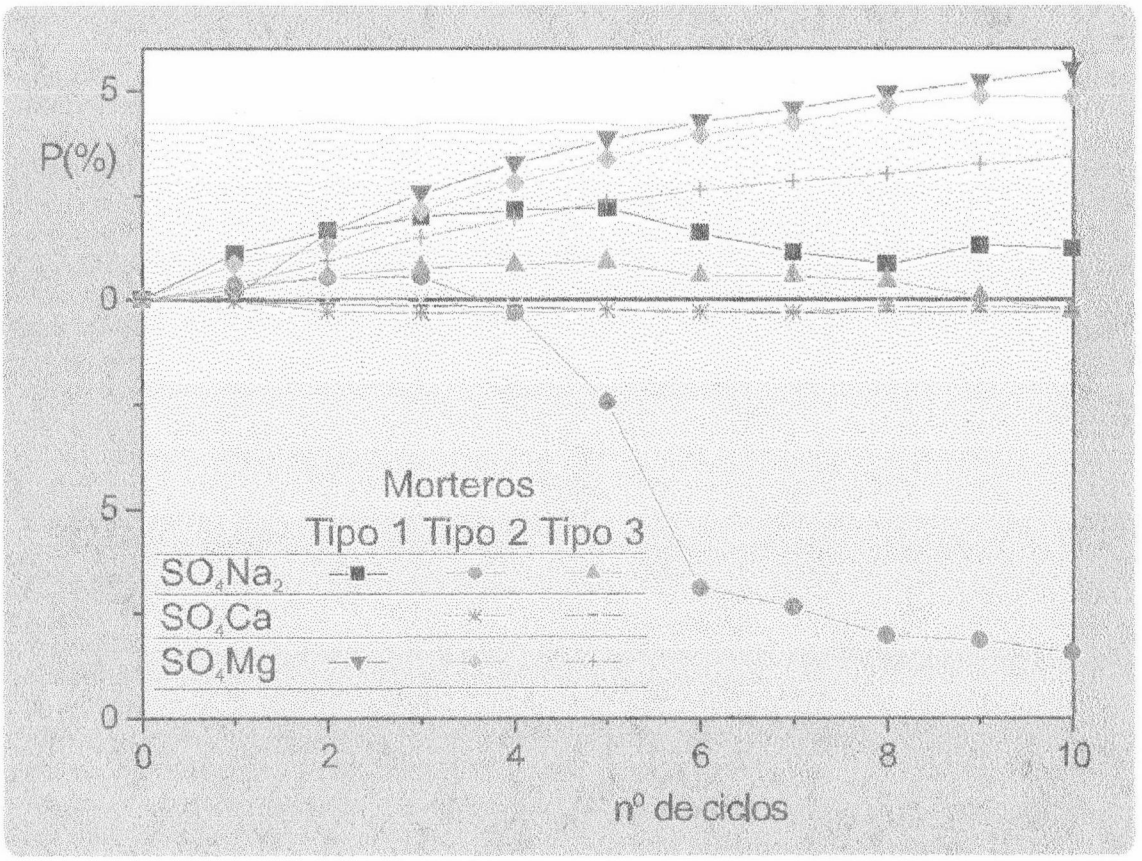


Figura 87. Gráfico que representa las variaciones de peso (P) en %, respecto al número de ciclos de los tres tipos de morteros, en ensayos de cristalización de las distintas sales por inmersión total.

(muy notable en el caso del mortero Tipo 2) y desarrollo de eflorescencias superficiales, producto de la migración de las sales hacia el exterior.

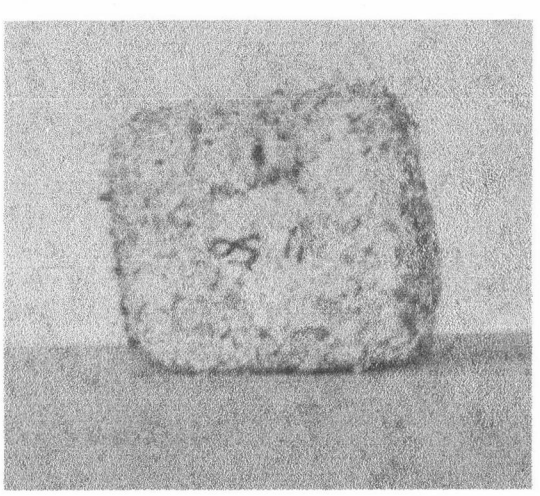


Figura 88. Aspecto que presenta el mortero Tipo 2 al 5º ciclo del ensayo de cristalización de sales por inmersión total en $Na_2 SO_4$.

b) Ensayo de cristalización de sales por succión capilar.

En este caso, la duración del ensayo fue variable según el tipo de solución salina empleada. Se consideró finalizado cuando no quedaba solución en el cristalizador que contenía la probeta (ver Figura 21) (hasta pesada constante) o hasta la destrucción total de las probetas

En el caso del **$CaSO_4$** el ensayo resultó ser muy rápido (evaporación total de la disolución salina en 7 días). Las únicas modificaciones apreciables fueron las variaciones cromáticas de las aristas superiores de las probetas (Figura 89). En este ensayo es importante tener en cuenta que dada la escasa solubilidad del yeso, la cantidad efectiva de sal introducida en la probeta a través del sistema poroso es bastante inferior a la introducida en cualquiera de los otros dos tipos de sales.

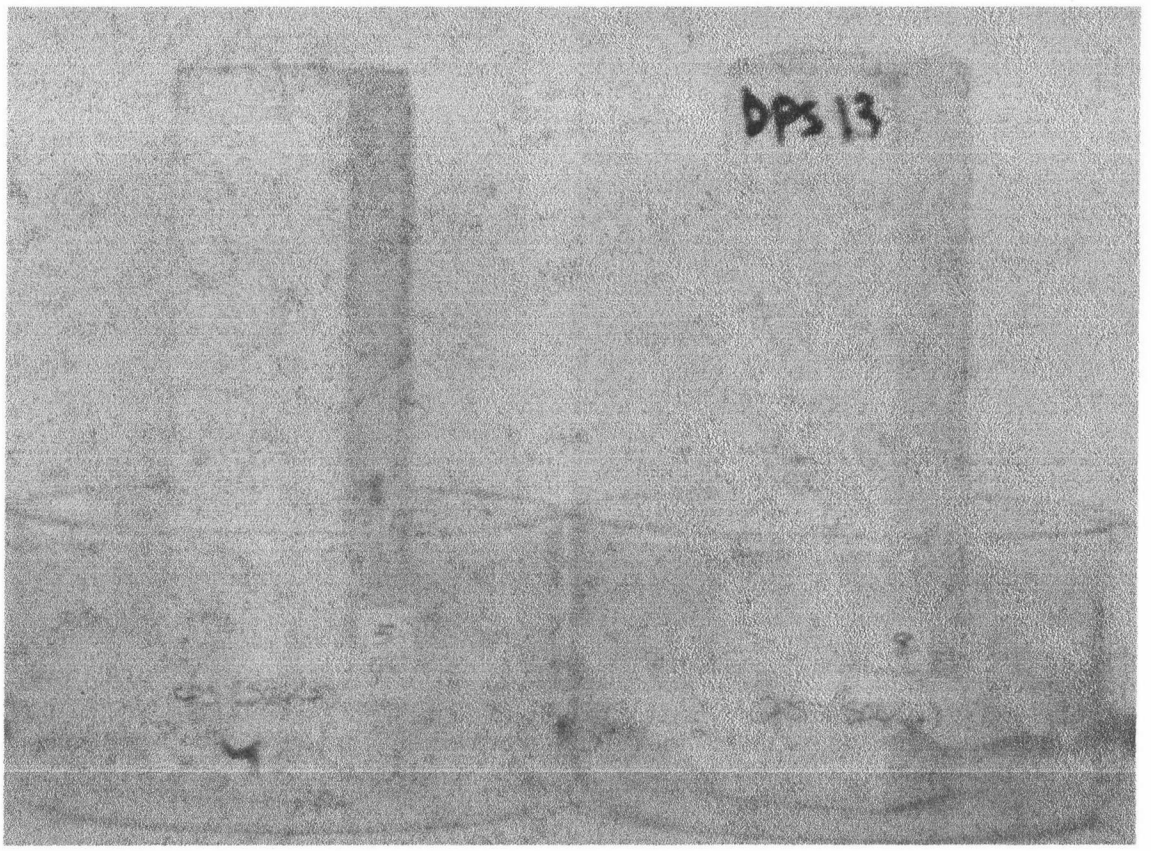


Figura 89. Aspecto visual que presentan los morteros Tipo 1 (cal grasa en polvo)(izquierda) y Tipo 2 (cal magra en polvo)(derecha) tras el ensayo de cristalización de $CaSO_4$ por succión capilar. Adviertase el cambio de color de las aristas superiores.

El ensayo con la disolución de **$MgSO_4$** duró 70 días. La primeras morfologías de alteración (Figura 90.1), comenzaron a apreciarse a los tres días, siendo en forma de disgregaciones (morteros Tipo 1 y 2), eflorescencias (mortero Tipo 2) y desarrollo de *"Wiskers"* (Arnold y Kueng, 1985) (morteros Tipo 1 y 3). Al final del ensayo, se originaron numerosas grietas (morteros Tipo 1 y 2), dado que los cristales de sales al no tener espacio suficiente para seguir creciendo, abren fisuras paralela a la superficie exterior por donde la sal puede seguir creciendo como ya hemos comentado al inicio del Capítulo IV.

El máximo desarrollo de "Wiskers" se produce en el mortero Tipo 1 (Figura 90.2), fenómeno que comienza a partir del decimosexto día en la base de la probeta y continúa su desarrollo por el resto de la misma cuatro días después.

De las sales empleadas, la más dañina resultó ser el Na_2SO_4 . 10 H_2O. El periodo de tiempo para completar el ensayo fue de 29 días y las primeras variaciones en las probetas (eflorescencias) se apreciaron a las 24 horas del comienzo del ensayo en todos los tipos de morteros. El mortero Tipo 1 se caracterizó por el desarrollo de "Wiskers" a partir del 6° día y la evaporación total de la disolución se produjo en 7 días. No sé observaron pérdidas importantes de material, excepto el desprendimiento de costras salinas arrastrando parte del material del mortero (Figura 91.1). En el caso del mortero Tipo 2, la evaporación total de la disolución salina se originó a los 3 días aunque se continuo el ensayo pesando periodicamente las probetas y su rotura total se verificó a los 28 días, aunque las pérdidas más importantes comenzaron ya al 7° día del inicio del ensayo (Figura 91.2).

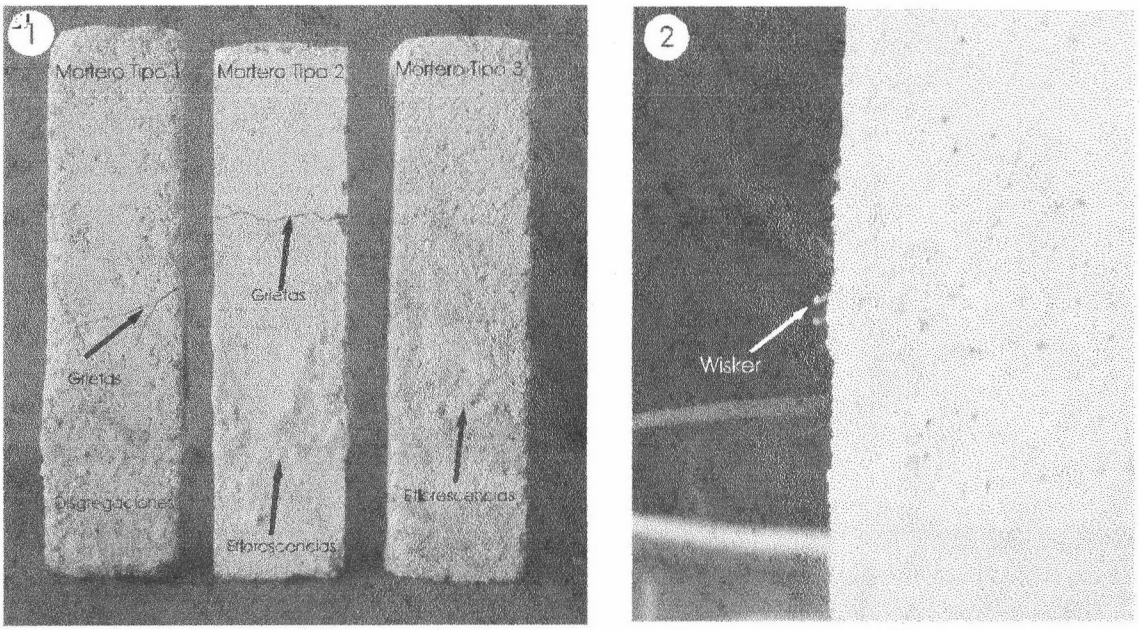


Figura 90. (1) Aspecto de los morteros al finalizar el ensayo de cristalización de $MgSO_4$. Se observan las disgregaciones, eflorescencias y grietas de los morteros. El mortero Tipo 3, es el menos afectado por este ensayo. (2) Detalle del desarrollo de Whiskers en el mortero Tipo 1 transcurridos 28 días.

calcítica de 14 años de hidratación y árido silíceo) es el que menos deterioro presenta (Figura 91.3).

Los registros de difracción de rayos X de material tomado de las zonas internas de las probetas de morteros ensayadas con soluciones de $CaSO_4$. $2H_2O$, no han mostrado la presencia de ningún tipo de sal. En el caso del $MgSO_4$, la fase salina que se detecta al final del ensayo es la epsomita ($Mg\ SO_4\ .\ 7H_2O$). Mientras que en el caso de la disolución de Na_2SO_4. 10

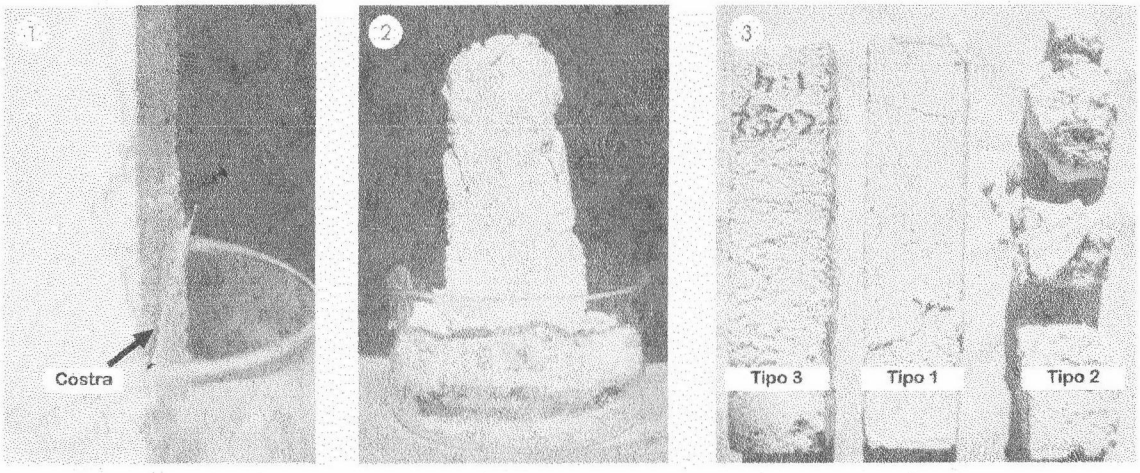


Figura 91. Cristalización de Na_2SO_4 por succión capilar. (1) Detalle del mortero Tipo 1, en el que se aprecia el desprendimiento de la costra salina en la base de la probeta y el desarrollo de "Wiskers" columnares. (2) Deterioro que presenta el mortero Tipo 2 a los 7 días del comienzo del ensayo. (3) Aspecto que presentan los tres tipos de morteros al final del ensayo, se aprecia que el que menos daños muestra es el mortero Tipo 3.

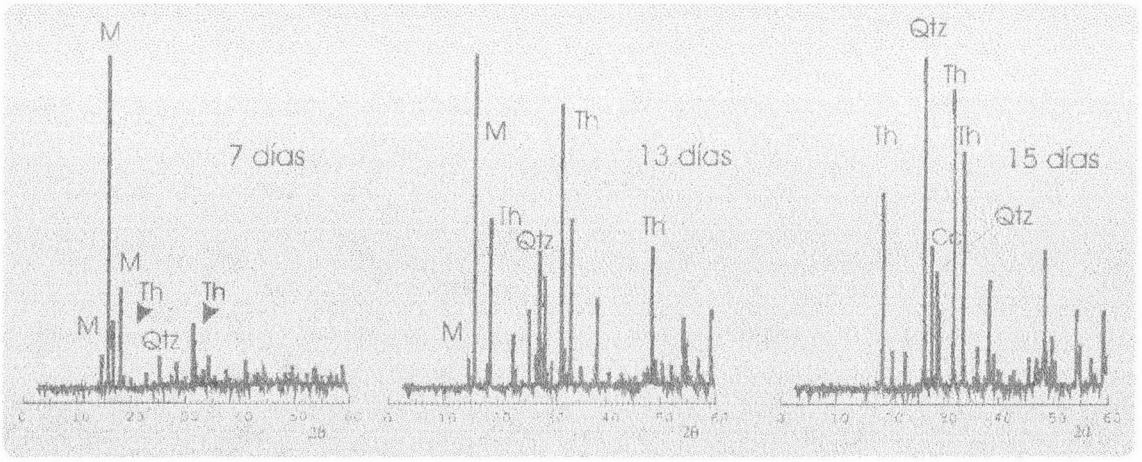


Figura 92. Registros de difracción de rayos X efectuados en distintos periodos de tiempo al mortero Tipo 1 con Na_2SO_4 (Th: Thenardita; M: Mirabilita; Qtz: Cuarzo; Cc: Calcita).

en el caso de la disolución de Na_2SO_4. 10 H_2O, las fases salinas presentes en las muestras han sido la fase hidratada (mirabilita) y la fase anhidra (tenardita). Se ha observado una evolución de la fase hidratada a la anhidra, permaneciendo al final del ensayo sólo la fase anhidra (Figura 92), lo que demuestra claramente que la fase inicial, la que produce los daños, es la mirabilita; que al deshidratarse se transforma en tenardita sin generar daños.

Con el SEM se han visualizado las morfologías más frecuentes de las fases salinas neoformadas en el seno de las probetas de morteros. Las muestras se tomaron de la zona interna de las probetas, excepto en el caso de las ensayadas con sulfato cálcico, dado que la única cristalización de sales que se observa se produce en las aristas superiores de las probetas. Estas morfologías han sido:

- Solución de $CaSO_4$. 2 H_2O: cristales tabulares de yeso dispuestos de forma radial (Figura 96.1), o bien en forma de rosa del desierto (Figura 93.2 y 93.3).

- Solución de $MgSO_4$: "Wisker" o fibras individuales de epsomita (Figura 94.1), entramado de fibras (Figura 94.2) y costras que tapizan toda la muestra (Figura 94.3).

Hay que destacar además que en estos morteros, la presencia de soluciones de $MgSO_4$, inducen la precipitación de cristales muy bien desarrollados de yeso (Gaze y Grammond, 2000; Cardell, 1998) (Figura 95.1 y 95.2), donde el calcio para formar el sulfato, proviene de la solubilización de la matriz carbonatada o de la disolución de la propia portlandita.

- Solución de SO_4Na_2 . 10 H_2O: Morfología típica de la tenardita (Figura 96.1) y de la mirabilita (Figura 96.2) (Rodríguez Navarro, 2000) en cristales prismáticos monoclínicos.

Ocasionalmente se ha observado un incremento de la velocidad de los ultrasonidos en las muestras sometidas a estos ensayos de cristalización de sales respecto a los blancos. La solución salina que mayor incremento produce en la velocidad de propagación de los ultrasonidos es la de $MgSO_4$ y ello sucede de igual manera en cualquier dirección que se considere, esto es lógico ya que una parte de esta solución salina precipita en el interior, colmatándose en parte los vacíos que constituyen el sistema poroso, dando lugar por tanto, a un incremento de la velocidad. En el caso de la solución de sulfato cálcico, el ensayo hace disminuir las velocidades de propagación y con la solución de Na_2SO_4, se produce un comportamiento distinto según el mortero del que se trate; así el mortero Tipo 1 se ha caracterizado por un aumento de la velocidad de propagación de las ondas ultra

sónicas en las tres direcciones del espacio; en el mortero Tipo 2 no se pudo determinar, ya que la muestra llegó a su destrucción total y en el mortero Tipo 3, las velocidades disminuyeron. En la Tabla 56 quedan reflejados estos datos. En los morteros en que disminuye la velocidad de propagación, habría que

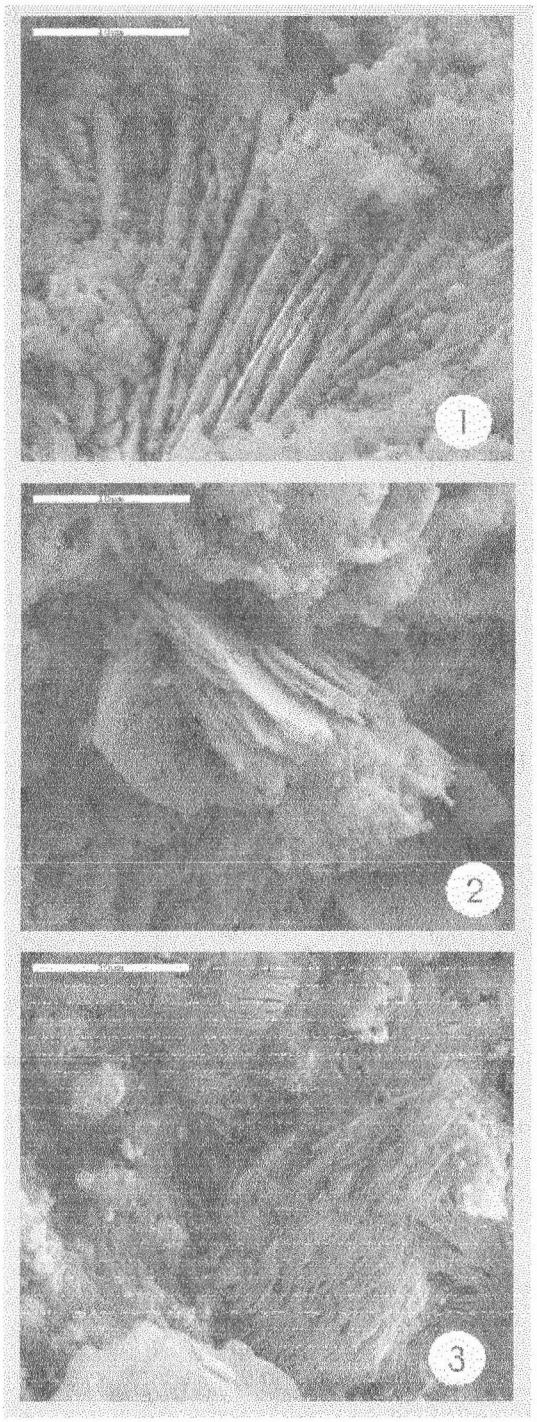


Figura 93. (1) Crecimiento radial de cristales de yeso (mortero Tipo 1). (2) Crecimiento en forma de rosa del desierto y (3) sección transversal de la microfotografía anterior (mortero Tipo 3).

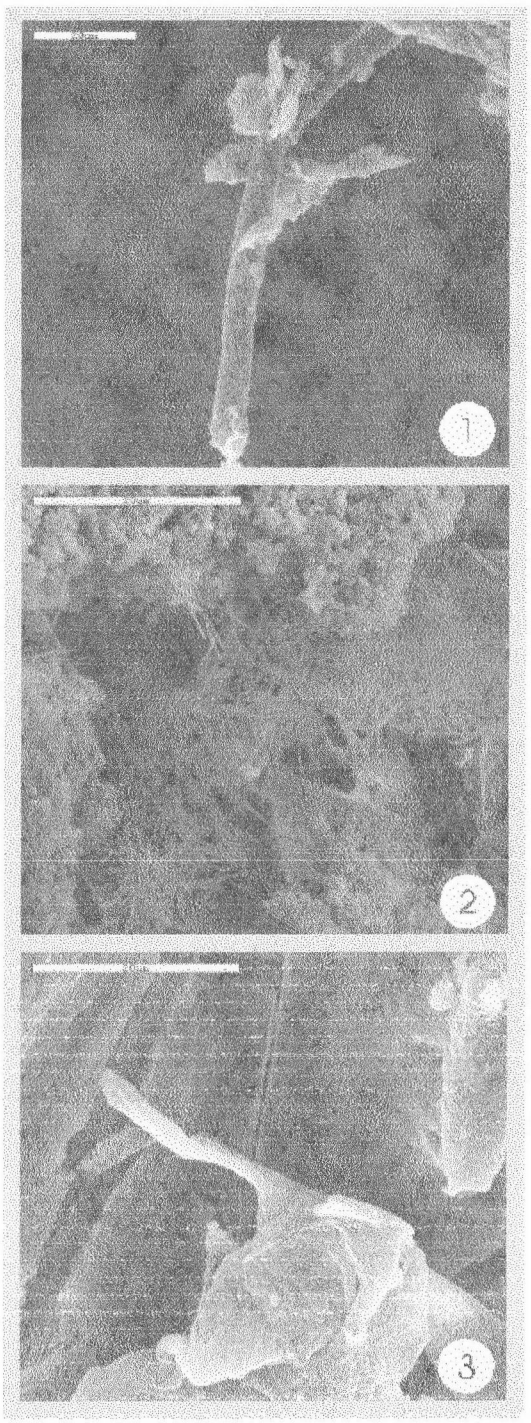


Figura 94. (1) Detalle de Wisker observado en el mortero Tipo 1. (2) Entramado de fibras que rellena espacios vacíos en el interior del mortero (mortero Tipo 3). (3) Costras que tapizan toda la muestra (mortero Tipo 2).

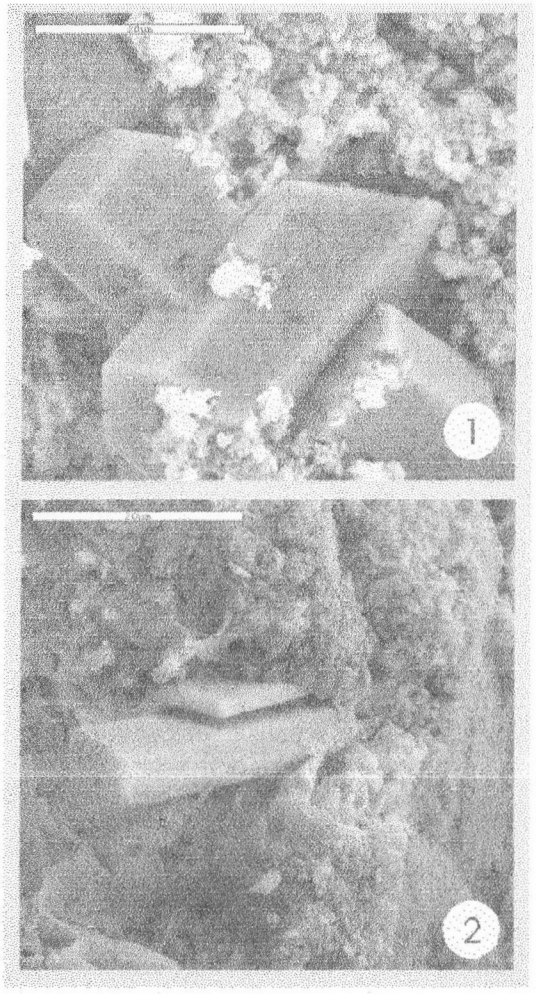


Figura 95. Cristales euhédricos de yeso observados en morteros ensayados con disoluciones de $MgSO_4$. (1) cristal de yeso maclado en el mortero Tipo 1, (2) cristales de yeso tabulares en el interior de un poro y costras típicas del $MgSO_4$ en el mortero Tipo 3.

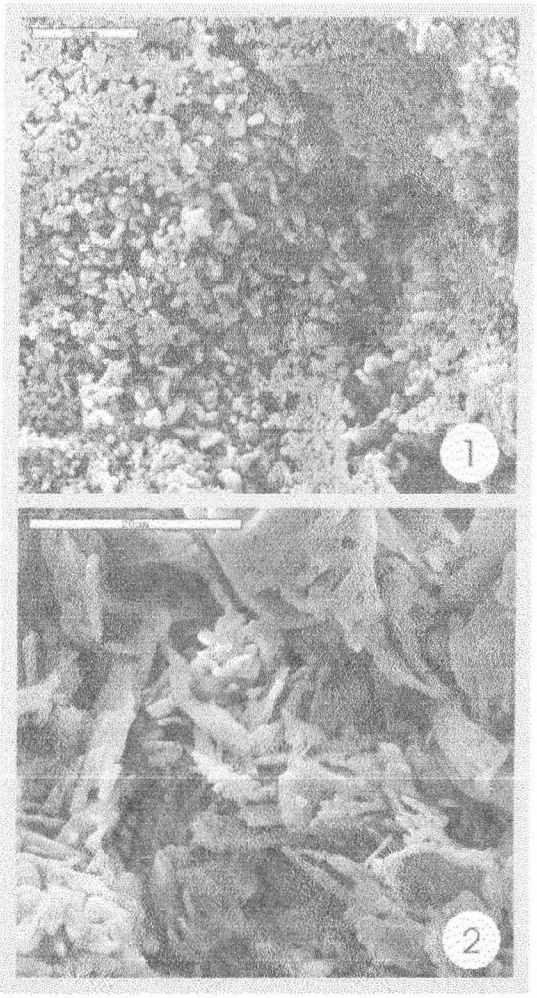


Figura 96. (1) Matriz con hábito típico de la tenardita (mortero Tipo 1) y (2) hábito de la mirabilita (mortero Tipo 3).

considerar que las sales han cristalizado en el interior dando lugar a una disminución del volumen de huecos, por lo que para que disminuya la velocidad, se han debido crear fisuras.

La anisotropía total de las muestras (ΔM) en general se incrementa en las muestras sometidas a cristalización de sales respecto a las muestras en blanco. En el caso de la anisotropía relativa (Δm), medida respecto al plano de compactación de las probetas de mortero, sucede lo mismo a excepción del mortero Tipo 3, en el que el valor disminuye.

La porosimetría de inyección de Hg ha servido para establecer las características más relevantes del sistema poroso de los tres tipos de morteros. En general, la distribución de tamaños de poros de los tres tipos de mortero son diferentes (Figura 97). En el Tipo 1, predominan los microporos con una población que varia entre 1 y 0.1 μm y un máximo a 0.5 μm; en el mortero Tipo 3 predominan los macroporos con un máximo a 20 μm y en el caso del mortero Tipo 2 su distribución porosimétrica es intermedia entre los dos casos anteriores; presentando dos máximos a 2 μm y 0.6 μm.

		V_{p1}	V_{p2}	V_{p3}	ΔM (%)	Δm (%)
Mortero Tipo 1	blanco	1939	2092	2223	10,1	6,1
	con $CaSO_4$	1952	2275	2097	10,7	8,1
	con $MgSO_4$	2916	2150	2293	7,8	6,4
	conNa_2SO_4	2235	2557	2488	14,5	4,4
Mortero Tipo 2	blanco	2294	2337	2308	9,0	1,2
	con $CaSO_4$	1782	1767	1712	2,4	3,2
	con $MgSO_4$	2395	2420	2293	7,8	6,4
	con Na_2SO_4	-	-	-	-	-
Mortero Tipo 3	blanco	2306	2410	2405	4,2	6,2
	con $CaSO_4$	1960	2034	1993	5,7	2,1
	con $MgSO_4$	3003	3185	3369	8,3	5,6
	con Na_2SO_4	2236	2337	2383	5,2	1,9

Tabla 56. Valores de V_{p1}, V_{p2} y V_{p3} (m/s) y anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) en %. Estas medidas se han efectuado antes y después de loas ensayos.

Después de someter los morteros a los ensayos de cristalización de sales por succión capilar, se han observado las siguientes modificaciones en el sistema poroso:

- una variación de la porosidad eficaz según el tipo de disolución salina empleada (Tabla 57). El $CaSO_4$ y el Na_2SO_4 originan un aumento de este parámetro, mientras que el $MgSO_4$ lo disminuye; lo que era lógico tras observar que se reducen los valores de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas en los primeros casos.
- la relación entre macro y microporos varía dependiendo de la solución utili-

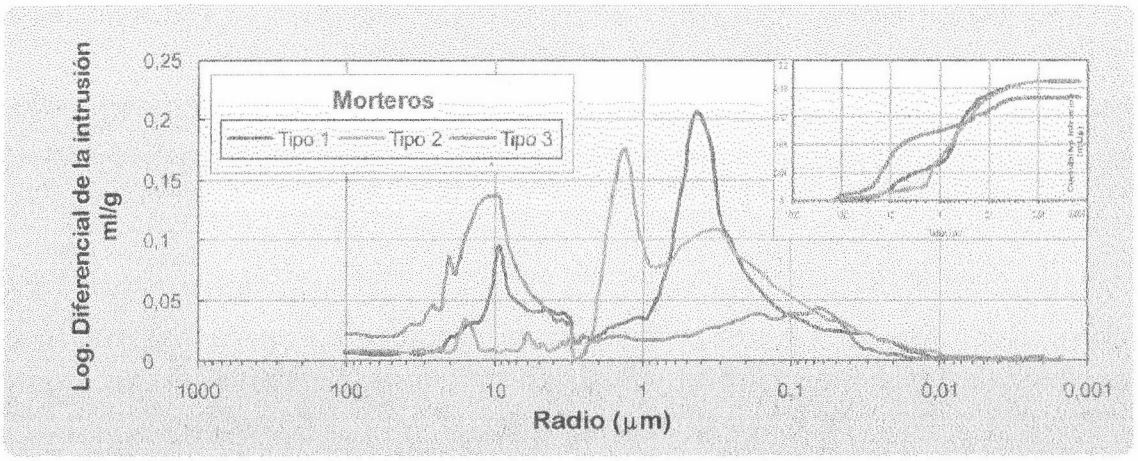


Figura 97. Distribución porosimétrica de los tres tipos de morteros. Se ha representado el logaritmo de la diferencial de volumen de intrusión, respecto a la diferencial del radio de acceso de poro (ml/g) y la intrusión acumulativa (ml/g).

zada. Así, con el $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$, se modifica esta relación reduciendose ambos tamaños, además da lugar a una población de poros nuevos en torno a 20 micras en el caso del mortero Tipo 1. En el mortero Tipo 2 aumentan ambas poblaciones y en el Tipo 3 aumentan sólo los macroporos. El $MgSO_4$ genera una disminución de los tamaños de poros más frecuentes. El $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ no modifica la distribución de tamaños, pero si aumenta la porosidad total (Tabla 57).

De los datos obtenidos con este ensayo de cristalización de sales se puede deducir que:

- La solución de Na_2SO_4 ha sido la que mayores variaciones ha producido en los morteros, sobre todo en el caso del mortero Tipo 2 (elaborado con cal dolomítica), para ambos ensayos de cristalización de sales (inmersión total y succión capilar), con esta solución salina se llegó prácticamente a la destrucción total de la probeta, y resultó ser la más nociva porque crece en los poros de radio de acceso más pequeños y a elevada sobresaturación (Winkler, 1973) y que afecta de manera especial a este mortero por tener la porosidad total más alta de los tres, además de un tamaño de acceso de poro concentrados en un intervalo comprendido entre 2 y 0.1 µm, tamaños para los que la sal produce importantes fenómenos diruptivos al crecer. Además las sales cristalizarían en el interior de la probeta, por lo tanto, el frente de evaporación quedaría dentro de la probeta, dando geometría "parabólica" (ver Figura 93.2). En los otros dos tipos de morteros, que tienen macroporos en mayor o menor proporción, sucede el fenómeno contrario, las sales se ven impulsadas a cristalizar en el exterior, ya que el frente de evaporación se situaría en la superficie de la probeta (La Iglesia, 1997; López Acevedo, 1997). Si nos fijamos en los registros de DRX efectuados con el mortero Tipo 2 (Figura 95), en los primeros días del ensayo existen ambas fases (hidratada y anhidra), siendo la fase predominante la hidratada (mirabilita), esta sal es la que produce los daños en el mortero (Alonso, 1986; Rossi-Manaressi y Tucci, 1991)

- Con la solución de $MgSO_4$, al final del ensayo cristaliza la epsomita (DRX), cuya presión de cristalización es casi tres veces menor que la que produce la tenardita. Si nos fijamos en los datos de la porosidad eficaz de los morteros (Tabla 58), observamos que esta sal produce una disminución considerable de la porosidad en los tres tipos, dato avalado por un aumento en la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas (Tabla 56). Esta reducción de la porosidad explicaría en el caso de los morteros Tipo 3, el desarrollo de "Wiskers", que en la naturaleza sólo aparecen en muestras microporosas (Arnold, 1985).

- La solución de $CaSO_4$, aparentemente apenas ha afectado a los morteros, ni siquiera llega a detectarse la presencia de sales en su interior (DRX). Las únicas modificaciones visuales fueron las variaciones cromáticas en las aristas superiores de las probetas (Figura 89), que al estudiarlas mediante SEM (Figura 96) mostraron cristales de yeso en forma radial y en rosa del desierto. Esta sal no produce efectos altamente perjudiciales, al menos a simple vista, ya que incluso en el mortero Tipo 2, caracterizado por un radio de acceso

Tipo de Mortero	P_{inical}	P (SO_4Ca)	P (SO_4Mg)	P (SO_4Na_2)
Tipo 1	29	35	27	37
Tipo 2	39	38	29	42
Tipo 3	26	34	19	32

Tabla 57 Variaciones de la porosidad eficaz de los morteros con las distintas soluciones salinas.

de poro muy pequeño (microporos); aunque se ha observado que existen variaciones de la porosidad y de la velocidad de propagación de ultrasonidos hacia valores superiores respecto a la muestra en blanco, y que se pueden interpretar por la heterogeneidad de las muestras, lo que unido a los errores de medida producidos en porosimetría de inyección de Hg, dan variaciones de los valores de velocidad de propagación de los ultrasonidos.

Otro hecho relevante que han puesto de manifiesto estos ensayos es que las soluciones salinas que se ponen en contacto con los materiales de construcción y, en concreto, con los morteros, interaccionan con ellos, no sólo de modo físico, sino también de modo químico. En el ensayo con la solución de sulfato magnésico se produce, obviamente, la cristalización de epsomita, pero además aparece yeso. Esto implica que existe un cierto grado de disolución de la cal (que aporta el ión Ca^{2+}), con la solución que actúa como fuente del sulfato.

De las dos modalidades de ensayo realizados con soluciones salinas, el más agresivo ha resultado ser el de succión capilar. Las modificación del test de cristalización de sales (ensayo de cristalización de sales por succión capilar) propuesto por Rodríguez Navarro et al. (1993), puede servir para evaluar de forma eficaz la respuesta de diversos materiales a fenómenos de alteración por cristalización de sales, tal y como se ha puesto de manifiesto mediante estudios efectuados en materiales de distintos edificios históricos (Rodríguez Navarro, 1994; Cardell, 1998). Este ensayo reproduce de forma más apropiada las condiciones de ataque y cristalización de sales observadas en los monumentos, ya que en ambientes naturales no se produce la inmersión total del monumento en la solución salina y si es muy común que la solución salina ascienda por capilaridad desde el subsuelo.

Con este ensayo se pone de manifiesto una vez más, el buen comportamiento que presentan los morteros elaborados con cal de 14 años de hidratación, que además de las características positivas ya citadas a lo largo de esta Memoria, hay que incluir que su tamaño de poros (macroporos), lo hacen apto para ser aplicado en trabajos de restauración, dada la alta resistencia que presenta frente a los ensayos de alteración acelerada por sales.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

V.1 CONCLUSIONES PARCIALES

Considerando los resultados de los diferentes análisis y estudios realizados, presentados y discutidos en los Capítulos anteriores y de acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, es posible exponer las siguientes conclusiones :

1- Las modificaciones de las normas UNE (***Capítulo III.2.***) relativas a la elaboración de probetas de morteros de cemento para adaptarlas a la metodología de preparación de probetas de morteros de cal, han proporcionado resultados satisfactorios, dada la simplicidad de la metodología empleada, su fácil reproducibilidad en el laboratorio, así como la idónea conservación y curado de las probetas de mortero. Se han obtenido probetas sin deformaciones y en general, presentando un correcto y fácil desmoldado. Es preciso indicar que, dada la heterogeneidad de las probetas y teniendo en cuenta que de cada probeta normalizada se han utilizado sólo tres cortes frescos para los ensayos programados, fue preciso por tanto ensayar en probetas de distintos amasados, obteniéndose finalmente resultados muy similares y reproducibles. Se puede decir, por tanto, que además de una correcta dosificación de los componentes del mortero y un adecuado amasado que aseguró una buena homogeneización de la mezcla (por otra parte, efectuado siempre por el mismo operador), las probetas obtenidas de distintos amasados son totalmente equiparables.

2- La estimación del grado de carbonatación de los morteros a partir de la valoración de los porcentajes de transformación de portlandita a calcita (***Capítulo V.2.1.***) obtenidos con técnicas como la difracción de rayos X, termogravimetría y pruebas con fenolftaleina, ha proporcionado resultados muy aceptables, a pesar de la dificultad al correlacionar los datos de las técnicas entre sí por las limitaciones de cada una de ellas además de los errores inducidos por la heterogeneidad de los morteros. Se puede concluir que:

- El grado de carbonatación de los distintos tipos de morteros calculado a partir del parámetro R (relación entre calcita y portlandita), ha variado según la naturaleza de cada uno de sus constituyentes y de sus propiedades físico-mecánicas. En el caso de los morteros del Grupo 1, a igualdad de árido y de cal, los elaborados con metacaolín han tenido una carbonatación más lenta. En los morteros del Grupo 2, la velocidad de carbonatación más elevada ha correspondido a los morteros con mayor porosidad (mortero de cal dolomítica en polvo), aunque este

dato no es extrapolable al resto de morteros, ya que los elaborados con metacaolín son los que tienen la mayor porosidad del conjunto. En cuanto al tiempo de hidratación y dosificación de la cal, la carbonatación ha sido más rápida cuando la cal empleada tiene mayor grado de envejecimiento, así como en los morteros con dosificación alta de árido, en donde se verifica una mayor macroporosidad.

- La carbonatación progresa desde el exterior hacia el interior de las probetas a través del sistema poroso (poros, grietas y fisuras) como ha quedado confirmado mediante el SEM. Esto ha sido deducido tanto por difracción de rayos X y termogravimetría (mayor relación de R en zonas externas de la probeta), como por las pruebas con fenolftaleina (la corona incolora avanza sistemáticamente hacia el núcleo de la probeta).

- La prueba con fenolftaleina a puesto de manifiesto además, dos modelos de carbonatación. El primero de ellos, por *"difusión-precipitación controlada"* del CO_2 a través del sistema poroso (corona incolora que avanza hacia el núcleo de la probeta), dándose principalmente en cales en polvo de cristales micrométricos. El segundo modelo como *una "difusión-reacción no linear"*, que se manifiesta como una alternancia de anillos de carbonato cálcico concéntricos hacia el interior de la probeta, son los *"anillos de Liesegang"*, y puede ser explicado por la *Teoría de Postnucleación o Crecimiento competitivo de partículas* (Feeney et al.,1983). Los "anillos de Liesegang" se han manifestado de forma clara en morteros elaborados con cales de 14 años de envejecimiento, caracterizadas por contener cristales tabulares de portlandita de escala submicrométrica que son altamente solubles, de elevada superficie específica y reactividad alta. Por lo tanto estos modelos de precipitación están directamente relacionados con el parámetro $A_{(0001)}$, que mide la proporción de cristales de hidróxido cálcico con hábito planar respecto a otras morfologías (prismáticas). Tales cristales generan soluciones altamente sobresaturadas que ocasionan que las reacciones de precipitación de carbonatos se alejen del equilibrio, lo que proporciona fenómenos de auto-organización según el modelo de Nicolis y Prigogine (1977).

- Se puede afirmar que al finalizar el tiempo establecido de control de la carbonatación (tres años desde la elaboración de las probetas) este proceso no ha concluido, ni siquiera en zonas próximas a la superficie exterior de la probeta, donde la portlandita aún persiste en muchos casos aunque sea como fase minoritaria. Este hecho confirma lo indicado por numerosos autores (Álvarez de Buergo y González Limón, 1994; Borrelli et al., 1996 y Skoulikidis et al., 1996) acerca de la lentitud del proceso de carbonatación, aunque en este caso dada la alta porosidad (alrededor del 30%) y el pequeño espesor de las probetas normalizadas (4 x 4 x 16 cm) esto resulta bastante llamativo.

- El TG constituye una herramienta muy útil en el estudio de materiales para la restauración de morteros históricos de dosificación desconocida que contienen árido carbonatado, ya que esta técnica permite diferenciar entre la calcita originada por transformación de portlandita a calcita (corresponde con la primera parte de la curva de descomposición) y la del árido (generalmente relacionada con un incremento de la pendiente del termograma), en el caso de áridos calcíticos con tamaño de grano mayor a 2 µm. Este no es el caso de los morteros estudiados en esta memoria. Si podemos señalar que el TG permite controlar y evaluar cuantitativamente el proceso de carbonatación incluso en morteros con áridos calcíticos de tamaño de grano menor de 2 µm, controlando las proporciones de portlandita.

3- Se ha observado una modificación sustancial en las propiedades físico-mecánicas de todos los tipos de morteros a lo largo del proceso de carbonatación, es decir, desde el momento de su elabora-

ción hasta alcanzar los 3 años (***Capítulo IV.2.1.2.***):

- Ultrasonidos: La interpretación de los resultados de esta técnica se ha basado en la variación que experimenta la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas por el interior de las probetas de morteros. En el mortero en progresivo endurecimiento, la velocidad de propagación de ultrasonidos se incrementa gradualmente aunque sin llegar a estabilizarse, al menos al cabo de los tres años durante los que se efectuaron los ensayos, aunque el incremento de la velocidad se va atenuando a partir de los 6 meses de la elaboración de las probetas, dato coincidente con la finalización de la reducción de volumen (retracción hidráulica o de secado) de las probetas.

  Esta variación de la velocidad de ultrasonidos en los distintos tipos de morteros ha dependido fundamentalmente de:

  - La densidad: generalmente, el componente dolomítico, ya sea en la cal empleada o en el árido (que tienen mayor densidad que los componentes calcíticos) ha proporcionado a los morteros una mayor velocidad de propagación, lo que avala la relación lineal directa existente entre velocidad y densidad, es decir, a mayor densidad, mayor velocidad de propagación (Esbert et al., 1997).

  - La porosidad: la velocidad sufre una atenuación en los espacios vacíos y fisuras, por lo tanto, este parámetro disminuye en los morteros que tienen mayor porosidad, que son los morteros elaborados con metacaolín.

  - La textura de los morteros: es otro parámetro determinante, aunque en este caso, ha afectado a todos por igual, ya que en la metodología de enmoldado, se crea un plano de ligera debilidad estructural paralelo al cual la velocidad de propagación es mayor (Vp3, dirección más larga y paralela al plano de compactación de los morteros), quizás también debido a que el llenado del molde se produce en el sentido de esta dirección.

  Las anisotropías calculadas mediante velocidad de ultrasonidos, tanto totales como relativas, no han proporcionado datos que puedan servir para correlacionar entre sí los distintos tipos de mortero. Sin embargo, el valor más alto obtenido (30 %) en los primeros días de los ensayos, se reduce a medida que progresa la carbonatación, ya que el mortero se endurece y se hace más homogéneo, resulta relativamente bajo si tenemos en cuenta que en el interior del mortero (desde su elaboración hasta los 3 años que duraron los ensayos) se ha estado produciendo la transformación de portlandita a calcita, con las consiguientes modificaciones estructurales debidas, entre otras causas, al sellado de grietas de retracción y fisuras, reducción de la porosidad y una retracción hidráulica o de secado, todos estos fenómenos asociados a la carbonatación.

- En relación a la retracción hidráulica o de secado hay que destacar que el empleo de metacaolin ha producido los valores máximos de retracción. Aunque el dato más relevante obtenido acerca de este parámetro ha sido en el caso de las cales en pasta que se han caracterizado por una mayor retracción de volumen que en las cales en polvo, lógico dado el exceso de agua que contienen aquellas y que por tanto dará lugar a una mayor retracción en el secado; así mismo, se ha observado una reducción de la retracción de volumen al emplear dosificaciones altas de árido en los morteros elaborados con cales en pasta con distinto tiempo de hidratación. Curiosamente, la presencia de árido dolomítico, que induce la aparición de una distribución de tamaño de poro unimodal, provoca la menor retracción de secado, debido a que se generan menos tensiones durante este proceso, lo que es congruente con las teorías de secado

de sólidos porosos actualmente vigentes (Scherer, 1990).

- Los ensayos mecánicos, a pesar de ser efectuados tras un tiempo de carbonatación insuficiente, han mostrado que los morteros fabricados con cales en polvo presentan una peor adherencia entre pasta y árido, este hecho esta magnificado sobre todo con la cal dolomítica en polvo y si el árido presenta dominantemente morfología subredondeada, lo que se traduce en una peor resistencia mecánica.

- El análisis del sistema poroso ha permitido advertir una evolución clara de la carbonatación en el tiempo, ya que ha dado lugar a una reducción de la porosidad y al sellado de grietas de retracción y fisuras (fenómenos visualizados a través del microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido). El empleo de cales en polvo o cales en pasta ha sido un factor determinante en el tamaño de los poros más frecuentes que se crean en los distintos tipos de morteros, hecho que a su vez ha influido decisivamente tanto en la aplicación de los tratamientos de consolidación y protección como en los ensayos de envejecimiento acelerado. Se puede concluir que los morteros elaborados con cales en polvo se han caracterizado por una mayor proporción de microporos, frente a los morteros fabricados con cales en pasta que presentan un mayor contenido de macroporos. Estas diferencias son cruciales para explicar la distinta durabilidad de cada tipo de mortero frente a procesos de hielo-deshielo y cristalización de sales.

- Las modificaciones cromáticas más importantes en los morteros han sido función del árido empleado en su elaboración. El color puede constituir un factor clave y necesario de evaluar a la hora de la elaboración de un mortero de restauración. Las variaciones cromáticas más importantes se han medido en morteros elaborados con cal en polvo, y entre estos, en los que contienen metacaolín o cal de composición dolomítica.

- La respuesta de estos morteros frente al agua se ha caracterizado por una absorción muy rápida, cuyos valores concretos dependen de los materiales empleados en su elaboración y una desorción rápida y fácil, excepto en los morteros elaborados con metacaolín y los elaborados con cal dolomítica en polvo, que no llegan a perder todo el agua absorbida, lo que proporciona tiempos muy prolongados de retención de humedad en su interior y que por lo tanto tiende a favorecer los fenómenos físico-químicos de alteración.

4- La aplicación de los tratamientos de consolidación y protección (***Capítulo IV.2.3***) ha dado lugar a las siguientes variaciones en los morteros:

- Incremento de peso desde la primera aplicación, siendo máximo con la aplicación de Estel 1100 (consolidante e hidrofugante), lo puede indicar una mayor facilidad de penetración de este producto que de los restantes, aunque hay que considerar que la densidad de este producto es mayor.

- Reducción de la porosidad en todos los casos, aunque estos valores no pueden ser tomados como reales, ya que la misión de estos productos es la de impedir la entrada de agua,

- La penetración de los productos ha sido como máximo hasta una profundidad de 2 mm desde la superficie externa de la probeta (fenómeno confirmado mediante el SEM). Esta profundidad de penetración ha sido suficiente como para producir en los morteros el efecto deseado al aplicar los tratamientos, ya que se reduce considerablemente absorción libre de agua.

- Modificación de las propiedades hídricas: reducción considerable de la absorción libre ($Wi_{(g)}$) respecto a muestras sin tratar. La desorción o secado de las probetas por su parte, se produce más lentamente, en algunos casos, parte del agua queda retenida al final del ensayo y en otros, la pérdida de agua da lugar a un peso por debajo del

peso inicial, lo que puede indicar la pérdida de parte del tratamiento aplicado tras tiempos prolongados en agua, aunque más bien sugiere una disolución de la matriz carbonatada, como es el caso de los morteros elaborados con cales en pasta, debido a la alta solubilidad que presentan sus cristales de escala submicrométrica.

5 - La respuesta de estos morteros frente a ensayos de envejecimiento acelerado (***Capítulo IV.2.4***) ha sido diferente según los ensayos efectuados. Los morteros han soportado bien las oscilaciones de humedad- sequedad, pero en lo que se refiere a ciclos de hielo-deshielo y cristalización de sales (ya sea por inmersión total o por succión capilar), la morfología del sistema poroso ha sido un factor determinante en la respuesta final de los mismos. Se han visto muy afectados los morteros con mayor proporción de microporos frente a macroporos, ya que tanto el hielo como la cristalización de sales en el interior de los poros, han generado fenómenos disruptivos importantes. En el caso de la cristalización de sales, estas no sólo actúan de modo físico en el interior del sistema poroso de los morteros, sino que también se ha observado un cierto intercambio químico entre los morteros y la propia solución salina; este es el caso de los morteros ensayados con soluciones de sulfato magnésico, en donde además de aparecer epsomita como era lógico esperar, también aparece yeso. Esto implica que no sólo el tipo de porosidad es importante a la hora de preparar un mortero de restauración, sino también la composición del árido y de la cal.

La aplicación de los productos de tratamientos de consolidación y protección a los morteros, mejora sustancialmente su comportamiento frente a ensayos de envejecimiento acelerado si comparamos muestras tratadas y sin tratar.

V.2 CONCLUSIONES FINALES

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 9 ENE. 2002
COMISION DE DOCTORADO

El conjunto de morteros elaborados con distintos materiales (cales, áridos y metacaolín), los cuales han sido previamente analizados, puede constituir una herramienta indispensable para posibles intervenciones en el Patrimonio Histórico, dado que se ha obtenido una importante base de datos acerca de sus características composicionales y texturales, también numerosos parámetros relativos a sus propiedades físicas y mecánicas, así como su evolución en el tiempo, hasta un límite de tres años transcurridos desde su fabricación.

Se puede concluir que los morteros elaborados con cal dolomítica en polvo y los elaborados con metacaolín, serían desaconsejables como morteros de restauración, dado su mal comportamiento frente a los ensayos efectuados. En lo que se refiere al metacaolín, indicar que no cumple las expectativas como aditivo puzolánico en un mortero de cal, ya que no mejora sustancialmente sus propiedades físico-mecánicas ni produce una evolución positiva en la carbonatación. Quizás ello sea debido a que la proporción empleada (10 %) no sea apropiado, ya que según otros autores y empleando otras proporciones de aditivo (siempre más bajas que la empleada en esta Memoria), las mejoras obtenidas en los morteros son sustanciales (Sbordoni-Mora, 1981; Domaslowky, 1996; Liebig y Althaus, 1997). Otra posible interpretación podría ser un tratamiento térmico inadecuado (temperatura demasiado alta). Como se observa en la Lámina VII H, en la superficie de cristales de caolinita crecen epitacticamente fases aluminosilicatadas de alta temperatura como la mullita (Kingery, 1960). La presencia de mullita, que es totalmente inerte con la cal, explicaría porque estos morteros no ofrecen tan buenos resultados

El mortero que mejor comportamiento físico-mecánico y mejor calidad técnica ha alcanzado ha sido el elaborado con cal que ha sido envejecida bajo agua durante prolongados periodos de tiempo (14 años). Esta conclusión viene avalada tanto por sus características de fabricación y uso: trabajabilidad y adherencia árido-aglomerante alta, y mínimo desarrollo de fisuración después de carbonatarse, como por sus propiedades físicas, siempre superiores a las de morteros fabricados con cal de tiempo de hidrata-

ción menor (cal en polvo y cal de 1 año de hidratación o envejecimiento). Así, estos morteros alcanzan una mayor carbonatación para intervalos de tiempo idénticos, lo que se traduce en un valor más bajo del volumen poroso del material y, en estrecha relación con este hecho, una mayor compacidad y una velocidad de propagación de ultrasonidos más elevada y, de alguna forma, unos valores de anisotropía textural absoluta muy pequeños. Además su tamaño de radio de acceso de poro (macroporos) lo hacen un material altamente resistente a ensayos de alteración acelerada.

Este mejor comportamiento técnico de los morteros elaborados con cal que ha permanecido 14 años en proceso de "apagado", es debido a que esta fase presenta numerosos cristales tabulares de escala submicrométrica, que deriva en una elevada superficie específica y, por tanto, en una reactividad alta. Si bien la elevada capacidad de retención de agua que se genera por estas propiedades, hacen la pasta más plástica y trabajable, en contraposición, se producen mayor número de grietas de retracción durante la evaporación del agua de amasado, por lo que es aconsejable aplicar presiones sobre el mortero durante su endurecimiento (Biscontin et al., 1981; de la Torre et al., 1996). También se puede solventar este problema incrementando la proporción de árido, como se ha puesto de manifiesto, una dosificación más baja del aglomerante (1:4 ó 1:5) produce mejoras sustanciales en los morteros ademas de una reducción notable de su coste económico por la menor cantidad de ligante (cal) a añadir a los morteros.

En relación a los tratamientos de consolidación y protección, los productos hidrofugantes (Silo 111 y Tegosivin HL 100) cumplen perfectamente su función protectora reduciendo notablemente la absorción máxima de agua; pero el Estel 1100 (consolidante + hidrofugante) además, penetra a más profundidad en la probeta y aumenta la cohesión entre partículas. El único inconveniente (aunque no puede ser extrapolable a situaciones reales) ha sido que al efectuar ensayos hídricos, el secado no se concluye, quedando agua retenida en el sistema poroso y/o fisural, lógico si pensamos que la aplicación del tratamiento se produjo en todas las superficies de la probeta, situación que se aleja de la realidad ya que en un monumento la aplicación se efectuaría sobre la superficie externa (o la más accesible).

En cualquier caso la recomendación de un tratamiento u otro va a depender del estado del mortero a tratar, aunque la aplicación de Estel 1100 o producto de la misma composición, a largo plazo puede prevenir la disgregación total o parcial del material además de impedir la entrada de agua en su interior.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Abdy, M.R. and Wild, S.(1993). "Sulfate expansion of lime-estabilized kaolinite:I Physical characteristics". Clay Minerals 28, pp.555-567.

Adams, F.W. (1927). "Effect of particle size on the hydratation of lime". Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 19, Nº 5, pp: 589-591.

Adams, J.; Kneller, W. and Dollimore, D. (1992). "Thermal analysis (TA) of lime- and gypsum- based medieval mortars". Thermochimica Acta, 211. pp. 93-106.

Alejandre Sanchez, F. J. (1996). "El albero como árido en los morteros de cal. Influencia de la adición de humo de sílice". Tesis de Licenciatura Univ. Sevilla, 79 pp.

Alejandre, J.; Barrios, J. y Ramirez De Avellano, A. (1996). "Propiedades mecánicas de los morteros de cal y albero/cal y arena con adición de humo de sílice". III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación. Granada, España, 20-25 Mayo, pp.328-331.

Alejandre J.A.; Barrios, J. Barrios, A. Y Arellano, A. (1997). "La retracción en los morteros de cal". Materiales de construcción, Vol.47, nº245, enero/febrero/marzo, pp. 17-28.

Alejandre Sanchez, F. J. (1999). "La espectrofotometría UV-VIS aplicada al estudio del color y estabilidad en morteros coloreados". Materiales de construcción. Vol.49, nº254, pp:17-29.

Alessandrini, G. Bonecchi, R.; Bugini, R.; Fedeli, S. ; Ponticelli, G. R. and Tonilo. I. (1989). "Bramante in Milan: the Cascina Pozzobonelli. Technical examination and restoration".Studies in 1Conservation 34, pp. 53-66.

Alessandrini, G.(1985) "Gli intonaci nell´edilizia storica: metodologie analitiche per la caratterizzazione chimica e fisica". L´intonaco: storia, cultura e tecnologia. Atti dil Convegno di Studi, Bressanone, L.P.E., Padova. pp:147-166.

Alessandrini, G.; Bugini, R.; Folli, L.; Realini, M. and Toniolo, L. (1992). "The compositional ratios of mortars. Comparison between chemical and petrographical methods". 7 th International congress on Deterioran and conservation of stone, Lisboa, vol. II, pp. 667-675.

Allen, W. J. and McDonald, L. A. (1993). "Lime as buildings materials". The structural Engineer. Vol.71. No. 17/7, pp:317-318.

Alonso, F.J.; Esbert, R. y Ordaz, J. (1987). "Caracterización del sistema poroso de calizas y dolomías". Boletín Geológico y Minero. T.XCVIII-II.pp:226-237.

Álvarez Cabrera, J.L. (1994). "Influencia del tipo de curado sobre un conglomerante caltoba-yeso". Materiales de construcción, Vol. 44. nº235, julio/agosto /septiembre. pp.45-47.

Álvarez de Buergo Ballester, M. y Gonzalez Limón, T.(1978). "La restauración de los edificios históricos". Ingeniería civil/78, pp 101-112.

Álvarez de Buergo Ballester, M. y González Limón, T. (1994). "Restauración de edificios monumentales". CEDEX. 350pp.

Álvarez Galindo, J.I.; Martín Pérez, A. y García Casado. (1995). "Historia de los morteros". Boletín informativo del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, n 13, pp:52-59.

Alvarez, J. I.; Martin, A. y García Casado, P. (1996). "Caracterización rápida de morteros de la catedral de Pamplona". III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación. Granada, España, 20-25 Mayo, pp. 256-260.

Alvarez Galindo, J.I. (1997). "Caracterización de morteros en monumentos Históricos Navarro". Tesis Universidad de Navarra, Fac. de Farmacia, 621 pp.

Ángel Martínez, Mª. C.; Fontao Orosa, I.; Mateo Sanz, B.; Leiro López, M.A. y Prendes Rubiera, N. (1995). "Reacción alcali-árido, morfología de sus geles por MEB". Sociedad Española de Microscopía Electrónica XVII. Reunión Bienal. Oviedo 5-8 Abril, pp.290-291.

Ángel Martínez, Mª.C.; Fontao Orosa, I.; Leiro López, A.; López Ramos, S.; Mateo Sanz, B. Y Prendes, N. (1996). "Patologías del hormigón. Interacción entre el ataque por sulfatos y la reacción alcali-arido". Geogaceta 20(3), pp.723-724.

Ares, J.; Rodríguez, D.; Conde, R.; Guitan, F. y Quintela, A. (1989). "Estructura fractal y propiedades de geles de hidróxido de aluminio". Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vitreo, España 89. Pp.209-212.

Armani, E. Y Piana, M. (1981). "Research on the plaster of Venetian Historc Buildings". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.385-402.

Arnold, A. (1982). "Rising damp and saline minerals". 4th Int. Congr. on the Deter. and Preserv. of the Stone Objets. Louisville, pp:11-28.

Arnold, A. and Kueng, A. (1985). "Cristallization and habits of salt efflorescences on walls I: Methods of investigation and habits". V Int. Congr. on Deter. and Conserv. of Stone. Lausana, 1 pp:255-267.

Arnold, A. (1993). "Compositicon, mechanical propierties, porosity and humidity. Diagnosis of stony materials. Pollution effect". Congreso Internacional sur la conservation de la pierre et autres materiaux. Paris.pp:23-29.

Arredondo, F. (1991). *"Yesos y cales"*. Servicio de publicaciones. Revista de Obras Públicas, Madrid, capítulo II.

Arredondo, F y Soria, F. (1983). "Estudio de materiales". Tomo I, 589 pp.

Ashurst, J. (1990). "Mortars for stone buildings". Conservation of building and decorative stone. Vol. 2. pp. 78-96.

Ashurst, J.(2000). "The technology and use of hydraulic lime".
(Internet: http://builingconservation.com /articles/lime/hylime/html)

Asociación Española para la Normalización (AENOR). Norma **UNE 7050** Cedazos y tamices.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 41 067** Cal aérea para construcción. Clasificación. Características.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 41 068** Cal hidráulica para construcción. Clasificación. Características.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma UNE 83-200-84 Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Clasificación y definiciones.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 80-101-88 EN 196-1** Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 80-501-93** Cales para construcción. Parte 1: definiciones, especificaciones.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 83-800-94** Morteros de Albañilería. Definiciones y especificaciones.

Asociación Española para la Normalización (AENOR) Norma **UNE 83-821-92** Morteros. Métodos de ensayo. Mortero endurecido. Determinación de la resistencia a flexión y a compresión.

Atzeni, C.; Massidda, L. and Sanna U. (1996). "Magnesian lime. Experimental contribution to interpreting historical data". Science and Technology for Cultural Heritage, 5(2), pp:29-36

B

Bache, H.H.; Idorn, G.M.; Nepper-Chistensen, P. and Nielsen, J. (1966). "Morphology of calcium hydroxide in cement paste". Symposium on structure of portland cement paste and concrete. Special report: 90, pp. 154-174.

Baglioni, P.; Dei, L.; Piqué, F.; Sarti, E. and Perroni, E. (1997). "New autogenous lime-based grouts used in the conservation of lime-based wall paintings". Studies in conservation, vol.42 nº1, pp.43-54.

Bailey, J.C. and Chescoe, D. (1979). "Microstructure development during the hydratation of portland cement". Mineralogy of ceramics. Vol.28, pp. 165-177.

Bailey, S.W. (1980). " Summary of recommendations of AIPEA on clay minerals. Am. Mineral, 65, pp: 1-7.

Balayssac, J. P.; Detriche, Ch. H. and Grandet, J. (1995). "Effect of curing upon carbonation of concrete". Construction and Building Materials. Vol. 9. No 2, pp. 91-95.

Baldi, P. (1981). "Tharros (Oristano, Sardinia): Preservation of the Punic Ditch; Methodological considerations". Mortars, Cements and grouts used in Conservation of Hitorie Buildings. Proc. of the Symposium. ICCROM, Rome. Section 4, pp:249-253.

Banfill, P.F.G. (1986). "Precipitation of calcium hidroxide in the presence of organic compounds". Journal of Materials Science Letters 5 . Pp: 33-34.

Barahona Fernandez, E. (1974). "Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas". Tesis doctoral, Servicio de publicaciones de la Universidad de Granada.

Barcellona, S.; Santamaria, U.; Borrelli, E. and Laurenzi Tabasso. M. (1993). "Evaluation of injection grouting for structural strengthening of ancient buildings". Proc. of the International RILEM/UNESCO Congress. Conservation of Stone and Other Materials. Vol. 2, pp. 637-644.

Barker, A.P. (1984). "Structural and mechanical characterization of calcium hydroxide in set cement and the influence of various additives". World Cement. Vol. 15, nº1, pp:25-31.

Barnes, B.D.; Diamond, S. and dolch, W.L. (1978 a). "The contact zone between portland cement paste and glass "aggregate surface". Cement and Concrete Research. Vol.8, pp. 233-244.

Barnes, B.D.; Diamond, S. and Dolch, W.L. (1978 b). "Hollow chell hydratation of cement particles in bulk cement paste". Cement and Concrete Research. Vol.8, pp. 263-272.

Bell, F.G. (1994). "An assessment of cement-PFA and lime-PFA used to stabilize clay-size materials". Bulletin of the International Association of Engieneering Geology. Paris, nº49, pp. 25-32.

Berger, R. L.; Cahn, D. S. and Mc Gregor, J. D. (1970). "Calcium hidroxide as a binder in Portland cement paste". Journal of the American Ceramic Society. Vol. 53, No. 1, pp:57-58.

Berger, R.L. and McGregor, J.D. (1972) "Influence of admixtures on the morphology of calcium hydroxide formed during tricalcium silicate hydratation". Cement and Concrete Research. Vol. 2, pp. 43-52.

Berlucchi, N. and Corradini, R. G. (1995). "Experimentation of a chemical-physical methodology for the reconstruction of historic mortars". International coloquium. Methods of evaluating products for the conservation of poroues buildings materials in monuments. Roma. Pp: 1-13.

Berra, M.; Binda, L. y Baronio, G. (1988). "Ultrasonic pulse transmissions: a proposal to evaluate the efficency of masonry strengthening by grouting". 2nd Internacional conference on non-destructive testing, microanalytical methods and environment evaluation for study and conservation of works of art. I/10.1-I/10.19.

Bessey, G. E. (1975). "Production and use of lime in the developing countries". Overseas Building Note No161, Building Research Station. pp31-47.

Bhandarkar, S.; Brown, R and Estrin, J. (1989 a). "Studies in rapid precipitation of hydroxides of calcium and magnesium". Journal of Crystal Growth 97(1989)406-414.

Bhandarkar, S.; Brown, R and Estrin, J. (1989 b). "Aqueous phase coprecipitation of hydroxides of calcium and magnesium: A microscopic investigation". Journal of Crystal Growth 98(1989)843-846.

Biscontin, G.; piana, M. Y Riva, G. (1981). "Research on limes and intonacoes of the historical Venetian archtecture". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.359-374.

Blanco, M.T.; Puertas, F.; Palomo, A. y Acción, F. (1989 a). "Infrared spectroscopy as a complementary technique to identify inorganic salts in ancient deteriorated mortars, grouts and plasters". Science Techonology and European Cultural Heritage. Proceedingts of the European Symposium, Italy, 13-16 June. pp. 601-606.

Blanco, M.T.; Puertas, F.; Palomo, A. Y Gómez, F. (1989 b). "Alteration of mortars, grouts and plasters in Toledo´s Cathedral due to humidity". Science Techonology and European Cultural Heritage. Proceedingts of the European Symposium, Italy, 13-16 June. pp. 951-957.

Blasco, A.; Barba, A.; Moreno, A. y Escardino. A. (1989). "Influencia de la naturaleza y características del caolín y del ciclo térmico al que se le somete sobre su reactividad con soluciones acuosas de NaOH". Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreo, España 89. Pp.123-128.

Bläuer Bohn, C.(1996). "Assessment of quantitative salt analysis by the water extraction method on lime mortars. 8 th International Congress on deterioration and conservation of stone. Vol 3, Berlin, Germany 30.9-10.4 1996, pp. 1505-1529.

Bonen, D. (1994). "Calcium hidroxide deposition in the near interfacial zone in plain concrete". J. Am. Cerami. Soc. 77(1)193-196.

Bonnell, D.G. R. (1934). "The propierties of calcium hidroxide". Journal of the Society of chemical industry. Transactions and communications. N° 7, pp: 988-991.

Borrelli, E.; Laurenzi Tabasso, M. y Sánchez Martínez, A. (1996). "Realización de muestras de morteros de cal aérea para el estudio de productos consolidantes: propuesta metodológica". III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación. Granada, España, 20-25 Mayo, pp.307-313.

Böttger, K. G. and Knöfel, D. (1993). "Development and testing of injection mortars of high sulfate resistence". Proc. of the International RILEM/UNESCO Congress. Conservation of Stone and Other Materials. Vol. 2, pp. 629-636.

Bouineau, A.; Alva, B.; Beck, B.; Holmstrom, I.; von Jessen, C.; Malliet, J.; Massari, I.; Mora, P.; Peterson, S.; Rocard, J.; Rossi Doria, R.; Sandin, K.; van der Schuit, P.; Torraca, G.; Twilley, K.(1980). "Working group for the study of mortars and grouts for the conservation of anciet masonry" Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.412-414.

Boynton, R.S. (1980). "Chemistry and technology of lime and limestone". Chapter seven and nine. 2 ed edition, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Boynton, R.S. (1984)."Lime and Limestone". Vol. 14. Encyclopedia of Chemical Technologu, 3rd ed., pp:343-382.

Brett, N. H. (1969). "An X-ray investigation of the thermal decomposition of portlandite". Mineralogical Magazine. Vol. 37, N°28,pp:244-249.

Brindley, G.W.; Maroney, M. y Udagawa, S. (1961). "Higt temperature reactions of clay minerals". Journal American Ceramic Society. 42, pp: 311-324.

Bruni, S.; Cariati, R.; Fermo, P.; Pozzi, A. and Toniolo L. (1998). "Characterization of ancient magnesian mortars coming fron northern Italy". Thermochimica Acta 321: 161-165.

Budelmann, H.; Warnecke, P.;Weiss, D. and Rostasy, F. S. (1993). "The bond between joint mortar and stone in natural stone masonry". Proc. Of the International RILEM/UNESCO Congress. Conservation of stone and other materials. Vol.2, pp. 613-620.

C

Cabrera Garrido, J. M. (1979). "Causas de alteración y métodos de conservación aplicables a monumentos hechos en piedra". Materiales de Construcción 174, pp:1-38

Calantouno, A.; Dal Vecchio, S.; Marino, O.; Mascola, G. and Vitale, A. (1996). "Cement-lime mortars joining porous stones of masonries able to stop the capillary rise of water". Cement and Concrete Research. Vol.26, No. 6, pp: 861-868.

Calvo, J. P. (1996). "Cales y yesos". Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico. Curso de Verano de El Escorial. Pp:95-102.

Camufo, D. y Bernardi, A. (1990). "Atmosferic pollution and deterioration of monuments. Advanced Workshop "Analytical methodologies for the Investigation of Damaged Stone. Pavia (Italia) pp:1-13.

Cardell, C. (1998). "Cristalización de sales en calcarenitas: aplicación al monasterio de San Jerónimo, Granada". Tesis Doctoral. Uv. de Granada, 217pp.

Carrie, C. y Morel, D. (1975). "Salissures de façades". Eyrroles, Paris.

Carrington, D. and Swallow, P. (1995). "Lime and lime mortars-Part two". Journal of Architectural Conservation No 1 March. pp.7-22.

Cavalieri, A. L.; Pena, P.; Moya, J.S. y Aza, de S. (1990). "Mullita a partir de geles obtenidos por vía coloidal y polimérica". Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vitreo, España 89. Pp.129-132.

Cazalla, O. Sebastián Pardo, E.; De la Torre, M.J.; Rodríguez Navarro, C.; Valverde, I. y Zezza, U. (1998). "Control de la evolución de la carbonatación en morteros de cal". IV Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación. La Habana (Cuba), pp: 227-229.

Cazalla, O.; Rodríguez Navarro, C,; Sebastián Pardo, E.; Cultrone, G. y De la Torre, M.J. (2000 a) "Aging of calcium hydroxide crystals: effect on traditional lime mortars carbonation". Journal American Ceramic Society, 83, 6, pp: 1070-1076.

Cazalla, O.; Sebastián Pardo, E..; Rodríguez Navarro, C.; Cultrone, G. y De la Torre, M.J. (2000 b). "Behaviour of aged and non-aged hydrated lime mortars used in cultural heritage conservation against aggresive enviroments". Quarry-laboratory-monument. International Congress- Pavia (Italia), Vol.1, pp:225-231.

Cazalla, O.; Rodríguez Navarro, C.; Cultrone, G.; Sebastián Pardo, E.. y De la Torre, M.J. (2000 c). "The carbonation of lime mortars: the influencie of aging of lime putty". 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Sevilla. pp: 84-85.

Cazalla, O. Sebastián, E.; Cultrone, G.; De la Torre, M.J. y Rodríguez Navarro, C. (2001). "Comportamiento de morteros de restauración en función de las cales y áridos empleados en su fabricación. Ajimez (en prensa).

Chacron, M. and L´Heureux, I. (1999). "A new model of periodic precipitation incorporting nucleation, growth and ripening". Physics Letters A 263:70-77.

Charola, A. E. y Lazzarini, L. (1986) Deterioration of brick masonry caused by acid rain. Materials degradation caused by acid rain. American Chemical Society. Pp:250-258.

Charola, A. E.; Dupas, M.; Sheryll, R. P. y Freund, G. G. (1986). "Characterization of ancient mortars: Chemical and instrumental methods". Proceedings of the International Symposium "Scientific Methodologies Applied to Work of Art" Florence (Italy) P. L. Parrini, ed. Montedison Progetto Cultura, Arcadia Milan.,pp: 28-33.

Charola, A. E. (1993). "General report on prevention and treatment. Cleaning, biocides and mortars". Congreso Internacional sur la conservation de la pierre et autres materiaux. Paris.pp:65-68.

Chatterji, S. (1995). "Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt Cao and MgO". Cement and Concrete Research. Vol.25, No.1, pp:51-56.

Chatterji, S. (1999). "Aspects of the freezing process in a porous materialÁwater system Part1. Freezing and th poperties of water and ice. Cement and Concrete Research 29, pp:627-630.

Chenson, R. (2001). "Re:Information on liesegang rings" (Internet: http://ww.madsci.org/post/archives/jul199/9314412281.Chr.r.html).

Chinchón, J.S.; Lopez, A.; Querol, X. y Ayora, C. (1971)." La cantera de Mont Palau I: Influencia de la mineralogía de los áridos en la durabilidad del hormigón". Ingeniería Civil/71, pp. 69-71.

Chinchón, J.S.; López, A.; Soriano, J. y Vázquez, E. (1972). "La cantera de Mont Palau II: Formación de compuestos expansivos generados en la reacción arido-hormigón". Ingeniería Civil/72, pp. 109-113.

Choquette, P. W. and Pray, L.C. (1970). "Geologic nomenclature and clasification of porosity in sedimentary carbonates". The American Association of Petrololeum Geologist Bulletin. 54, 207-250.

Colantuono, A.; Dal Vecchio, S.; Marino, O.; Mascolo, G. And Vitale, A. (1996). "Cement-lime mortars joining porous stones of masonries able to stop the capillary rise of water". Cement and Concrete Research. Vol.26, pp.861-868.

Cölfen,H. and Antonietti, M. (1998). "Crystal desing of calcium carbonate microparticles using double-hyfrophilic block copolymers". American Chemical Society. Vol.14, pp. 582-589.

Collepardi, M. (1983). "Degradación y restauración de muros de fábrica de edificios históricos". Ingeniería Civil/83, pp.139-141.

Collepardi, M. (1990). *"Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings"*. Materials and Structures, 23, pp.81-102.

Constantinides, I. (1995). "Traditional lime plaster: myths, preconceptions an the relevance of good practice". (Internet: http://www.buildingconservation.com/articles/plaster/Plaster.htm).

Cooper, T.P.; Dowding,p.; Lewis, J.O.; Mulvin, L.; O´Brien, P.; Olley, J. Y O´Daly, G. (1989). "Contribution of calcium fron limestone and mortars to the decay of granite walling". Science Techonology and European Cultural Heritage. Proceedingts of the European Symposium, Italy, 13-16 June. pp. 456-461.

Correns, C. W. (1949). "Grouwth and dissolution of crystal under linear pressure. Disc. Faraday Soc. 5,pp:267-271.

Cultrone, G. (2001). "Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico. Tesis Doctoral de la Unv. de Granada. 267 pp.

D

Dean, J.A. (1985). "Lange´s handbook of chemistry". (13ª ed.) Ed. Mc Graw-Hill Book Company. 1856 pp.

De la Torre, M.J. (1995). *" Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra"*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada, Granada, España. 213 pp.

De la Torre, M.J.; Sebastián Pardo, E. y Rodríguez Gordillo, J. (1996). "A study of the wall material in the Alhambra (Granda, Spain)". Cement and Concrete Research. 26(6), pp:825-839.

Deloye, F-X.(1991). "Perte de résistance des mortiers, des bétons et des pierres dans les ouvrages et les monuments anciens". Bull. Liaison labo. P. Et. Ch. 175, pp:55-58.

Deloye, F. (1995). "Les mortiers a la chaux-apports de l´analyse" Icomos, editor. La chaux et les mortiers: natures, porpiertes, traitements. Paris, 12 pp.

Demaus, R. (2000). "Non-destructive investigations".(Internet: http://www.buildin-conservation.com/articles/damp/NonDestr.htm).

Detwiler, R.J. and Monteiro, P.J.M. (1988). "Textura of calcium hidroxide near the cement paste-aggregate interface". Cement and Concrete Research. Vol.18,pp:823-829.

Dheilly, R. M.; Bouguerra, A.; Beaudoin, B.; Tudo, J. and Queneudec, M. (1999). "Hydromagnesite development in magnesian lime mortars". Materials Science and Engineering A268:127-131.

Dion, P.; Alcover, F.; Bergaya, F.; Ortega, A.; Llewellyn, P. and Trouquerol, F. (1998). "Kinectic study controlled-transformation rate thermal analysis of dehydroxylation of kaolinite". Clay Minerals, 33:269-276.

Domaslowski, W. (1996). "The propierties of lime and cement mortars modified by metakaolinite".Proc. of the 8 th International Congress on deterioration and conservation of stone. Vol 3, Berlin, Germany 30.9-4.10 1996, pp. 1529-1534

Dornap, G.F. (1977). "The slaking of lime-effect on quality of clacium hidroxide". English trasnlation. Zem. Kalk Gips, Nº 1/77, pp. 34-39.

Duchesne, J. and Reardon, E.J. (1995). "Meaurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions". Cement and Concrete Research. Vol. 25 Nº 5, pp: 1043-1053.

Dupas, M. (1981). "L´analyses des mortiers et enduits des peintures murales et des batiments anciens". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 281-295.

Durán Suárez, J.A. (1996) "Estudio de consolidantes y protectivos para restauración de material pétreo". Tesis doctoral, Universidad de Granada, 369pp.

E

Eades, J. L.; Grin, R. E. (1960)."Reaction of hidrated lime with pure clay minerals in soil stabilization". Highway Research Board Bull.262, pp51-63.

Eades, J. L.; Nichols,JR. F.P.; Grin, R. E. (1962). "Formation of new minerals with lime stabilization as proven by field experiments in Virginia". Highway Research Board Bull. 335, pp 31-39.

Eades, J. L. and Sandberg, P. A. (1969). "Characterization of the properties of commercial lime by surface area measurements and scanning electron microscopy".The Reaction Parameters of Lime, ASTM STP 472, American Society for Testing and Materials. Pp: 3-23.

EH-91 Instrucción para el proyecto y ejecución de obras de hormigón en masa y armado.

Ersen, A.; Karagüler, M. and Gülec, A. (1995). "Possible substitutes for Khorasan mortar in Binzantine and Ottoman monuments".International coloquium. Methods of evaluating products for the conservation of poroues buildings materials in monuments. Roma. Pp: 15-27.

Esbert, R.M.; Valdeon, L.; Ordaz, J.; Alonso, F.J. and Grossi, C. M. (1991). "Ultrasonic velocity and humidity un monumental stone". Sci. Tech. European Cultural Heritage.pp:597-600.

Esbert, R.M. (1993) "Utilización de protectores superficiales para la conservación de la piedra: situación actual en España". Materiales de construcción, Vol.43, nº 229, pp:5-15.

Esbert, R. M. y Díaz-Pache, F. (1993). "Influencia de las características petrofísicas en la penetración de consolidantes en rocas monumentales". Materiales de construcción, Vol.43, nº 230, pp:25-35.

Esbert, R.M.; Ordaz, J.; Alonso, F.C. Montoto, M.; González Limon, T. Y Ávarez De Buergo Ballester, M.(1997). "Manual de diagnosis y tratamiento de materiales petreos y cerámicos". Manual de diagnosis 5. Colegio de Aparejadores y Arquitectos Técnicos de Barcelona. 139 pp.

Everet, D. H. (1961). "The thermodinamics of frost damage to porous solids". Trans. Faraday Soc. 57, pp: 1541-1551.

F

Feeney, R.; Schmidt, S.; Chadam, J. y Ortaleva, P. (1983). "Periodic precipitation and coarsening waves. Applications of a competitive particle growth model". Journal Chem. Phys. 78, pp: 1293-1311.

Fernández-Carrasco, L.; Puertas, F.; Blanco-Varela, M. T. y Vázquez, T. (1999). "Nuevos avances en la carbonatación del cemento aluminoso. Hidrólisis alcalina". Materiales de Construcción. Vol. 49. No. 253, pp: 47-55.

Fiori,C. Y Macchiarola, M. (1996). "Study of traditional mortars and plaster using thermo analyses". Rehabilitación del Patrimonio arquitectónico y edificación III. Congreso Internacional, Granada, España. 20-25 Mayo 1996, pp.233-237.

Fischer, K. (2000). "Traditional craftmanship in modern mortars-does it work in practice?". (Interner: http://home.t-online.de/home/konrad-fischer/2rilem.htm)

Fitzner, B. y Snethlage, R. (1982). "Ueber zusamenhange zwschen salzkristallization druk und Porenradeinverteilung. G. P. New Letter, 3, pp: 13-34.

Fitzner, B. (1990). "Porosity analysis- A method for the characterization of building stone in different weathering state". Proceeding of an International Symposium Organized by the Greek National Group of IAEG, Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historicals Sites. pp:2031-2037.

Fitzner, B. and Kalde, M. (1991). "Simulation of frost-thaw cycle and salt weatrering nature adapted material tests". La Deteroration des materiauz de construction Colloque International International symposium La Rochelle. Pp:103-114.

Flores Alés, V.; Guiraúm Pérez, A. Y Barrios Sevilla, J. (1998). "Estudio de una selección de morteros de época romana de la provincia de Sevilla". Boletin nº 21 del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Pp:92-97.

Fontao, I.; Prendes, N.; Leiro, A. y Mateo, B. (1992). "Nuevo método para la determinación de los productos de la reacción alcali-silice en hormigones". Boletin de la Sociedad Española de Mineralogía. 15-1, pp. 78-82.

Fontao, I.; Leiro, A.; Mateo, B. y Prendes, N. (1994). "Estudio de patologías del hormigón mediante tecnicas microscópicas con acetato de uranilo". Boletin de la Sociedad Española de Mineralogía, 17, pp.169-177.

Fortes Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. (2001). " Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana". Materiales de construcción, Vol.51, nº 262, pp:39-52.

Francis, L. H. (1997). "Thoughts on the potential of dolomitic lime mortars to create an environment that is conducive to efflorescence on masonry".(Internet:http://www.limeonline.it/articles_h_francis/7.htm)

Frias, M. y Sánchez de Rojas, M. I. (2000). " Influencia del metacaolin en la estructura porosa de matrices a base de mc/cemento". Materiales de construcción, Vol.50, nº259, pp:57-67.

Frizot, M. (1981). "L´analyse des mortiers antiques, problemes at resultats". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 331-339.

Frost, R.L. (1997). The structure of the kaolinite minerals- a FT-Raman study. Clay minerals. 32: 65-77.

Frost, R.L.; Tran, T.H. and Kristof, J. (1997). "The structure of an intercalated ordered kaolinite- a Raman microscopy study". Clay Minerals. 32:587-596.

Furlan, V. Y Bissegger, P. (1975). "Les mortiers anciens. Historie et essais d´analyse scientifique". Revue suisse d´Art et d´Archéologie, vol 32. pp. 1-14.

Furlan, V. (1981). "Experiences pratiques avec des crepis a base de chaux". Mortars, cements and grouts used in conservation of Historie buildings. Procedings of the symposium ICCROM, ROME. pp: 58-74.

Furlan, V.; Armani, E.; Böttcher, G.; Charola, E.; Dupas, M.; Frizot, M.; Guidobaldi, F.; Hyvert, G.; Jedrzjewska, H.; Lewin, S.Z.; Mora, L.; Nimmo, M.; Peroni, S.; Sengupta, R.; Sickels, L.B. and Stewart, J. (1981). "Recomendations. Working group for the study of ancient mortars". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.409-411.

Furlan, V. y Simond, R. (1981). " Crépis à base de chaux por bâtiments anciens". Chantiers 10/81, pp. 9-12.

Furlan, V. y Kohler, N. (1981). "Les differents types de crépis et enduits extérieurs". Chantiers 7/81.

Furlan, V. y Pancella, R. (1982). "Examen microscopique en lumière réfléchie de ciments, bétons es mortiers". Chantiers/Suisse, vol. 13, 11/82, pp. 25-30.

Furlan, V. (1983). Experiencias prácticas con revestimientos de cal. Ingeniería Civil/83, pp. 152-157.

Furlan, V. Y Kohler, N. (1984). "Facteurs de risque à prendre en considération lors du choix d´un crépi". Bulletin Technique de la Suisse Romande 14/84, pp. 1171-1176.

Furlan, V. (1986). "Tipologia e proprietà fondamentale degli intocaci". Estratto da "Intocaci colore e coloriture nell´Edilizia Storica- Atti del Convegno di Studi". Parte I Supplemento al n. 35-36 del "Bollettino d´Arte" del Ministero per i Beni Culturali e Ambientali, pp. 95-100.

Furlan, V. y Bissenger, P.(1987). "Los morteros antiguos. Historia y estudios técnicos y científico". Ingeniería Civil/78, pp .129-131.

Furlan, V. (1989). "Causes, mechanism and measurement of damage to mortars, bricks and rendering". Science Techonology and European Cultural Heritage. Proceedingts of the European Symposium, Italy, 13-16 June. pp. 149-159.

Furlan, M.P. Y Dorrego, F. (1996). Ancient XVI century mortar from the Dominican Republic: its characteristics, microstucture and additive. Cement and concrete Research. Vol 6, pp:841-849.

G

Galán, E.; Aparicio, P.; González, I. y Miras, A. (1998). "Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition". Clay minerals 33:65-75.

Gárate Rojas, I. (1993) "Artes de la cal". Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos. Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Madrid, 297 pp.

Garavelli, C.L.; Laviano, R.; Vurro, F. and Zinco, M. (1990). "Idromagnesite nei materiali di rivestimento della chiesa ipogea di S. Maria della Grazia". Superfici dell´Architettura: Le Finiture - Bressanone. pp:189-197.

Gaspar Tebar, D. (1990). "Aditivos para el hormigón". Jornadas sobre la conservación y tratamiento de la piedra en monumentos y en la construcción. Madrid.

Gaspar Tebar, D. (1996). "Morteros de albañilería. Clasificación y propiedades". Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico. Curso de verano de El Escorial. Pp:179-189.

Gaze, M.E. and Crammond, N.J. (2000). "The formation of thaumasite in a cement:lime:-sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions. Cement and Concrete Composites 22: 209-222.

Gibbsons, P. (1998). "Pozzolans for lime mortars". (Internet: http://www.buildingconservation.com/articles/lime/pozzo.htm)

Giles, D. E.; Ritchie, I. M. and Xu, A. (1993). " The kinetics of dissolution of slaked lime". Hydrometallurgy, 32, pp: 119-128.

Gillard, R. and Lee, H. N. (1969). "Testing of buildings mortars using the new British standard methods". The Reaction Parameters of Lime, ASTM STP 472, American Society for Testing and Materials. Pp: 83-116.

Gobbi, G.; Pauri, M.G. ; Sabbioni, C. y Zappia, G. (1992). Laboratory exposure simulating environmental damage on carbonate stones and mortars. 3rd International conference on non-destructive testing, micronalytical methods and environment evaluation for study and conservation of work of art. Pp:1021-1023.

Gomá, F. (1979). "El cemento portland y otros aglomerantes". Editores Técnicos Asociados S.A. Barcelona, capítulos 3 y 4.

González López, J.M. (2000). "Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales". Discurso de Ingreso en la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza. Pp:9-22.

Gorchakov, G. I. (1984). "Materiales de construcción". Ed. Mir. Moscú, capítulos 21 y 22.

Grassi, G. and Stafferi, L. (1987). "Analisi di antiche malte: caratterizzazione dei materiali originali e dei loro prodotti di degrado". Le Malte nell´Evolluzione del Processo Costruttivo: Passato, Presente, Futuro. (Torino), pp:113-117.

Grissom, C. A.; Charola, A. E.; Boulton, A. and Mecklenburg, M. F. (1999). "Evaluation over time of an ethyl silicaato consolidant applied to ancient lime plaster". Studies in Conservation 44, pp: 113-120.

Grooves, G.W. (1994). "TEM Studies of carbonation and ASR". Cement manufacture and use. Proc. of the engineering Foundation Conference. Pp: 211-216.

Grudemo, A. (1962). " The microstructure of hardened cement paste". Proc. Fourth Int. Symp. Chem. Cement. Vol.II. NBS Monograph 43. Washington, D.C.

Gülec, A. (1989). "Characterization of mortars and plasters of some historic monuments". NATO-CCMS Pilot study conservation of Historic Brick Structure, Procc. of the 3rd Expert Meeting, Hamburg, pp.121-126.

Gülec, A. and Tulun, T. (1997). "Physico-chemical and petrographical studies of olf mortars and plasters of Anatolia". Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 2, pp: 227-234.

Gutierrez Solana, F.; Jauregui, M. Bohigas, R.; Sarabia, P. (1989). "Análisis de morteros medievales de dos castillos de Cantabria, España". Materiales de construcción. 39(213), pp: 37-45.

Gutierrez, R.; Del Vasto, S. y Talero, R. (2000). "Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones". Materiales de Construcción. Vol.50, No. 260, pp:5-13.

Guyader, J. and Denis, A. (1986). "Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schiste ardoisiers". Bull Engineering Geology, 33, 49-55.

H

Hadley, D.W. (1961). "Alcaly reactivity of carbonate rocks-Expansion and dedolomitization". Highway Research Board, Vol. 40, pp:463-474.

Harnik, A. B.; Meier, U. and Rösly A. (1978). "Combined influence of freezing and deicing salt on concrete. Physical aspects". Durability of building materials and components. Proc. Of the first International conference. Pp: 475-484.

Hatakeyama, T. y Quinn, F.X. (1994). "Thermal Analysis, fundamentals and applications to polymer science". Jonh Wiley and Sons, LTD. 158 pp.

Hedin, R. (1962). "Processes of difusion, solution and crystallization in system $Ca(OH)_2$-H_2O". Swed. Cem. Concr. Res. Inst. Bull. 33, pp: 1-92.

Henning, K.H. and Störr, M. (1986). "Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clayminerals". Series in Geological Sciences N° 25, 350 p.

Henriques, F.M.A. (1996). "Testing methods for the evaluation of new mortars for old building". Science and Technology for cultural Heritage. 5(1), pp. 57-61.

Henriques, F. M. A. and Charola, E. (1996). " Comparative study of standard test procedures for mortars". 8th International Congress on deterioration and conservation of stone. Vol. 3, pp:1521-1528.

Hoffman, P; Vetter, G. (1990). "Analytical examination of mortars from mediaval derelict village Holzheim". Fresen, J. Anal. Chem, 338, pp: 133-137.

Hurlbut, C. and Klein, C. (1988) "Manual de Mineralogía de Dana" 3^{era} Edición. Reverté, 564 pp.

Hughes, J.J.; Bartos, P.M.; Cuthbert, S.J.; Stewart, R.N. and Valek, J. (1998). "Microestructure inHistoric Scottish Lime Mortars". Stone wathering and Atmospheric pollution Network´97: Aspect of stone weathering, decay and Conservation, pp: 125-137.

I

Iglesias Martinez, M.C. (1996a). "Análisis de la variación de la composición de los morteros utilizados en los muros de fábrica tradicionales: la compatibilidad de los morteros tradicionales de cal y la incompatibilidad de los morteros de cemento en el funcionamiento constructivo y estructural de los muros de fábrica tradicionales". Actas del Primer Congreso Nacional de Historia de la Construcción. Madrid. 19 al 21 de septiembre de 1996. pp.271-276

Iglesias Martinez, M.C. (1996b). "Análisis del doble papel de los morteros tradicionales de cal utilizados en los muros de fábrica tradicionales: su función decorativa y su función protectiva". Actas del Primer Congreso Nacional de Historia de la Construcción. Madrid. 19 al 21de septiembre de 1996.pp.277-282.

J

Jefferson, I. and Foss Roger, C.D. (1998). "Liquid limit and the temperature sensitivity of clays". Engineering Geology 49:95-109.

K

Kagi, D. A. Y Ren, K.B. (1995). "Reduction of water absorption in silicate treated concrete by post-treatment with cationic surfactants". Construction and Building Materials, vol.30, No. 2, pp. 237-243.

Kaschiev, D. y Van Rosmalen, G. M. (1995). "Effect of pressure in bulk solutions and solutions in pores droplets". Journal of Colloided Interface Science. 169, pp: 214-219.

Kent, R. and Rias, R. (1995). Role of the lime cycle in historic buildings. Building Engineer, vol 70, No 8, pp:58-62.

Kingery, W. (1960). "Introduction to Ceramics". Wiley Series on th Science and Technology of Materials. pp: 278-280.

Kingery, W. D; Vandiver, P.b. and Prickett, M. (1988). "The beginnings of Pyrotechnology, Part II: Productions and Use of Lime and Gypsum Plaster in the Pre-Pottery Neolitic Near East". Journal of Field Archaeology/Vol. 15, pp:219-244.

Klemm, A. y Klemm, P. (1997). "The effects of the alternate freezing and thawing cycles on th pore structure of cementitious composites modified by MHEC an PVA". Building and Environment. vol. 32, Nº6, pp:509-512.

Kontorovich, S. I.;Malikova, Zh. G. and Shchukin, E.D.(1970). "Internal stresses in hydratation hardening structures of mineral binder". Colloid Journal of th USSR (Translated from Kolloidnyi Zhurnal). Vol.32, Nº 2, pp, 224-228.

Korneev, V. I. and Tsvang,A.S. (1986). "Study of carbonation of lime-quartz mixtures". Zhurnal Prikladnoi Khimii. Vol. 59, No 1, pp,150-153.

Krug, H.J.; Brandtstadter, H. and ddterand Jacob, K.M. (1996). "Morphological instabilities in patter formation by precipitation and crystallization processes". (Internet: http://wwitp.physik.tu-berlin.de /krug/geol_en.htlm.).

Krug, H.J. y Brandtstädter, H. (1999). "Morphological characteristics of Liesegang rings and their simulation". Journal Phys. Chem. A 103, pp: 7811-7820.

Kumar, N. and Jain, S. (2000). "Liesegang rings in cytologic samples accompanied by calcium oxalates-like crysals: A report of three cases". (Internet: http://acta.cytol/Abs/Acta/ACTA868.htm)

Kuo, C.; López Cabarcos, E.; Scala, A. and Bansil, R. (1997). "Kinetics of spatially confined precipitation and periodic pattern formation". Physica A 239:390-403.

L

La Biblia. Deuteronomio 27,2.

La Iglesia, A.; González, V.; López-Acevedo, V. and Viedma, C.(1997). "Salt crystallization in porous construction materials I. Estimation of crystallization pressure. Journal of Crystal Growth 177: 111-118.

Leaist, D.G. (1987). "Subsurfase dissolution and precipitation during leaching of porous ionic solids".Journal of colloid and interfase Science. Vol.118, No.1 pp.262-269.

Lechtman, H. N. and Hobbs L. W. (1987). "Roman Concrete and the Roman Architectural Revolution". The American Ceramics Society, Vol. III, pp81-128.

Létolle, R.; Géogout, P.; Rafai, N. and Revertegat, E.(1992). Stable isotopes of carbon and oxygen for the study of carbonation/decarbonation processes in concretes. Cement and Concrete Research. Vol. 22, pp.235-240.

Levin, M.E. Clarke, W.F. and Wells, L.S. (1956). "Plasticity and water petentivety of hydrated limes for structural porposes".

Builiding Materials and Structures Report 146. 10 pp.

Lewin, S.Z. (1981). "X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis of conventional mortars". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 101-131

Lezzerini, M. (1996). "Studio, chimico, mineralogico, petrografico, fisico e meccancio delle malte antiche finalizzato alla loro conservazione e al loro restauro". Tesis Doctoral Uv. Pisa. 221 pp.

Lezzerini, M. (1997). "Assessment of chemical, mineralogical-petrographical, physical oand mechanical properties of old mortars: a contribution to a correct management of conservation and retoration interventions". Plinius, n. 17, pp:146-149.

Liebig, E. and Althaus, E. (1997). "Kaolinit und montmorillonit als puzzolanische komponenten in kalkmörteln". ZKG INTERNATIONAL-nR5/1997 (50.Jahragang). Pp.282-290.

Livingston, R. A. (1986). "Architectural conservation and applied mineralogy". Canadian Mineralogist. vol 24, pp. 307-332.

López-Acevedo, V.; Viedma, C.; González, V and La Iglesia, A. (1997). "Salt crystallization in porous construction materials II. Mass transport and crystallization processes. Journal of Crystal Growth 182: 103-110.

Luxan, M.P.; Sotolongo, R. y Dorrego, F. (1996). "Estudios preliminares de muestras de morteros de cal hidrofugados para restauración y rehabilitación de edificios antiguos". III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación. Granada, España. 20-25 Mayo, pp. 320-324.

Luxan, M.P. and Dorrego, F. (1996). "Ancient XVI century mortars from the Dominican Republic: its characteristics. Microstructure and additives". Cement and Concrete Research, Vol. 26, pp:841-849.

Lynch, G. (1998). "Lime mortars for brickwork: traditional practice and modern misconceptions-Part one". Journal of Architectural Conservation No.1, pp: 7-20.

Lyon ,E.V. (1968). "The literature of cement, lime, plaster and gypsum. Literature of Chemical Technology". Advances in chemistry series 78. Pp.122-141.

M

Ma, J. (1995). "The Leshan Grand Buddha: Investigation of traditional and alternative materials for repairs". International coloquium. Methods of evaluating products for the conservation of porous buildings materials in monuments. Roma. Pp: 29-39.

Macleod, G.; Hall, A.J. and Fallick A. E. (1990). "An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge". Mineralogical Magazine, vol. 54, pp. 637- 644.

Magaloni, D.; Pancella, R.; Fruh, Y.; Cañetas, J. and Castaño, V. (1995). "Studies on the Mayan Mortars technique". Material Research Society. Symp. Proc. vol 235, pp:483-489.

Maiza, P.J.; Marfil, S.C. y Milanesi, C.A. (1998). "Desarrollo de minerales de neoformación en un pavimento deteriorado por la reacción álcali-sílice". Boletin de la Sociedad Española de Mineralogía. 211-A, pp. 136.137.

Malinowski, R. (1981) "Ancient mortars and concretes, durability aspects". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.341- 350.

Malinowski, R. and Garfinkel, Y. (1991). "Prehistory of Concrete: Concrete Slabs Uncovered at Neolithic Archaeological Site in Southern Galilee," Concrete International, pp. 62-68.

Marchese, B. (1980). "Non-crystaline $Ca(OH)_2$ in ancient non-hydraulic lime mortars". Cements and concrete research. Vol. 10, pp. 861-864.

Marchese, B. (1988). A discussion of the paper "The chemical composition of lime plaster". Cement a concrete research. Vol. 18, pp. 151-155.

Martín Pérez, A. (1990) "Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés Histórico Artístico". Fundación Ramón Areces. 609pp.

Martin Ramos, J. D. (1990). Programa de control y análisis del difractómetro de rayos X. Dep. Leg. M- 11719.

Martinet, G.; Deloye, F; Golvin, J. (1992). "Caracterisation des mortiers pharaoniques du temple d´Amon à Darnak". Bull. Liaison Labo. P. et. Ch. 181, pp:39-45.

Martínez-Ramírez, S.; Puertas Maroto, F. y Blanco Varela, Mª. Tª. (1995). "Morteros de reparación basados en cal. Ensayos de envejecimiento acelerado". Materiales de construcción, nº 238, pp. 35-45.

Martínez-Ramírez, S.; Puertas Maroto, F.; Blanco Varela, Mª. Tª. (1995). "Carbonatation process and properties of a new lime mortars vith added sepiolite". Cement and Concrete Research. Vol. 25, Nº 1, pp:39-50.

Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; Blanco-varela, M.T. and Thompson, G.E. (1997). "Study on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers". Cement and Concrete Research, Vol 27, No 5, pp.777-784.

Martys, N.S. and Ferraris, C. F. (1997). "Capillary Transport in mortars and concrete". Cement and Concrete Research, Vol 27, No.5, pp. 747-760.

Mateo Sanz, B.(1977). Análisis térmico diferencial y termogravimétrico. Aplicación al estudio de los materiales de construcción. Ingeniería Civil/77, pp. 67-74.

McCllean, G. H. and Eades, J. L. (1970). "The textural evolution of limestone calcines". The Reaction Parameters of Lime, ASTM, STP 472, American Society for Testing and Materials, pp: 209-227.

McCllean, G.H.; Hunter, S.R. and Scheib, R. M. (1970). "X-ray and Electron Microscope studies of calcined and sulfated limestones". The Reaction Parameters of Lime, ASTM STP 472, American Society for Testing and Materials. Pp: 32-65.

Medin, J.; Full, F.; Prieto, A.C. y Valle, A Del. (1995). "Descomposición térmica de caolinitas: estudio por ATD, DRX, IR Y RAMAN de los productos obtenidos". Boletin de la Sociedad Española de Mineralogía 18-2, pp.74.

Mellinger, R.M (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals. An evaluation. SRC. Report, Saskatchevan Research Council, G-79, 6, 1-46.

Menendez Mendez, E. (1995). Reacción alcali-árido, constatación de la existencia de esta reacción expansiva en un hormigón español. Sociedad Española de Microscopía Electrónica. Reunión Bienal. Oviedo, 5-8 Abril, pp. 292-293.

Meucci, C.; Rossi Doria, P. (1981). "Analyse el caracterisation de quelque type d´ancient mortiers orientals". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.351-358.

Miller, T. C. (1961). "A study of the reaction between calcium oxide and water". Azbe Award Nº 1. National Lime Association, Washington, D.C.

Montana, G. (1995). Mineralogical- petrographic characterization fo plasters by BSE Images and their digital proceding. Science and technology for cultural Heritage, 4(2), pp.23-31.

Mora, L. (1981). Les materuaux des enduits traditionnels. Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 375-384.

Moorehead, D.R.(1986). "Cementation by the carbonatation of hydrated lime". Cement and Concrete Research. Vol.16, pp:700-708.

Moropoulou, A.; Bakolas, A. and Bisbikou, K. (1995). "Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques". Thermochimica Acta 269/270779-795.

Moropoulou, A.; Tsiourva, Th.; Bisbikou, K.; Biscontin, G.; Bakolas, A. and Zedri, E. (1996). "Hot lime technology imparting high strength to historic mortars". Construction and Building Materials, vol. 10, No. 2, pp. 151-159.

Moropolou, A. Cakmak, A. and Biscontin, G. (1997a). "Crusched brick/lime mortars of Justinian´s Hagia Sophia". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.462.

Moropolou, A.; Binscontin, G.; Bakolas, A. and Bisbikou. (1997b). "Technology and behavior of rubble masonry mortars". Cons-

truction and Building Materials. Vol 11, No 2, pp.119-129.

Müller, A,; Fuhr, C. y Knöfel, D. (1995). "Frost resistance of cement mortars whit different lime contents". Cement and Concrete Research, vol. 25, No 4, pp:809-818.

Mullins, R. C. and Hatfield, J. D. (1970). "Effects of calcination conditions on the properties of lime". The Reaction Parameters of Lime, ASTM STP 472, American Society for Testing and Materials. Pp: 117-129.

Munsell Color. (1977).Munsell oil Color Charts. Baltimore, Maryland.

Murray, J. A. (1956). Report to National Lime Association on Summary of fundamental research on lime and application of results to commercial problems. 19pp.

N

NBE FL-90. Capítulo III, Morteros. (Internet: http://bdd.unizar.es/pag4/NBEFL90/capitu03.htm).

Nemati, K. N. (1997). "Fracture Analysis of Concrete Using Scanning Electron Microscopy". Scanning. Vol 19, 426-430.

Neubauer, C. M. and Jennings, H.M. (1996). " The role of the Environmental Scanings Electron Microscope in the investigation of Cement-based materials". Scanning. Vol. 18, pp: 515-521.

Newton, R.G. and Sharp, J. H. (1987). "The chemical composition of lime plaster". Cement a concrete research. Vol. 17, pp. 77-80.

Newton, R.G. and Sharp, J. H. (1988). A Replay to the discussion by Marchese of the paper "The chemical composition of lime plaster". Cement a ConcreteRresearch. Vol. 18, pp. 156-158.

Nicholson, J. (1987). "Practical guidance on the making and use of lime mortar". (Internet: http://www.northwales.org.uk/jn/spec.htm).

Nicolis, G. y Prigogine, I. (1997). "Self-organization in nonequilibrium system. New York: John Wiley and Sons.

Novo Fernández, R.; Díez- Cascón J. y Gómez, G. (1988). "Aspectos morfológicos de conglomerantes con cenizas volantes". Congreso Geológico de España. Vol.2, pp: 283-287.

O

Oates, T. (1991). "Lime and Limestone". Vol A15, pp:317-345.

O´Hare, G. (1999). "Lime mortars and renders: the relative merits of adding cement". (Internert: http://www.building-conservation.com/lime/cement.html)

Ordaz, J. y Esbert, R. (1985). "Porosity and capillarity in some sandstone and dolomite monumental stone". 5th Int. Congress Deterioran Conservation Stone, Lausanne, pp:93-102.

Ordaz, J. y Esbert, R. M. (1988). "Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción". Materiales de construcción, vol. 38, nº 209, pp. 39-45.

Ordoñez Delgado, S.(1996). "La cristalización en el sistema poroso como mecanismo de degradación de las rocas". Cursos de verano de El Escorial Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico. Ed. Complutense. pp:333-342.

Orus Asso, F. (1981). "Materiales de construcción". Editorial Dossat S.A. Madrid, 698 pp.

Oswald, W. (1897). "A-linien von R.E. Liesegang". Phys. Chem. 23, 365 pp.

P

Paama, L.; Pitkänen, I.; Rönkkömäki, H. and Perämäki, P. (1998). " Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars". Thermochimica Acta 320:127-133.

Paige-Green, P. (1984). "A laboratory investigation into the influence of carbonation on the strength of lime-stabilized materials". Proceedings of the Eighth Regional Conference for Africa on Soil Mechanics and Fondation Engineering/Harare/1984. Pp.403-406.

Palomo, A.; Puertas, F. y Blanco, Mª.T. (1996). "Mortars for restauration. Decay due

to salt crystalization". 8 th International Congress on deterioration and conservation of stone. Vol 3, Berlin, Germany 30.9-10.4 1996, pp. 1547-1555.

Papadakis, G.V. ; Vayenas, C.G. and Fardis, M.N. (1991). Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation. ACI Materials Journal pp. 363-373. July-August 1991.

Papayianni, I. and Karaveziroglou, M. (1993). "Aggregate gradation of anciet mortars. Relationship to strength and porosity". Proc. Of the International RILEM/UNESCO Congress. Conservation of stone and other materials. Vol.2, pp:493-499.

Papayiani, I.; Theocharidou, K. (1993). "Eflorescence tendency of mortars used in interventions on old masonry". Conservation of stone and other materials.. vol 2. Paris. pp621-628.

Pavía Santamaría, S. (1994). Materiales de construcción antiguos de Logroño y La Rioja Alta: Petrografía, propiedades físicas, geológicas y alteración. Ciencias de la Tierra/17. Gobierno de La Rioja, Instituto de estudios riojanos. Logroño. 247 pp.

Penkala, B. and Zasum, H. (1988). " Lime mortars in ancient Roman buildings of Alexandria". Proc. Vith International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun. Pp:375-380

Peroni, S. ;Tersigni, C.; Torraca, G.; Cerea, S.; Forti, M.; Guidobaldi, F.; Rossi- Doria, P.; De Rege, A.; Picchi, D.; Pietrafitta, F.J. and Benedetti, G..(1981). "Lime-based mortars for the repair of ancient masonry and posssible substitutes".Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 63-99.

Perry, S.H. and Duffy A.P. (1997). "The short-term effects of mortar joints on salt movement in stone". Atmospheric Environment Vol 13, pp.1297-1305, 1997.

Peters, T. and Iberg, R. (1978). "Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays". Ceramic Bulletin, vol. 57, nº5, pp. 503-509.

Phillips, V.A.; Kolbe, J.L. y Opperhauser, H. (1977). The growth of $Mg(OH)_2$ crystals from $MgCl_2$ and $Ca(OH)_2$ in a Brine Environment. Journal of Crystal Growth 41 (1977) 235-244.

Philippi, P.C.; Yunes, P.R.; Fernandes, C. P. and Magnani, F.S. (1994). "The microstructure of Porous Building Materials: Study of a Cement and Lime Mortars". Transport in Porous Media. 14: 219-245.

Piana, M. and Armani, E. (1981). "A research programme on the plaster of historical buildings in Venice". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.385-400.

Prager, S. (1956). "Periodic preccipitation". Journal Chem. Phys. 25, pp:279-283.

Punuru, A. R.; Chowdhury, A. N.; Kulshreshtha, N. P.; Gauri, K.L. (1990). Control of Porosity and Durability of Limestones at the Great Sphinx, Egypt. Environ. geol. water Sci., vol. 15, nº3, 225-232.

R

Ramachandran, V.S.; Sereda, P.J. and Feldman, R.F. (1964). "Delayed Hidration in White-coat Plaster". Materials. Vol 4, nº 11. Pp:663-666.

Ramachandran, V.S. and Sereda, P.J. (1974). "Failure of white coat plasters. Cause and remedy". Building Research Note, Nº 95, pp:1-3.

Ramachandran, V.S. and Polormark, G. M. (1982). Extraction of $Ca(OH)_2$ from Portland Cement and $3CaO.SiO_2$ Pastes. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1982,32, 946-952.

Ray, W.K. and Mathers, F.C. (1928). "The colloidal behavior of lime". Industrial and engineering chemistry, vol. 20, Nº 5, pp:475-477.

Reller, A.; Wilde, P.M.; Wiedemann, H.; Hauptamann, H.; Bonani, G. (1992). "Comparative studies of ancient mortars from Giza, Egypt and Nevali Çori, Turkey". Material Research Society, Symp. Proc, 267, pp: 1007-1011.

Renison, G.C. (2000). "Consideraciones y criterios que determinan el tipo de mezclas a utilizar en trabajos de albañilería". (Internet: http://www.Construir.com/C/Consulta/Renison/document/mezcla.htm).

Renton, K.H. and Lee, H.N. (1989). "Lime mortars and plasters in building". Building Technology and Management. Vol. 27, pp:16-20.

Ridge, M.J. and King, G. A. (1976). "A problem with hidrated lime". J. appl. Chem, Biotechnol. 1976,26,742-746.

RILEM,(1980) "Recommended test to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods", RILEM Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments, 175-253 .

RILEM (1982) "Méthodes d´essai des mortiers et enduits" Recommandations de la RILEM MR 1-21, 1-24.

Ritchie, T. (1970). "Influence of lime in mortars on the expansion of brick masonry". The raction parameters of lime, ASTM STP 472, American Society for Tenting and Materials, pp:67-81.

Ritchie, I.; Giles, D. and Xu, A. (1990). "Kinetic and mechanism of lime slaking". 18 TH Australasian Chemical Engineering Conference. CHEMECA ´90. Pp:415-422.

Rodríguez Gallego, M.; Martín Pozas, M.; Martin Vivaldi, J.L.(1969). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Influencia de las sustituciones isomórficas y cristalinidad. Ann. R. Soc. Esp. Fis. Quim, 65, 25-29.

Rodríguez Navarro, C; Cardell, C; García Ruiz, J.M. and Rodriguez Gordillo, J. (1993). "Experimental study of salting out processes on biocalcarenite". III Reunion Nacional de Crecimiento Cristalino. 23.

Rodriguez Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcareos de las Catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral, Uv. de Granada.412 pp.

Rodríguez Navarro, C. and Sebastián Pardo, E. (1996). "Role of particulate matter fron vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfatation". The Science of the Total Environment 187, pp: 79-91.

Rodríguez Navarro, C.; Hansen, E.and Ginel, W.S. (1998). "Calcium hidroxide crystal evolution upon aging of lime putty". Journal American Ceramic Society, vol. 81, pp.3032-3034.

Rodríguez Navarro, C. y Doehne, E. (1999). "Salt weathering: influence of evaporation rates, supersaturation and crystallization pattern". Earth Surface Proccess Landforms, 24, pp: 191-209.

Rodríguez Navarro, C.; Cazalla, O.; Elert, K. y Sebastián Pardo, E. (2001). "Liesegang pattern in carbonating traditional lime mortars". Procceeding Royal Society. En prensa.

Rösli, A. and Harnik, A. B. (1980). "Improving the durability of concrete to freezing and deicing salts". Durabillity of buildings materials and components. Procc. of the first International conference. Pp:465-473.

Rossi-Manaresi, R and Tucci, A. (1983). "Ultrasonic test for the evaluation of the effectiveness of sandstone consolidation". 1st International Conference on non-destructive testing in conservation of works of art, Roma. pp:III/11.1-III/11.17.

Rossi-Manaresi, R and Tucci, A. (1984). "The treatment of calcite-cemented sandstone with acrylic-siliconate mixture in limewater". Adhesives and consolidants. Prepring of the Contribution to the Paaris Congress.pp:163-166.

Rossi-Manaresi, R. y Tucci, A. (1989). "Pore structure and salt crystallization: salt decay of Agrigento biocalcarenite and case bardening in sandstone. Porc. 1st Int. Symposium Bari. The conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. pp: 97-100.

Rossi-Manaressi, R. y Tucci, A. (1991). "Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in varius types of stone". Study in Conservation. 36, pp:44-52.

Rota Rossi-Doria, P. (1986). "Mortars for restauration: basic requerements and quality control". Materiaux et construction. vol 19, n°114, pp 445-448.

Rota Rossi-Doria, P. (1991). Report on the RILEM workshop "ancient mortars for restoration". Matearials and structures, 23, pp. 235-238.

S

SabbionI, C. y Zappia, G. (1992). "Characterizacion of particles emitted by domestic heating units fueled by distilled oil".

Atmospheric Enviromental, vol. 26 A, pp: 3297-3304.

Sabbioni, C.; Zappia, G.; Gobbi, G. y Pauri, M.G. (1993). "Deterioration of ancient and modern buildings materials due to environmental factors". Structural and maintenance of Historical Buildings III. Section 3: Deterioration, protection and evaluation of materials. Pp:235-242.

Sánchez-Navas, A.; Cardell, C. y García Ruiz, J. M. (1992). "Conservational study of ornamental tiles of the "Hospital de San Juan de Dios" cloister (Granada, Spain)". Proc. of the 7th International Congress on deterioration and conservation of stone. Lisboa (Portugal)pp: 1527-1535)

Sauma, Z. (1971). "Carbonization of porous concrete and its main binding components". Cement and Concrete Research. Vol.1, N° 6, pp.645-662.

Sbordoni-Mora, L. (1981). "Les materiaudx des enduits traditionnels". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.375-383.

Schäffer, R. (1932). "The weathering of natural building stones". DSIR, Building Research Special Rport, No. 18, 34pp.

Schäfer, J. and Hilsdorf, H.K. (1993). "Ancient and new lime mortars. The correlation between their composition, structure and properties". Proc. of the International RILEM/UNESCO Congress. Conservation of Stone and Other Materials. Vol. 2, pp. 605-612.

Scherer, G. W. (1990). "Theory of drying". J. Am. Ceramic. Soc. 73, 1, pp:3-14.

Scherer, G. (1999). "Crystallization in pores". Cement and Concrete Research, 29, pp: 1347-1358.

Schiavon, N. (1991). "Gypsum crust formation and "stratigraphy" in veatrered building limestones: a SEM study of stone decay in the U.K. Science Thecnology European Cultural Heritage, pp:447-441.

Sebastián E., Rodríguez-Navarro C., Velilla N., Rodríguez J., Zezza U., Salmeron P. (1992). "Petrographic study, evaluation of the state of decay and proposals for preservation of stony materials from Jaén Cathedral (Spain)". VIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, pp: 29-38.

Sennett, P.(1989). "Changes in the phisical properties of kaolin on exposure to elevated temperature". Proc. of the 9th International Clay conference. Strasbourg. Sciences Géologiques Vol V, pp71-79.

Sersale, R. (1991). " Lime: the first in time among the justly named binding materials". Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Naples. Vol 40, pp: 257-275.

Shahabpour, J. (1998). "Liesegang block from sandstone beds of the Hojedk Formation, Kerman, Iran". Geomorphology 22: 93-106.

Sharma, R. K.; Gupta, H. O. and Kanotra, Y. K. (1995). " Evaluation of physical charcteristics of "Mercula admixed clay for sealing of cracks in mud plaster of Nonasteries. Ladakh region". International coloquium: Methods of evaluating products for the conservation of porous building material in monuments. Pp:41-48.

Sickels, L.B. (1981). "Organics vs. Synthetics: their use as additives in mortars". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp. 25-52.

Singer, F.; Singer, S.S. (1976). "Cerámica industrial" Enciclopedia de la Química Industrial. Tomo 9, vol.1, 703pp.

Singh, M.(1991). "Studies on lime platers of Golconda Fort". Proc. of the 1st International Coloquium on Role of Chemistry in Archaeology. Hyedrabad, India. pp:81-86.

Skoulikidis, TH.; Charalambous, D. y Tsakona, K. (1996). "Amelioration of properties of hidrated lime for the consolidation of the surface or/and the mass of building materials of monuments or new buildins or statues and ornaments". Procedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Berlin. Pp. 1599-1605.

Soria, F. (1961). "Estudio de materiales; conglomerantes hidráulicos".Inst. Tec. De la construcción y del cemento. CSIC, Madrid, 186pp.

Soriano Carrillo, J. (1970). "Caracterización de los áridos en la calidad del hormigón". Ingeniería Civil/70, pp. 83-94.

Soriano Carrillo, J.; Riesgo Pérez, L. Y Peña Quevedo, C. de la.(1984) "Influencia de la naturaleza de los áridos en el comportamiento del hormigón". I Congreso Español de Geología. Tomo II, pp.959-969.

Soriano Carrillo, J. (1991). "Materias primas para conglomerantes hidráulicos". IV Congreso de Geoquímica de España. Soria, Sección 6.3, pp:479-492.

Soriano, J. (1996). "La durabilidad de morteros y hormigones". Cursos de verano de El Escorial. Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico. Ed. Complutense. pp:419- 429.

Speweik, J. (1998). "Historic lime putty mortar returns to the trowel".
(Internet: http://www.bdf2001.com/articles/Lime-mortar.html).

Stewart, J. and Moore, J. (1981). "Chemical techniques of historic mortar analysis". Mortars, Cements and grouts used in conservation fo Historie Buildings, Procedings of the Symposium, ICCROM, Rome, pp.297-309.

Stewart, J.; Glover, R.; Holmes, S.; Proudfoot, T. and Seeley, N. (1988). "Traditional lime-mortar formulations at the national trust". Journal of Field Archaeology. Vol. 15, N° 2, pp:1-38.

St John, D.A.; Poole, A.B. and Sims, I. (1998). "Concrete petrography". A handbook of investigative techniques. 474pp.

Sultan, R. and Halabieh, R. (2000). "Effect of an electric field on propating $Co(OH)_2$ Liesegang patterns". Chemical Physics Letters 332:331-338.

Sumanov, L.; Staniseva, T.; Danilovski, D. and Sendova, V. (1995). "Lime mortars and lime based mixtures for conservation, restoration, repair and strengthening of Bizantine Churches. (9TH-14TH century) in republic of Macedonia". International coloquium. Methods of evaluating products for the conservation of poroues buildings materials in monuments. Roma. Pp: 49-65.

Swallow, P. and Carrington, D. (1995). "Lime and lime mortars-Part one". Journal of Architectural Conservation No 3 November. pp.7-25.

Swenson, E.G. and Sereda, P.J. (1967). "Some ageing characteristics of lime". J.appl. Chem., Vol. 17, pp:198-202.

Swenson, E.G. and Sereda, P.J. (1968). "Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement". J.appl. Chem., Vol. 18, pp:111-117.

T

Tabernero, L.; Miranzo, P.; Osendi, M.I. y Moya, J.S. (1989)."Comportamiento a la oxidación de compuestos alúmina/SiC y mullita/SiC". Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vitreo, España 89. Pp.205-208

Tadros, M.E.; Skalny, J. and Kalyoncu, R. S. (1976). Kinectic of calcium hidroxide crystal growth form solution. Journal of colloid and interface Science. Vol. 55, N° 1, pp: 20-24.

Teutonico, J.M.; McCaig,I.; Burns, C. and Ashurst, J. (1994) "The Journal of Preservation Technology, APT Bulletin. Vol XXV, N°3-4,pp:32-49.

Thil, R.E.; Willard, T.J. and Bur, T. R. (1969). Correlation of longitudinal velocity variation with rock fabric. Journal of geophysical research. vol 74, n° 20, pp 489-4-90.

Torfs, K. And Van Grieken, R. (1997). "Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast". Atmospheric Environment. Vol.31, N° 15, pp:2179-2192.

Torres Balbás, L. (1940). "La Alhambra de Granada antes del siglo XVIII". Crónica Arqueológica de la España Musulmana, XI, en Al-Andalus, V, pp: 155-174.

Tracy, S.L.; François, C.J.P. and Jennings, H. M. (1998a). The growth of calcite spherulites from solution. I.Experimental design techniques. Journal of Cristal Growth 193(3):374-381.

Tracy, S. L.; Williams, D.A. and Jennings H. M. (1998b). The growth of calcite spherulites from solution. II Kinetic of formation. Journal of Cristal Growth 193(3):382-388.

U

Ullah Kan Afridi, M.; Ohama, Y.; Demura, K. and Zafar Iqbal, M. (1993). "A note on the formation of $Ca(OH)_2$ crystals in polymer-modified mortars". Cement and Concrete Research. Vol.23 pp.484-485.

V

Valdeón L. Esbert, R.M. and Grossi, M. (1992). "Hydric properties of some Spanish Building stones: a Petrophysical interpretation". Material Research Society. Vol.267, pp:911-916.

Valverde Espinosa, I.; López Martín, D.; Sebastian Pardo, E. Y Soriano Carrillo, J. (1993). "Caracterización resistente de áridos carbonatados en Granada según criterios de la Instrucción EH-91". Ingeniería Civil/93, pp.53-57.

Valverde Espinosa, I. (1996). "Caracterización de áridos para hormigones en la Depresión de Granada". Tesis Univ. Granada, 607 pp.

Van Balen, K. y Van Gemert, D. (1994). "Modelling lime carbonatation". Materials and structures, 27, pp:393-398.

Villegas Sánchez, R.(1989). " Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en Catedrales andaluzas". Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 577 pp.

Vitruvio Polion, M. (1787). "Los diez libros de Arquitectura", traducido y comentado por D. José Ortiz y Sanz, presbítero. Madrid, Imprenta Real, año 1787.

Vos, B. H. (1976). "Waterabsorpion and dryng of materials". Proceedings of the International Symposium: The Conservation of stone. Bologna, pp:679-694.

Vos, B.H. (1978). "Higric methods for the determination of the behavior of stone". Unesco-Rilem International Symposium, Paris, 3-8, 19pp.

W

Walker Jr.,D.D. (1982). "The microscope and lime". Jrnl Proceedings of the Fourth International Conference on Cement Microscopy. Pp:21-48.

Wang, J. and Tomita, A. (1997). "Hydrotermal reaction of kaolinite with calcium hidroxide and dissolution of reaction products in hydrochloric acid". Ind. Eng. Chem. Res. No36, pp, 5258-5264.

Watkins, K. W. (1983). "Lime". Journal of Chemical Education. Vol 60, No 1, pp:60-63.

Watt, D. Y Colston, B. (2000). "Investigation the effects of humidiy and salt crystallisation on mediaval masonry". Building an Environment 35, pp?737-749.

Webb, T.L. (1952). "Chemical aspects of unsoundness and plasticity in building limes". The south African Industrial Chemist. Vol.6,pp:290-294.

Wei, S. H.; Mahuli, S.K. Agnihotri, R. and Fan, L.S. (1997). "High surface area calcium carbonate: pore structural properties and sulfation characteristics". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36.pp:2141-2148.

Whitman , W.G. and Davis, G. H. B. (1926). "The hidration of lime". Industrial and engineering chemistry. Vol. 18, Nº 2, pp:118-120.

Wild,S.; Arabi, M. and Rowlands, G.O. (1987). "Relation between pore size distribution, permeability, and cementitious gel formation in cured clay-lime systems". Material Science and Technology. Vol. 3, pp. 1005-1011.

Wild, S.; Abdy, M.R. and Leng-ward.(1993). "Sulphate expansion of lime-stabilized kaolinite: II Reaction products and expansion". Clay Minerals 28, pp.569-583.

Wild, S.; Kinuthia, J.M.; Robinson, R.B. and Humphreys, I. (1996). "Effects of ground granulated blast furnace slag (GGBS) on the streneth and swelling propierties of lime-estabilized kaolinite in the presence of sulfates". Clay Minerals 31,pp.423-433.

Wild, S. y Khatib, J. (1997). "Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars". Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 1, pp: 137-146.

Wild, S.; Khatib, J.M. and O´Farrell, M. (1997). "Sulphate resistance of mortars, containing ground brick clay calcinet at different temperatures". Cement and Concrete Research. Vol.27, N°5, pp.697-709.

Winkel, E. M. y Singer, P. (1972). "Crystallization pressure of salts in stone and concrete". Geological Society of American Bulletin. 83, pp:3059-3514.

Winkler, E.M. (1966). "Important agents of weathering for building and monumental stone". Engineering Geology, 1(5), pp: 381-400.

Winkler, E.M. (1973). "Stone, propierties, durability in man´s enviroment". Springer-Verlag. New York, 230 pp.

Wu, Z-Q. and Young, F. (1984). "Formation of calcium hydroxide from aqueous suspensions of tricalcium silicate". Journal of the American Ceramic Society. Vol 67, No 1, pp: 48-51.

Wright Carr, D.C. (2000). "Los acabados de los morteros novohispanos y la petrofilia al final del siglo XX". (Internet: http://www.prodigyweb.net.mx/dcwright/acabados.htm).

X

Xu, B.A.; Giles, D.E. and Richie, I.M. (1997). Reactions of lime with aluminate-containing solutions. Hydrometallurgy, No 44,pp.:231-244.

Y

Yilmaz, V. T. y Glasser, F. P. (1991). Crystallization of calcium hydroxide in the presence of sulphonatd melamine formaldehyde superplasticezer.. Journal of materials science letters 10, pp:712-715.

Z

Zezza, U. ; Massara, P.; Massa, V. y Venchiaritti, G. (1985). "Effect of temperature on intergranular decohesion of th marbles". Proc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Of Stone, Laussane, pp:131-140.

Zezza, U. (1990). "Physical-mechanical propierties of quarry and building stone". Advanced workshop "analytical methodologies for the inventigation of damaged stone". Pavia (Italia), 20 pp.

Zezza U. and Sebastián Pardo E. (1992) El mármol de Macael (Almería) en los Monumentos Históricos de Granada (Spain). I Congreso internacional de Rehabilitación del Patrimonio y Edificación, 153-160

ANEXO

ANEXO

Se ha incluido en este Anexo los datos obtenidos de la prueba de ultrasonidos de los distintos tipos de morteros. Las tablas (para cada tipo de mortero) representa los valores de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas (Vp_1, Vp_2 y Vp_3 en m/s), de tres probetas de morteros de distintos amasados en sus tres direcciones del espacio y en los días de ensayo indicados. Cada valor de la tabla representa el valor medio de 20 medidas.

1. Mortero de cal calcítica en polvo y árido silíceo.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	789	890	1020	830	958	1120	894	1200	1147
28 días	1323	1666	1587	1259	1564	1429	1429	1709	1529
49 días	1566	1788	1632	1406	1658	1325	1537	1806	1529
63 días	1429	1676	1656	1599	1845	1825	1522	1802	1628
6 meses	1568	1762	1836	1722	1897	1839	1756	1978	1933
9 meses	1771	1868	1916	1859	1972	2062	1818	2007	2077
12 meses	1859	1859	2024	1784	1988	2139	1970	2065	2119
18 meses	1901	1991	2124	2004	2121	2227	1911	2165	2267
24 meses	2147	1996	2194	2064	2216	2336	2105	2351	2353
30 meses	2046	2305	2322	2153	2341	2402	2111	2315	2401
36 meses	2081	2280	2399	2208	2442	2454	2178	2495	2482

2. Mortero de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y árido silíceo (1:3).

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	919	973	817	816	828	858	792	774	748
28 días	1427	1474	1407	1493	1486	1395	1379	1528	1412
49 días	1545	1621	1521	1442	1548	1509	1524	1569	1626
63 días	1626	1619	1551	1627	1612	1641	1585	1621	1665
6 meses	1958	1968	1999	1877	1992	2031	1928	2001	2061
9 meses	1968	2126	2091	1939	2087	2064	2102	2118	2069
12 meses	2075	2186	2141	2226	2189	2075	2149	2201	2148
18 meses	2177	2444	2283	2411	2433	2229	2181	2203	2186
24 meses	2215	2332	2193	2259	2302	2191	2185	2223	2156
30 meses	2125	2404	2213	2389	2353	2240	2289	2325	2222
36 meses	2130	2421	2328	2342	2468	2470	2292	2454	2470

3. Mortero de cal calcítica en polvo, árido silíceo y metacaolin.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	943	974	983	984	1041	1047	938	970	958
28 días	1303	1331	1315	1287	1298	1351	1187	1212	1281
49 días	1306	1255	1382	1256	1268	1354	1214	1218	1331
63 días	1444	1301	1504	1333	1321	1489	1279	1285	1507
6 meses	1320	1357	1535	1351	1360	1569	1363	1325	1544
9 meses	1527	1561	1602	1567	1551	1702	1520	1576	1739
12 meses	1551	1608	1549	1705	1660	1847	1683	1768	1897
18 meses	1555	1554	1589	1606	1715	1950	1560	1708	1842
24 meses	1615	1698	1915	1678	1817	1877	1679	1800	1898
30 meses	1664	1746	1930	1698	1877	1913	1703	1865	1920
36 meses	1669	1788	1968	1732	1897	1915	1712	1853	1925

4. Mortero de cal calcítica en polvo y árido dolomítico.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	912	1053	937	943	1074	1043	1088	1178	1151
28 días	1443	1626	1529	1466	1687	1633	1609	1881	1846
49 días	1573	1659	1743	1443	1675	1525	1658	1866	1863
63 días	1642	1773	1809	1541	1789	1925	1705	1914	1953
6 meses	1953	2006	2146	1830	1906	2239	1798	2034	2163
9 meses	2117	2181	2412	1908	2111	2340	2077	2243	2462
12 meses	2136	2033	2311	1909	2049	2349	1938	2064	2220
18 meses	2389	2374	2603	2163	2318	2555	2226	2348	2613
24 meses	2383	2539	2665	2177	2473	2635	2345	2495	2638
30 meses	2374	2549	2698	2471	2515	2685	2446	2627	2814
36 meses	2401	2568	2700	2488	2519	2680	2497	2640	2800

5. Mortero de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y árido dolomítico.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1363	1291	1198	1265	1195	1226	1379	1279	1312
28 días	1404	1534	1293	1466	1531	1243	1324	1561	1296
49 días	1657	1692	1413	1564	1598	1270	1593	1728	1381
63 días	1647	1701	1346	1714	1647	1347	1559	1714	1519
6 meses	1996	2030	1897	1958	1933	1876	1977	2029	2071
9 meses	2205	2148	2349	2147	2124	2281	2105	2136	2332
12 meses	2293	2346	2406	2225	2248	2344	2222	2300	2352
18 meses	2534	2631	2544	2489	2558	2455	2467	2599	2491
24 meses	2639	2764	2632	2571	2618	2520	2580	2785	2566
30 meses	2810	2935	2788	2750	2716	2652	2875	2700	2617
36 meses	2890	2970	2817	2823	2799	2748	2952	2813	2721

6. Mortero de cal calcítica en polvo, árido dolomítico y metacaolin.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1237	1206	1332	1151	1189	1202	1094	1181	1241
28 días	1297	1280	1359	1212	1236	1306	1232	1267	1388
49 días	1352	1284	1529	1362	1289	1450	1298	1278	1455
63 días	1210	1298	1452	1212	1239	1433	1285	1285	1461
6 meses	1547	1592	1641	1395	1504	1677	1497	1446	1696
9 meses	1558	1632	1814	1518	1572	1766	1518	1506	1726
12 meses	1779	1942	1903	1704	1767	1941	1766	1693	1959
18 meses	1764	1715	1830	1739	1785	1991	1665	1679	1935
24 meses	1760	1766	1865	1740	1760	1873	1699	1687	1961
30 meses	1747	1841	1876	1770	1898	1937	1731	1799	1971
36 meses	1760	1849	1978	1813	1930	1970	1778	1935	1987

7. Mortero de cal calcítica en polvo y árido calcítico.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1287	1510	1527	1159	1253	1078	1434	1434	1410
28 días	1518	1747	1774	1431	1644	1483	1658	1658	1700
49 días	1636	1705	1572	1655	1746	1717	1729	1729	1839
63 días	1565	1699	1915	1536	1693	1795	1771	1771	1926
6 meses	1754	1924	2189	1706	1905	2202	1869	1869	2015
9 meses	1744	1923	1958	1739	1932	2160	1972	1972	2239
12 meses	1973	2093	2193	1862	2123	2394	2184	2184	2371
18 meses	2063	2297	2397	2113	2241	2533	2291	2291	2546
24 meses	2035	2242	2457	2168	2284	2341	2236	2236	2492
30 meses	2250	2369	2273	2480	2253	2601	2292	2292	2605
36 meses	2790	2832	2931	2838	2694	2721	2693	2693	2938

8. Mortero de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y árido calcítico.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1132	1155	1192	1126	1113	1236	1207	1196	1308
28 días	1342	1409	1158	1371	1316	1455	1481	1387	1565
49 días	1435	1453	1649	1481	1407	1551	1444	1489	1591
63 días	1417	1527	1522	1638	1348	1469	1469	1488	1547
6 meses	1788	1763	1760	1726	1600	1839	1747	1855	1936
9 meses	2004	2004	2017	1893	1952	2058	1986	2069	2056
12 meses	2061	2118	2065	2111	2039	2129	2080	2138	2105
18 meses	2105	2145	2162	2080	2149	2216	2106	2215	2092
24 meses	2125	2156	2161	2317	2226	2286	2259	2240	2137
30 meses	2247	2136	2214	2134	2265	2182	2201	2253	2179
36 meses	2240	2293	2341	2218	2470	2458	2430	2498	2487

9. Mortero de cal calcítica en polvo, árido calcítico y metacaolin.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1016	1118	1147	1003	1096	1180	979	1035	1108
28 días	1206	1363	1423	1195	1322	1437	1202	1334	1427
49 días	1259	1379	1551	1213	1336	1499	1261	1399	1537
63 días	1260	1385	1543	1272	1377	1551	1219	1332	1491
6 meses	1358	1549	1776	1582	1561	1824	1453	1643	1701
9 meses	1632	1780	1947	1658	1746	1977	1622	1745	1964
12 meses	1653	1798	1926	1670	1736	1945	1571	1768	1855
18 meses	1664	1784	1923	1583	1768	1909	1664	1786	1921
24 meses	1681	1867	1879	1618	1803	1931	1580	1893	1926
30 meses	1750	1912	1959	1747	1857	1989	1638	1901	1930
36 meses	1753	1924	2012	1794	1920	1990	1760	1928	1970

10. Mortero de cal dolomítica en polvo y árido silíceo.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	999	1112	942	1041	1087	917	1072	1131	957
28 días	1383	1420	1279	1315	1416	1136	1273	1301	1119
49 días	1426	1489	1169	1439	1477	1052	1375	1413	1103
63 días	1436	1415	1172	1427	1452	1007	1475	1392	1117
6 meses	1880	1931	1786	2013	2044	1742	1715	1858	1934
9 meses	1994	2115	2070	2152	2149	1957	2012	2026	2076
12 meses	2083	2184	2216	2165	2268	2295	2147	2152	2224
18 meses	2303	2360	2289	2260	2362	2341	2318	2289	2249
24 meses	2254	2419	2361	2319	2448	2414	2346	2348	2369
30 meses	2349	2408	2358	2272	2314	2368	2363	2418	2328
36 meses	2418	2469	2392	2301	2397	2472	2399	2428	2427

11. Mortero de cal dolomítica en pasta y árido silíceo.

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	119	1327	1219	1070	1183	1096	1346	1404	1386
28 días	1745	1851	1666	1579	1741	1582	1796	1804	1882
49 días	1671	1719	1468	1705	1778	1469	1657	1769	1881
63 días	1813	1875	1575	1698	1878	1576	1808	1894	1633
6 meses	2235	2317	2212	2115	2306	2371	2131	2204	2353
9 meses	2459	2557	2268	2436	2606	2635	2428	2455	2591
12 meses	2434	2528	2563	2384	2471	2481	2430	2413	2505
18 meses	2666	2729	2733	2548	2744	2636	2629	2547	2664
24 meses	2732	2754	2694	2594	2808	2595	2604	2593	2683
30 meses	2666	2751	2791	2554	2678	2638	2535	2751	2659
36 meses	2668	2760	2798	2568	2742	2650	2568	2740	2678

12. Mortero de cal calcítica en pasta de 1 año de hidratación y árido silíceo (1:4).

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1124	986	956	1075	1092	930	1147	1153	1016
28 días	1403	1503	1414	1503	1507	1361	1547	1473	1479
49 días	1722	1737	1734	1556	1624	1709	1787	17137	1701
63 días	1751	1778	1814	1847	1783	1911	1869	1808	1855
6 meses	2153	2286	2366	2102	2118	2348	2215	2131	2224
9 meses	2096	2241	2338	2160	2177	2408	2295	2265	2299
12 meses	2371	2399	2497	2341	2411	2449	2369	2315	2347
18 meses	2434	2572	2594	2521	2566	2615	2410	2450	2382
24 meses	2492	2575	2591	2495	2615	2569	2371	2373	2336
30 meses	2381	2483	2399	2572	2612	2683	2508	2569	2588
36 meses	2431	2589	2451	2579	2627	2680	2525	2610	2594

13. Mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo (1:3).

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1221	1268	1317	1136	1274	1306	1208	1240	1216
28 días	1261	1402	1298	1346	1475	1414	1313	1393	1425
49 días	1397	1499	1383	1353	1379	1386	1275	1443	1414
63 días	1412	1463	1458	1405	1338	1457	1394	1531	1352
6 meses	1993	2038	2104	1970	2104	2189	1977	2035	2172
9 meses	1893	1982	2079	1938	2152	2286	2115	2123	2286
12 meses	2189	2293	2335	2180	2230	2374	2219	2432	2406
18 meses	2298	2444	2491	2250	2493	2475	2369	2493	2311
24 meses	2478	2534	2483	2393	2515	2547	2346	2595	2604
30 meses	2453	2742	2675	2489	2667	2611	2469	2698	2645
36 meses	2649	2756	2654	2584	2679	2640	2573	2702	2660

14. Mortero de cal calcítica en pasta de 14 años de hidratación y árido silíceo (1:4).

	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3		
	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3	Vp_1	Vp_2	Vp_3
10 días	1038	1032	952	1227	1106	1101	1041	1088	1073
28 días	1259	1424	1263	1446	1453	1478	1461	1604	1335
49 días	1561	1442	1209	1592	1653	1324	1633	1642	1332
63 días	1679	1575	1446	1646	1717	1451	1678	1711	1462
6 meses	2033	2048	2028	1991	1952	2161	2095	1970	2145
9 meses	2024	2089	1989	2056	2128	2324	2056	2048	1787
12 meses	2318	2367	2387	2233	2335	2439	2325	2379	2446
18 meses	2563	2500	2594	2472	2522	2574	2486	2532	2615
24 meses	2499	2572	2509	2525	2693	2650	2635	2502	2647
30 meses	2620	2621	2607	2666	2403	2653	2671	2523	2678
36 meses	2653	2678	2620	2671	2498	2671	2678	2554	2700

Biblioteca Universitaria de Granada
01052867