



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Caracterización de los materiales de construcción
del Mudéjar aragonés. Diseño de nuevos morteros
para su aplicación en restauración.

Autor

Jesús Igea Romera

Director/es

María Pilar Lapuente Mercadal

Facultad de Ciencias.
Departamento de Ciencias de la Tierra
2011



Universidad de Zaragoza

Facultad de Ciencias

Departamento de Ciencias de la Tierra

Caracterización de los materiales de construcción del Mudéjar aragonés.
Diseño de nuevos morteros para su aplicación en restauración.

Memoria para optar al Grado de Doctor presentada por

Jesús Igea Romera

Directora

M^a Pilar Lapuente Mercadal

Zaragoza, 2011

M^a Pilar Lapuente Mercadal, Profesora Titular de Petrología y Geoquímica del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza,

NOTIFICA:

que la presente memoria titulada:

**“Caracterización de los materiales de construcción del Mudéjar aragonés.
Diseño de nuevos morteros para su aplicación en restauración”**

se ha realizado bajo su dirección y autoriza su presentación por parte de Jesús Igea Romera para optar al grado de Doctor en Geología.

Y para que así conste, firma este informe en Zaragoza a 10 de Mayo del 2011



Fdo. M^a Pilar Lapuente Mercadal

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mi directora, la Dra. M^a Pilar Lapuente, por haber despertado mi interés y abrirme las puertas del mundo de la investigación. Su dedicación, apoyo moral y personal y su absoluta confianza han sido fundamentales durante el desarrollo de esta Tesis.

Gracias al Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza y en concreto a los profesores y técnicos del Área de Petrología y Geoquímica, por su colaboración desinteresada en todo momento. A los becarios del área, especialmente a mis colegas de la “Cantera” que han vivido esta experiencia también en primera persona: Hernando, Álvaro, Mapi, Patricia, Vanesa y Pablo.

Quiero agradecer a Ramiro Alloza, por ser en gran medida el impulsor de este trabajo y a la Dra. Paz Marzo, miembros del Laboratorio de Análisis e Investigación de Bienes Culturales del Gobierno de Aragón, su estrecha colaboración y su entera disponibilidad en todo momento.

A las Dras. M^a Teresa Blanco Varela y Sagrario Martínez Ramírez investigadoras del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja de Madrid, quisiera agradecer el haberme brindado la oportunidad de realizar el diseño y ensayos respectivos a los morteros de restauración así como su inestimable apoyo científico y humano.

Gracias a todos los miembros del departamento de Síntesis, Caracterización y Reciclado de materiales del citado instituto, por su excelente acogida durante mi estancia, haciéndome sentir como en casa. De manera especial a mis compañeros becarios del departamento que tanto me han ayudado, y que se han convertido en verdaderos amigos: Celia, Irene, Cristina, Nuria, Belén, Paula, Inés, Sergio, Patricia, Olga, M^a José, María, Isabel, Marta y como no, a Lola. Gracias también a Mar, jefa del laboratorio de análisis químicos y José Luis, Alfredo y Paco, responsables del laboratorio de ensayos, por su incondicional ayuda en el desarrollo del trabajo.

Gracias a la Dirección de AITEMIN y en especial a Jorge Velasco, por haberme facilitado el desarrollo de parte de esta investigación y por su disponibilidad casi absoluta. Al mismo tiempo desearía expresar mi gratitud a todo el personal del Centro Tecnológico de Toledo, por acogerme con cariño y hacer de mi visita una estancia gratificante y productiva. De manera especial a Héctor Blasco y Javier Cerdeño y a los técnicos del laboratorio de

material cerámico Miguel Ángel, José Luis y Carlos, por toda la ayuda prestada en los ensayos de laboratorio.

A la Dra. Josefina Pérez Arantegui, profesora titular del Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza por su colaboración desinteresada, siempre con una sonrisa en la boca y por su gran ayuda en distintos aspectos de la investigación.

A D. José Luis Recuenco, jefe del laboratorio Central para Calidad de la edificación del Gobierno de Aragón, por sus buenas ideas y a Pilar Iglesias, miembro del mismo laboratorio, por su apoyo científico en la realización de los análisis de DRX.

A los Drs. Ruth Lahoz y Xermán de la Fuente, miembros del Instituto de Ciencias de los Materiales de Aragón, por sus consejos y apoyo incondicional desde el inicio de la Tesis.

También quiero agradecer la ayuda recibida por distintas empresas privadas del sector de los materiales de construcción; Esyedebro, Calcinor y Arastone, por el suministro de material para la elaboración de distintos ensayos recogidos en esta tesis y por su colaboración desinteresada. Igualmente a las empresas de construcción Rubio Morte S.A., Aguerri Arquitectos S.L. y Flor Mata Solana y Begoña Genua Díaz de Tuesta Arquitectas, por la documentación y planimetrías ofrecidas para la fase del muestreo.

A todos mis amigos de la peña de Alfaro, por hacerme pasar momentos tan felices y que por fin van a descubrir a qué me he estado dedicando en los últimos tiempos. Gracias también a mis compañeros de la carrera, tan buenos amigos desde entonces, especialmente a Iker por los buenos momentos y el apoyo en los dos últimos años.

A toda mi familia, en especial a mis padres y hermanos por estar siempre ahí, en los buenos momentos y en las situaciones difíciles y por el cariño y afecto que me han mostrado. Sin vuestro sacrificio no hubiera llegado hasta aquí, así que esta Tesis es, en parte, vuestra.

A Cecilia, por haber compartido conmigo todo el camino y por brindarme su apoyo incondicional en momentos realmente difíciles. Gracias por estar siempre a mi lado.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la concesión de una beca predoctoral de formación de personal investigador, por parte del Gobierno de Aragón. Quiero también agradecer al Servicio de Investigación y Difusión de la Dirección General de Patrimonio Cultural del Gobierno de Aragón, al programa de estancias de investigación “CAI Europa” y al programa de Grupos de Investigación del Gobierno de Aragón (Grupo de Modelización Geoquímica), el apoyo económico recibido.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción general	3
1.2 Objetivos generales	9
1.2.1 Etapas metodológicas	10
1.3 Antecedentes históricos	15
1.3.1 Historia del ladrillo	15
1.3.2 Historia del mortero	20
1.4 Edificios monumentales investigados	26
1.4.1 Iglesia de Sta. María de la Huerta (Magallón, Zaragoza)	27
1.4.2 Iglesia del Abad San Gil (Zaragoza)	29
1.4.3 Iglesia de Sta. María Magdalena (Zaragoza)	31
1.5 Muestreo de los materiales	35
1.5.1 Descripción macroscópica	43
1.5.1.1 Ladrillo	43
1.5.1.2 Mortero	46
1.5.1.3 Ladrillo de restauración	49
2. ESTUDIO DEL MATERIAL CERÁMICO	53
2.1 Introducción	55
2.1.1 Qué son los ladrillos	55
2.1.2 Nomenclatura	55
2.1.3 Componentes del material cerámico	57
2.1.4 Proceso de fabricación	59
2.1.5 Propiedades	61
2.2 Objetivos de la investigación del material cerámico	63
2.3 Metodología experimental	64
2.3.1 Técnicas instrumentales	64
2.3.1.1 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)	64
2.3.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX)	64
- <i>Análisis semicuantitativo</i>	65

2.3.1.3 Análisis Dilatómetro (DL)	66
2.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	67
2.3.1.5 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	67
2.3.1.6 Análisis Químico	68
2.3.2 Ensayos tecnológicos normalizados.....	69
2.3.2.1 Ensayos físicos... ..	69
- Ensayos hídricos.....	69
- Colorimetría.....	73
2.3.2.2 Ensayos mecánicos	74
- Resistencia mecánica a compresión	74
2.3.2.3 Ensayos de envejecimiento acelerado.....	75
- Ensayos mediante ciclos de choque térmico.....	75
- Ensayos mediante ciclos de hielo-deshielo.....	76
2.3.2.4 Ensayo de eflorescencia	77
2.4 Resultados y Discusión	79
2.4.1 Caracterización petrográfica-mineralógica química y textural del ladrillo histórico..	79
2.4.1.1 Petrografía del material cerámico antiguo.....	79
2.4.1.2 Estudio mineralógico del material cerámico antiguo mediante DRX.....	89
2.4.1.3 Análisis dilatómetro del material cerámico antiguo.....	99
2.4.1.4 Estudio microestructural y análisis del grado de vitrificación mediante SEM-EDX.....	106
2.4.1.5 Análisis químico.....	110
2.4.2 Caracterización petrográfica-mineralógica química y textural de los ladrillos de restauración	119
2.4.2.1 Petrografía de los ladrillos de restauración	119
2.4.2.2 Estudio mineralógico de los ladrillos de restauración mediante DRX.....	125
2.4.2.3 Análisis dilatómetro de los ladrillos de restauración.....	126
2.4.2.4 Análisis químico.....	129
2.4.3 Determinación de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad del material cerámico antiguo	134
2.4.3.1 Propiedades hídricas.....	134
- Absorción-Desorción de agua.....	137
- Succión de agua por capilaridad	142
- Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	144
2.4.3.2 Propiedades mecánicas.....	150
2.4.3.3 Ensayos de durabilidad.....	154
- Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de choque térmico.....	155

- Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de hielo-deshielo	156
2.4.4 Determinación de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los ladrillos de restauración.....	161
2.4.4.1 Propiedades hídricas.....	162
- Absorción-Desorción de agua.....	163
- Succión de agua por capilaridad.....	165
- Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	166
2.4.4.2 Propiedades mecánicas	167
2.4.4.3 Ensayos de durabilidad.....	169
- Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de choque térmico	169
- Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de hielo-deshielo	170
- Ensayos de eflorescencia	172
2.5 Discusión general y Conclusiones	175
2.5.1 Calidad técnica del material cerámico antiguo.....	175
2.5.2 Compatibilidad del ladrillo de restauración con el ladrillo mudéjar	178
2.5.3 Estudio arqueométrico del material cerámico antiguo	180
2.5.3.1 Modificación de las características petrográfico-mineralógicas y texturales en función de la temperatura de cocción.....	181
- Estudio del color del material cerámico	183
2.5.3.2 Composición de las materias primas	189
2.5.3.3 Tecnología de fabricación.....	191
3. ESTUDIO DEL MORTERO HISTÓRICO	193
3.1 Introducción	195
3.1.1 Qué son los morteros	195
3.1.2 Clasificación de los distintos tipos de morteros	196
3.1.3 Componentes del mortero.....	197
3.1.3.1 Ligante.....	198
- Cal.....	198
- Yeso.....	200
3.1.3.2 Árido.....	204
3.1.3.3 Aditivos.....	205
- Ácido Tartárico.....	206
3.1.4 Morteros de yeso.....	208
3.1.4.1 Propiedades de los morteros de yeso.....	208

3.1.4.2 Morteros de yeso-cal	209
3.1.5 Tecnología de fabricación	210
3.1.5.1 Etapa artesanal.....	210
3.1.5.2 Etapa industrial.....	212
3.1.6 Propiedades de los morteros históricos	213
3.2 Objetivos de la investigación del mortero histórico.....	215
3.3 Metodología experimental.....	217
3.3.1 Técnicas instrumentales	217
3.3.1.1 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)	217
3.3.1.2 Análisis textural mediante Tratamiento Digital de Imágenes (TDI).....	217
3.3.1.3 Análisis químico-mineralógico	218
- Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR).....	218
- Difracción de Rayos-X (DRX).....	219
- Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG).....	220
3.3.1.4 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	220
3.3.2 Ensayos normalizados.....	221
3.3.2.1 Ensayos mecánicos.....	221
- Resistencia a compresión	221
3.4 Resultados y Discusión.....	222
3.4.1 Caracterización petrográfica	222
3.4.1.1 Morteros de junta-revestimiento.....	222
3.4.1.2 Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)	234
3.4.2 Análisis textural mediante Tratamiento Digital de Imágenes (TDI).....	237
3.4.3 Estudio químico-mineralógico	242
3.4.3.1 Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR).....	242
- Morteros de junta-revestimiento	242
- Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)	245
3.4.3.2 Difracción de rayos-X	248
- Morteros de junta-revestimiento	248
- Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)	251
3.4.3.3 Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)	253
- Morteros de junta-revestimiento.....	254
- Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)	264
3.4.4 Análisis de las propiedades físico-mecánicas	269
- Morteros de junta-revestimiento	270

- Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta).....	278
3.5 Discusión general y Conclusiones	281
3.5.1 Clasificación del mortero	281
3.5.1.1 Morteros de junta-revestimiento.....	281
3.5.1.2 Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta).....	284
3.5.2 Estudio de la secuencia estratigráfica de los morteros de enlucido de Sta María de la Huerta	286
3.5.3 Calidad técnica del mortero histórico.....	290
3.5.4 Estudio arqueométrico del mortero histórico.....	292
 4. ELABORACIÓN DE MORTEROS DE RESTAURACIÓN	 295
4.1 Introducción	297
4.1.1 Consideraciones generales.....	297
4.1.2 Dosificación de morteros de restauración	297
4.1.3 Características de los morteros de restauración.....	298
4.2 Objetivos de la investigación de morteros de restauración.....	300
4.3 Materiales empleados.....	302
4.3.1 Materias primas	302
4.3.2 Proporción relativa del ligante (hemihidrato de yeso/cal aérea) y dosificación ligante/árido.....	303
4.3.3 Tipología de morteros fabricados.....	304
4.3.3.1 Mortero de yeso-cal y arena silíceo (YC-S)	304
4.3.3.2 Mortero de yeso-cal y árido alabastrino (YC-A).....	304
4.3.3.3 Mortero de yeso y arena silíceo (Y-S)	305
4.4 Elaboración de las probetas de ensayo.....	306
4.4.1 Realización de las mezclas de aglomerante.....	306
4.4.2 Determinación de la relación agua/aglomerante y de la consistencia de los morteros por el método de la mesa de sacudidas.....	306
4.4.3 Determinación del tiempo de inicio de fraguado por el método del cono de Vicat..	308
4.4.4 Preparación de las probetas de ensayo.....	309
4.4.5 Condiciones y tiempo de curado de los morteros.....	310
4.5 Metodología experimental.....	312
4.5.1 Técnicas instrumentales.....	312
- Toma de muestras.....	312

4.5.1.1 Granulometría de las materias primas.....	313
- <i>Análisis granulométrico por tamizado</i>	313
- <i>Análisis mediante Granulometría Láser (GL)</i>	314
4.5.1.2 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)	314
4.5.1.3 Estudio químico-mineralógico y microestructural.....	314
- <i>Espectroscopia de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	314
- <i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	315
- <i>Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)</i>	315
- <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)</i>	316
4.5.1.4 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	316
4.5.2 Ensayos físico-mecánicos.....	316
4.5.2.1 Ensayos hídricos.....	317
- <i>Absorción forzada de agua</i>	317
- <i>Absorción libre de agua</i>	317
- <i>Desorción libre de agua</i>	318
- <i>Succión de agua por capilaridad</i>	319
4.5.2.2 Ensayos mecánicos. Resistencia a compresión y a flexión.....	319
4.5.3 Ensayos de envejecimiento acelerado	320
- <i>Ciclos de humedad-secado</i>	320
- <i>Ciclos de hielo-deshielo</i>	321
4.6 Resultados y Discusión	322
4.6.1 Caracterización de las materias primas	322
4.6.1.1 Determinación de la distribución granulométrica.....	322
4.6.1.2 Espectroscopia de Infrarrojos (FTIR)	327
4.6.1.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	330
4.6.1.4 Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG).....	334
4.6.2 Dosificación, consistencia, tiempo de inicio de fraguado y proceso de endurecimiento de los morteros elaborados	338
4.6.2.1 Dosificación y consistencia de los morteros.....	338
4.6.2.2 Tiempo de inicio de fraguado de los morteros.....	341
4.6.2.3 Proceso de endurecimiento de los morteros.....	343
4.6.3 Caracterización de los morteros mediante distintas técnicas analíticas	344
4.6.3.1 Morteros YC-S.....	344
4.6.3.2 Morteros YC-A.....	355
4.6.3.3 Morteros Y-S.....	359

4.6.4 Evaluación del proceso de carbonatación en los morteros elaborados.....	362
4.6.4.1 Análisis mediante DRX.....	362
4.6.4.2 Estudio mediante ATD-TG.....	366
4.6.4.3 Estudio microestructural con microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX).....	371
4.6.5 Modificación de las propiedades físico-mecánicas respecto al tiempo de curado....	372
4.6.5.1 Resistencia mecánica.....	372
4.6.5.2 Comportamiento hídrico	383
- Absorción forzada de agua	383
- Absorción-Desorción libre de agua	385
- Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	388
- Succión de agua por capilaridad.....	398
4.6.6 Comportamiento de los morteros frente a ensayos de envejecimiento acelerado....	402
4.6.6.1 Ciclos de humedad-sequedad	404
4.6.6.2 Ciclos de hielo-deshielo.....	406
4.7 Discusión general y Conclusiones	412
4.7.1 Valoración de la calidad técnica de los morteros diseñados	412
4.7.1.1 Caracterización de los morteros mediante distintas técnicas analíticas.....	412
4.7.1.2 Evolución del grado de carbonatación de los morteros respecto al tiempo de curado.....	413
4.7.1.3 Propiedades hídricas.....	414
4.7.1.4 Modificación de las propiedades físico-mecánicas respecto al tiempo de curado y su relación con la carbonatación de los morteros.....	416
4.7.1.5 Ensayos de envejecimiento acelerado	417
 5. CONCLUSIONES FINALES.....	 419
 6. BIBLIOGRAFÍA.....	 429

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción general

El arte mudéjar podría definirse como la máxima aportación artística de la España medieval a la cultura europea. El término mudéjar aplicado al arte fue utilizado por vez primera en el año 1859 por José Amador de los Ríos en su discurso de ingreso en la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando de Madrid sobre *El estilo mudéjar en arquitectura*, un libro que es considerado como fundacional para los historiadores del arte mudéjar (Borrás, 2006).

El arte mudéjar es un estilo artístico practicado por los musulmanes que permanecieron en los territorios conquistados por los reinos del norte de la Península Ibérica (y que fueron denominados a su vez *mudéjares*, término que proviene de la palabra árabe *mudayyan*, cuyo significado es *aquel a quien le es permitido quedarse*), que abarca desde finales del siglo XII hasta principios del siglo XVI. El mudéjar se caracteriza desde el punto de vista formal por la conjunción de elementos artísticos tanto cristianos como islámicos; la primacía de la ornamentación, por un lado, y la pervivencia de estructuras derivadas del arte islámico, por otro. Son las circunstancias políticas, sociales y culturales de la España medieval de ese periodo las que fundamentan la existencia del arte mudéjar (Borrás, 2006). Así, durante estos siglos el Mudejarismo se va adaptando a todos y cada uno de los movimientos culturales que se suceden incorporando influencias, elementos o materiales de las corrientes artísticas cristianas (románicas, góticas y renacentistas) y musulmanas de la época (Castellano, 1982). El mudéjar no es un estilo artístico unitario, sino que posee características peculiares en cada región peninsular, entre las que destacan tres grandes núcleos en Aragón, Toledo y Andalucía.

Uno de los focos de mayor interés es el perteneciente a la comunidad autónoma de Aragón que fue declarado bien singular, universal e irremplazable para la Humanidad en 2001 por la UNESCO que lo define así (UNESCO, 2001):

“La aparición del arte mudéjar en Aragón, hacia el siglo XII, se debió a las peculiares condiciones políticas, sociales y culturales de la España de la Reconquista. Influenciado en parte por el arte islámico, el mudéjar también muestra huellas de las tendencias coetáneas de los estilos arquitectónicos europeos, en particular el gótico. Los monumentos mudéjares cuya construcción se prolongó hasta principios del siglo XVII se caracterizan por una utilización sumamente refinada e ingeniosa del ladrillo y la cerámica vidriada, sobre todo en los campanarios”.

El desarrollo del arte mudéjar aragonés adquiere personalidad y autonomía propias tras la reconquista aragonesa completada a lo largo del siglo XII y que puede singularizarse en la fecha de 1118, con la reconquista por Alfonso I de la ciudad de Zaragoza. El palacio de La Aljafería podría ser citado en este sentido como una de las primeras manifestaciones del mudéjar aragonés y foco fundamental de influencias, tras convertirse en residencia real de los reyes (Borrás, 1982). La aceptación generalizada del arte mudéjar por parte de la sociedad aragonesa se manifiesta en su

pervivencia en algunas manifestaciones a lo largo del siglo XVII, después de la expulsión de los moriscos (1610) (Álvaro-Zamora, 2006). En Aragón, la mayor densidad constructiva mudéjar, incluyendo más de un centenar de monumentos arquitectónicos, aparece en los valles del Ebro y de sus afluentes meridionales el Jalón y el Jiloca, sin olvidar el significativo mudéjar turolense. La época de mayor esplendor del mudéjar coincide con finales del siglo XIV. De esta época, son las iglesias tratadas en esta investigación; las iglesias de Sta. María Magdalena y San Gil Abad, en Zaragoza capital y Sta. María de la Huerta, en Magallón (Zaragoza).

Las torres-campanario con un extraordinario desarrollo ornamental y cuya estructura es heredada del alminar islámico, constituyen uno de los elementos más característicos del mudéjar aragonés, aunque podríamos citar otros como las iglesias-fortaleza o los cimborrios de las catedrales (Borrás, 2006).

Uno de los pilares fundamentales a la hora de definir el arte mudéjar es el empleo en su arquitectura de una trilogía de materiales que incluye el material cerámico, el yeso y la madera (Álvaro Zamora, 2006). En este sentido, cabe decir que gran parte de los investigadores dedicados al estudio del Patrimonio mudéjar lo han definido por sus materiales (Escribano y Jiménez, 1980). Aunque el pilar básico de estas edificaciones es la mampostería de ladrillo tomado con mortero, es destacable el empleo de estructuras de madera para las cubiertas, las piezas cerámicas en la decoración y en el remate de las propias cubiertas mediante tejas y también la utilización de materiales secundarios como el uso de la roca ornamental para los zócalos (Borrás, 1985). Respecto a los morteros, los mixtos de yeso y cal y/o exclusivamente de yeso, han sido los más utilizados tanto en la unión de juntas entre ladrillos como en revestimientos y/o decoración de los edificios.

Por una parte, la importancia del ladrillo como material de construcción en la arquitectura mudéjar del valle medio del Ebro pudo ser debida a la escasez en esta zona de rocas usadas tradicionalmente para la construcción o al bajo coste económico de la obtención de ladrillos frente a éstas (Escribano y Jiménez., 1980; Corral y Escribano, 1982). Aunque, de otro modo, la durabilidad y la elevada resistencia del material cerámico elaborado con una composición y tecnología de fabricación adecuadas parece ser la razón más fundamentada para su utilización (Domínguez, 1982). De otro modo, el empleo del ladrillo está directamente relacionado con las transformaciones sociales y en la evolución en medios de producción llevados a cabo a nivel local en el área de influencia mudéjar (Escribano y Jiménez, 1980). El ladrillo, al ser el material constructivo común facilitará formas, módulos, técnicas y en definitiva hábitos constructivos determinados (Pavón, 1984).

Por su parte, el mortero de yeso fue introducido como material estructural y de recubrimiento en la Península Ibérica tras la invasión árabe en el siglo VIII en áreas de clara influencia islámica, caso del valle medio del Ebro, llegando a desplazar por completo a los morteros de cal (Almagro,

1984). La gran facilidad de su manejo que apenas exige especialización y trabajo, unido a diferentes propiedades y características como su alta velocidad de fraguado, plasticidad o adherencia, permite sin embargo resultados brillantes, especialmente en las técnicas de yeso tallado (Escribano y Jiménez, 1980).

A la hora de abordar cualquier estudio acerca de estos materiales de construcción, es necesario tener presente que tanto el ladrillo como el mortero son dos materiales que analizados por separado carecen de semejanza alguna, pero que deben asumirse indivisibles a la hora de la investigación del Patrimonio Mudéjar. La unión de ambos materiales es necesaria para garantizar la estabilidad y durabilidad del conjunto arquitectónico, definiendo no sólo las estructuras, sino también las decoraciones mudéjares.

A pesar del creciente interés de la sociedad actual por los bienes culturales, nuestro Patrimonio está expuesto a procesos de deterioro de diferente origen y naturaleza. El estudio propuesto en esta investigación está estrechamente relacionado con la degradación sufrida por los materiales históricos de construcción y ornamentación empleados en edificios pertenecientes al periodo Mudéjar de la comunidad de Aragón. Este rico Patrimonio aragonés, necesita en muchos casos de una restauración programada. Esta actuación requiere previamente de una caracterización de los distintos materiales históricos empleados en su arquitectura, de cara a ofrecer los materiales de construcción que mejor se adapten a cada intervención restauradora.

Un edificio funciona como un conjunto de materiales, elementos y sistemas interdependientes y su degradación está íntimamente ligada tanto a sus características formales y constructivas como al entorno físico y a la forma de uso otorgada por el hombre (Cirujano y De Sousa, 2006). En este sentido, el Patrimonio arquitectónico es destruido por causas naturales y antropogénicas, tanto de forma repentina como lentamente. Estas causas son diversas, tanto debidas a agentes externos (relativas a las características del ambiente y del edificio analizado) como a propiedades inherentes al material deteriorado. Aspectos que han sido objeto de atención por distintos autores (Ordaz *et al.*, 1988; Esbert *et al.*, 1991, 1997; Caro, 1994; Pavía, 1994).

En relación a los primeros, se encuentran los factores relativos a las condiciones ambientales (cambios bruscos de temperatura, erosión provocada por el viento, la lluvia, las heladas) que dan lugar a disoluciones, corrosiones, disgregaciones, agrietamientos o desprendimientos de ladrillos, morteros e incluso de roca natural (Van Balen *et al.*, 1997; López-Arce, 2004). En el ambiente urbano, los efectos de la contaminación atmosférica por gases como NO_x, SO₂ ó CO₂, producidos en la combustión de vehículos, industrias y calefacciones de los hogares, provocan distintas agresiones entre las que destacan disoluciones en los materiales, la precipitación de minerales secundarios (oxalatos, reprecipitación de yeso), o la formación de costras de alteración, como refleja la bibliografía (Charola y Lazzarini, 1986; De la Torre y Sebastián-Pardo, 1996;

Martínez-Ramírez *et al.*, 1998; Cultrone *et al.*, 2000; Sabbioni, 2000). La presencia de determinados organismos (hongos, líquenes, plantas superiores), incrementa los efectos negativos sobre los materiales de construcción (Van Balen *et al.*, 1997). Otras causas a valorar en el deterioro son los factores relativos al propio edificio, tales como la manipulación de los materiales y su puesta en obra, su posición relativa en el edificio (orientación, altura, etc), la presencia de otros materiales y el empleo de métodos inadecuados en la obra o problemas específicos (humedades localizadas, tensiones o anexión de edificios). Además, es necesario tener en cuenta el factor antrópico, con especial interés en los criterios de restauración y su evolución a lo largo de la historia, aunque otras acciones, como incendios, guerras o el propio vandalismo pueden llegar a tener una influencia determinante en el deterioro del Patrimonio.

Respecto a los factores relativos a las características inherentes a los materiales de construcción, el deterioro sufrido por los ladrillos históricos es función de sus diferentes composiciones químicas y mineralógicas, así como de sus propiedades físicas, hídricas y mecánicas (Esbert *et al.*, (1997). Respecto al mortero, independientemente de su composición, presenta una serie de propiedades tales como elevada porosidad y baja cohesión interna y por consiguiente elevada retención de agua y baja resistencia mecánica, que los hace más vulnerables al ataque de los agentes externos. (Furlan, 1990; Martínez-Ramírez, 1995).

De forma significativa, el deterioro de ambos materiales artificiales está condicionado directamente por su tecnología de fabricación que incluye el conjunto de procesos que se suceden desde las materias primas utilizadas hasta la puesta en obra de los materiales elaborados. En el material cerámico son diversos defectos los ocasionados durante el proceso de fabricación. Así, se reconocen deformaciones o laminaciones durante la preparación y el moldeo, grietas y fisuras durante el proceso de secado e incluso pérdida de resistencia mecánica tras una incorrecta cocción del material (Fraser, 1986; Cultrone, 2006). Las características y desarrollo del mortero, dependen a su vez de las técnicas utilizadas en el procesado; por ejemplo, del proceso de calcinación de las materias primas depende la posterior reactividad del ligante, al igual que la cantidad de agua añadida al mortero debe estar controlada para evitar la aparición de grietas y fisuras. Además, las diversas adiciones históricas como arcillas, clara de huevo, sangre, pelos de animales, o actuales como aceleradores y retardadores sintéticos del fraguado, tienen la misión de mejorar aquellas propiedades de los morteros (porosidad, resistencia al hielo, velocidad de fraguado) que los hacen mas vulnerables a los ataques de los agentes agresivos externos (Martínez-Ramírez, 1995).

Concentrándonos en la problemática desarrollada en el Patrimonio Mudéjar aragonés, cabe indicar que la mayor parte de las patologías que afectan a ladrillo y mortero, son las mismas que afectan a las rocas ornamentales (Esbert *et al.*, 1997). Una revisión de las formas de alteración puede encontrarse en Ordaz y Esbert (1988). A priori, las formas de alteración más abundantes en este tipo de edificios, son las relacionadas con la cristalización de sales en el material cerámico

(eflorescencias, subflorescencias, criptoflorescencias) (Muzzin, 1982; Van Balen *et al.*, 1997; García-Verdúch, 1999; Van Hees y Brocken, 2004) y costras salinas (incrustaciones salinas, y concreciones) así como las relacionadas con la aparición de humedades en la mampostería (manchas por humedades de fachada, de capilaridad o de cubierta o expansión de los materiales por humedad, (Cerdeño, 2000). Además, la presencia de distintos tipos de pátinas (de envejecimiento, enmugrecimiento superficial, humectación, pátinas biológicas, de lavado), junto con pérdidas de material (desgastes erosivos, variaciones cromáticas, decohesiones, disyunciones y rupturas por heladicidad) (Van Balen *et al.*, 1997; Cerdeño *et al.*, 2000) completan el panorama de patologías que usualmente afectan a este tipo de materiales de construcción.

En la actualidad, la conservación del Patrimonio arquitectónico ha adquirido un interés creciente por parte de diversos investigadores entre los que podríamos incluir arquitectos, historiadores, geólogos, restauradores, químicos o arqueólogos. El auge industrial producido en los núcleos urbanos durante el último siglo, ha originado una mayor concienciación de la importancia que tiene la conservación del Patrimonio como parte de nuestra historia tanto en el ámbito europeo como en la comunidad española, así como de los problemas que causan degradación en los distintos monumentos histórico-artísticos. Un diagnóstico correcto, se consigue con un estudio multidisciplinar por parte de los distintos investigadores desde todos los puntos de vista, para así poder adoptar las medidas más efectivas de cara a su restauración y conservación.

Distintos marcos técnicos y legales pero fundamentalmente las distintas cartas internacionales de restauración y diversas organizaciones entre las que destacan la UNESCO (Organización de naciones unidas para la educación, la ciencia y la cultura) o el ICOMOS (Consejo internacional de monumentos y sitios), han definido pautas de actuación en la restauración de monumentos del Patrimonio histórico-artístico reafirmando la necesidad de contar con la ayuda de todas las ciencias y técnicas y de sus expertos y promulgando la utilización de distintos materiales que permitan reconocer la restauración realizada sin modificar la autenticidad de la obra.

La preocupación por la consecución de intervenciones adecuadas y respetuosas sobre las obras de arte, llevó a un grupo de expertos italianos a formular ya en 1932, la *Carta Italiana del Restauro*, que en 1972 fue adoptada por el Gobierno italiano como norma oficial y cuyas recomendaciones fueron recogidas por la UNESCO en su *Convención sobre la protección del Patrimonio Mundial, Cultural y Natural* de 23 de noviembre de 1972, que fue firmada y ratificada por España, entre otros países.

Las recomendaciones de estos documentos, son forzosamente genéricas, no habiéndose deducido de ellos normas o métodos precisos para la realización de las intervenciones, lo que deja el trabajo de restauración en manos del buen hacer de los profesionales que las llevan a cabo. Esto se traduce, en el mejor de los casos, en intervenciones poco homogéneas, con resultados que no

siempre son satisfactorios. Hay muchas razones que podrían explicar este modo de proceder y, entre ellas, deben destacarse la ausencia hasta tiempos recientes, de herramientas fiables y adecuadas para conocer el estado de los materiales y las causas de su deterioro.

Recientemente, de acuerdo con el espíritu de la *Carta de Venecia* de 1964 y tomando nota de las recomendaciones de expertos internacionales, sale a la luz la *Carta de Cracovia*, en la Conferencia Internacional sobre Conservación del año 2000. En ella se recogen los principios para la conservación y restauración del Patrimonio Histórico construido. Entre sus objetivos y métodos se destaca la importancia que adquieren las técnicas de conservación que deben estar vinculadas a la investigación científica sobre materiales y tecnologías usadas para la restauración del patrimonio. Se reconoce la decoración arquitectónica como una parte integrante del patrimonio edificado que debe contemplarse en todo proyecto de restauración.

Por su parte, en España destaca fundamentalmente la Ley de Patrimonio Histórico Español (1985), que protege cualquier bien integrante del Patrimonio histórico adscrito a servicios públicos del Estado, incorporando los nuevos criterios para la protección y conservación adoptados por la comunidad internacional y distribuyendo las competencias entre el Estado y las Comunidades Autónomas. En este sentido, en la Comunidad Autónoma de Aragón es aplicable la Ley 3/1999 del Patrimonio Cultural Aragonés a través del Departamento de Educación, Cultura y Deporte de la Diputación General de Aragón (DGA) y de su Dirección General de Patrimonio Cultural.

Según el Instituto de Patrimonio Histórico Español (IPHE), los criterios básicos para la realización de una restauración de forma correcta deben basarse en el decálogo de la restauración. Estos criterios pueden resumirse en los siguientes: principio de mínima intervención, investigación multidisciplinar, respeto a la autenticidad diferenciando claramente lo existente y lo restaurado, limitar las intervenciones a casos de verdadera necesidad, rechazo de reglas generales reconociendo la individualidad de cada restauración, utilización de materiales compatibles basados en el estudio de materiales históricos y seguimiento de las obras restauradas asegurando su óptima conservación.

1.2 Objetivos generales

Esta tesis se ha centrado en el análisis en profundidad de los materiales y técnicas de construcción empleados en varios Monumentos representativos del Mudéjar aragonés, a partir del estudio de las propiedades que los caracterizan.

La investigación ha sido realizada en tres edificios seleccionados en función de su cronología, interés de las técnicas y materiales utilizados en su construcción y prioridades de intervención por parte de las Administraciones Públicas durante el periodo de duración del trabajo; las iglesias de Sta. María Magdalena y San Gil Abad, en Zaragoza capital y Sta. María de la Huerta, en Magallón (Zaragoza).

El objetivo principal que se pretende cubrir en la primera parte de la investigación se refiere a la caracterización del material histórico de construcción y ornamentación, ladrillo y mortero, desde un punto de vista mineralógico-petrográfico, físico-químico, mecánico y de durabilidad mediante la aplicación de distintas técnicas analíticas y ensayos normalizados. Dicha caracterización junto con la valoración del estado de conservación de los materiales históricos, son fundamentales para el éxito de una intervención de restauración.

Asimismo, en este trabajo se analizará en detalle la compatibilidad del material cerámico antiguo con ladrillos procedentes de distintas casas comerciales empleados en las intervenciones realizadas en dos de los edificios seleccionados, con el objeto final de verificar la calidad técnica de cada tipología de ladrillo para su uso constructivo.

Por otra parte, la caracterización exhaustiva de ambos materiales históricos también permitirá realizar su estudio arqueométrico con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre los procesos tecnológicos que han intervenido en la fabricación de estos materiales.

Del ladrillo se pretenden conocer las características de la materia prima y su origen, la distribución granulométrica de los diferentes componentes (matriz/desgrasantes) y la reconstrucción de su sistema de elaboración que incluye distintas etapas; preparación de las materias primas, moldeo, secado y cocción del material. Respecto a ésta última, la estimación de la temperatura de cocción de los ladrillos es fundamental a la hora de abordar un estudio integrado de calidad técnica y durabilidad del material cerámico antiguo (Cultrone, 2006).

En cuanto a los morteros, el estudio arqueométrico está orientado hacia la clasificación de la tipología de los diferentes morteros y al conocimiento de su tecnología de fabricación; desde la selección de las materias primas, pasando por su calcinación para obtener el ligante, el estudio de las características principales de ligante y árido, obtención de la dosificación de la mezcla ligante/árido, adiciones intencionadas y finalmente el análisis de los procesos desarrollados desde su puesta en obra (Cazalla y De la Torre, 2003).

La segunda parte de la investigación desarrollada, se centra en el diseño y estudio de morteros de restauración que reproduzcan las principales características de los morteros antiguos y sean a la vez técnicamente compatibles con los demás elementos de fábrica usados en Monumentos pertenecientes al conjunto del Mudéjar aragonés.

Para ello, ha sido diseñado un ensayo experimental con objeto de reproducir fielmente las características del material empleado durante siglos en la edificación mudéjar. Dicho ensayo requiere la elaboración de nuevos morteros mixtos mediante una serie de mezclas de ligante/árido previamente establecidas, cuyas propiedades dependerán directamente de múltiples factores, tanto intrínsecos como extrínsecos a los materiales. Las principales variables a tener en cuenta en la realización de las mezclas han sido: las características de las materias primas utilizadas, la proporción relativa de cada ligante, las proporciones relativas ligante/árido, la cantidad de agua y la relación agua/aglomerante, el tiempo de curado del mortero y la adición de retardadores del fraguado para mejorar la trabajabilidad del ligante.

El objetivo final de esta propuesta de ensayo es la de caracterizar los distintos tipos de morteros elaborados, con el propósito de valorar su posible aplicación en conservación y restauración del Patrimonio. Con este propósito, se ha efectuado el estudio petrográfico, mineralógico, químico y textural de los materiales. Además, se ha realizado una serie de ensayos técnicos según las distintas mezclas preparadas tanto de mortero fresco como endurecido. La tipología de ensayos todos ellos recogidos en normativa estandarizada tiene carácter tanto destructivo como no destructivo incluyendo ensayos físicos, mecánicos y ensayos de envejecimiento acelerado de todas las mezclas de mortero elaboradas.

1.2.1 Etapas metodológicas

Desde el punto de visto metodológico y cronológico, las etapas generales a seguir en cada una de las fases de investigación desarrolladas han sido las siguientes (Figura 1):

1ª Fase de investigación: Caracterización del material histórico de construcción

Inicialmente se procedió a la recopilación bibliográfica de toda la información disponible sobre los materiales de construcción (ladrillo y mortero histórico) y sobre las técnicas de construcción e intervenciones realizadas previamente en los Monumentos seleccionados. Posteriormente, se llevó a cabo un muestreo representativo de los distintos materiales históricos en cada uno de los edificios.

El estudio de laboratorio se efectuó a diferentes escalas integrando los resultados de todas ellas para cada material de construcción. La caracterización completa del material antiguo se llevó a cabo a partir de distintas técnicas analíticas entre las que se incluyen: Microscopía Óptica (MO) y

Tratamiento Digital de Imágenes (TDI), Espectroscopía de Infrarrojos mediante transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos-X (DRX), Análisis Dilatométrico (DL), Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG), Espectrometría de Emisión Óptica mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Microscopía Electrónica de Barrido con Energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX) y Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM). A su vez, se efectuó la determinación de las propiedades físicas, hídricas, mecánicas y de durabilidad de los materiales mediante distintos ensayos normalizados.

En primer lugar se realizó el análisis macroscópico de las muestras que consistió en la descripción de las características físicas de los materiales bajo lupa binocular, principalmente sus dimensiones, color, textura, inclusiones, porosidad y grado de compacidad.

El estudio de microscopía óptica (MO) permitió definir los parámetros petrográficos de interés en la caracterización de los materiales de construcción y ornamentación; su composición mineralógica, características texturales y porosidad. El estudio textural de los morteros históricos se completó con el tratamiento digital de imágenes (TDI) a partir de microfotografías representativas y en distintas condiciones de luz (nícoles paralelos y cruzados).

Por otra parte, se aplicaron distintas técnicas analíticas con objeto de conocer las características mineralógicas de las muestras de ladrillo y mortero, ya sea de forma semicuantitativa mediante difracción de rayos-X (DRX) o de forma cualitativa a partir de espectroscopía de infrarrojos (FTIR) o del análisis dilatométrico (DL). Por su parte, los análisis térmicos (ATD-TG) han permitido conocer las características químico-mineralógicas de las muestras de mortero histórico de forma cuantitativa.

A partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), se realizó el estudio morfológico y microestructural de las fases minerales presentes en los materiales analizados. De otro modo, la porosimetría de intrusión de mercurio permitió conocer propiedades hídricas tales como la porosidad abierta y la distribución del tamaño de poro en ambos tipos de materiales. Finalmente, se llevó a cabo el análisis geoquímico de elementos mayores, menores y traza del material cerámico por espectrometría de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

La realización de distintos ensayos de caracterización físico-mecánica y de durabilidad sobre los materiales históricos, ha facilitado el estudio de la relación entre estas propiedades y las características petrográficas-mineralógicas, químicas y texturales de los materiales, con el objetivo último de valorar su estado de conservación. Por otro lado, el estudio comparativo entre ladrillos históricos y de restauración desde el punto de vista de composición, propiedades, hídricas y mecánicas ha permitido predecir el comportamiento, calidad técnica y durabilidad de los ladrillos nuevos y su compatibilidad con el resto de elementos de fábrica.

El estudio arqueométrico del ladrillo histórico se llevó a cabo mediante la combinación de distintas técnicas mineralógicas (MO, DRX, DL), texturales (MO, SEM-EDX) y químicas (ICP-OES), con el propósito de concretar distintos aspectos sobre los procesos tecnológicos empleados en su manufactura, como el tipo de materias primas empleadas y las técnicas de elaboración del material cerámico. La información combinada de las distintas técnicas utilizadas ha servido no sólo para caracterizar distintos tipos de ladrillos sino además para contrastar los diferentes grupos establecidos en cada Monumento y discriminarlos entre sí. El análisis petrográfico bajo el MO ha permitido identificar la composición de matriz y desgrasantes así como caracterizar texturalmente las muestras. Además, las condiciones de cocción han sido establecidas a partir de las observaciones petrográficas al MO, la asociación mineralógica detectada por DRX y el estudio dilatométrico (DL).

Por otra parte, el estudio arqueométrico del mortero histórico se centró en la caracterización de las muestras mediante el uso combinado de técnicas petrográficas (MO), texturales (TDI) y químico-mineralógicas (FTIR, DRX, ATD-TG). Dicha caracterización ha posibilitado clasificar el material investigado así como profundizar en el conocimiento de su tecnología de fabricación; naturaleza de las materias primas, composición y características de ligante y árido, dosificación de la mezcla ligante/árido así como las técnicas empleadas en su elaboración.

2ª Fase de investigación: Diseño y estudio de morteros de restauración

El estudio de nuevos morteros de restauración se acometió partiendo de la base de la caracterización de los morteros existentes en el Patrimonio Mudéjar realizada en la primera fase de la investigación, llevándose a cabo además, un estudio comparativo entre ambos tipo de morteros.

De forma previa a la elaboración de los morteros, se llevó a cabo una amplia recopilación y revisión de las normas técnicas tanto españolas como europeas (UNE, UNE-EN) referentes a morteros de construcción de yeso. Para algunos aspectos técnicos fue necesario realizar diversas modificaciones que se describirán más adelante.

Inicialmente se llevó a cabo el estudio de las materias primas empleadas (ligantes y áridos), desde un punto de vista textural (Granulometría Láser (GL)) y químico-mineralógico (FTIR, DRX y ATD-TG). A continuación, se efectuó el análisis de los morteros en cada uno de sus diferentes estadios, desde la pasta fresca al mortero endurecido, mostrando especial atención a la evolución del mortero en relación al tiempo de curado.

En cuanto al análisis de la pasta fresca, se realizó el estudio del tiempo de fraguado de las distintas mezclas de aglomerantes con/sin adición de aditivo retardador del fraguado. La calidad técnica de los morteros dependerá a su vez de su forma de elaboración, características de la pasta y de los cambios que experimente hasta constituirse como una material cohesivo y compacto. Por

ello, han sido analizadas características como el control de la relación entre el ligante y el agua de amasado, las dosificaciones ligante/árido, la trabajabilidad de la pasta así como la consistencia mínima de los morteros de restauración diseñados.

Por su parte, el estudio del mortero una vez endurecido se realizó atendiendo a tres aspectos principales: el control de su calidad técnica, el seguimiento de sus propiedades físicas-mecánicas y la evolución de la carbonatación de los morteros respecto al tiempo de curado. Las técnicas analíticas y ensayos normalizados empleados se detallan a continuación:

❖ **Análisis petrográfico-mineralógico, químico y microestructural:** Se utilizó para conocer en detalle la composición, textura y microestructura del mortero. Las técnicas empleadas han sido MO, FTIR, DRX, ATD-TG y SEM-EDX. Además, el control del proceso de carbonatación en los morteros elaborados se siguió de forma experimental a partir del uso combinado de DRX, ATD-TG y SEM-EDX.

❖ **Ensayos físico-mecánicos:** Se emplearon para caracterizar distintas propiedades como el grado de homogeneidad y anisotropía en los morteros, propiedades hídricas y distribución del sistema poroso y para conocer su comportamiento en obra. Fueron efectuados sobre un gran número de probetas garantizando la repetitividad de la medida. Las propiedades determinadas fueron:

a) Propiedades mecánicas: Se realizó la medida de las resistencias a compresión y flexión de los morteros. Estas determinaciones permiten predecir la durabilidad de las muestras y su comportamiento en obra. De forma paralela, se llevó a cabo un seguimiento de la evolución de la resistencia mecánica de los morteros en función del tiempo de curado.

b) Propiedades hídricas: Parámetros como la absorción-desorción libre de agua, la succión de agua por capilaridad, porosidad accesible al agua o las densidades real y aparente, fueron determinados a través de ensayos normalizados para la caracterización del material sano y, por comparación, para la evaluación de su durabilidad mediante ensayos de envejecimiento acelerado. Los resultados han sido contrastados con los obtenidos mediante PIM.

❖ **Ensayos de envejecimiento acelerado:** Este tipo de ensayos resultaron de gran importancia para evaluar la calidad técnica y la durabilidad de los morteros de restauración. Los ensayos propuestos para determinar la resistencia a los ciclos de envejecimiento acelerado fueron los de humedad-sequedad y hielo-deshielo.

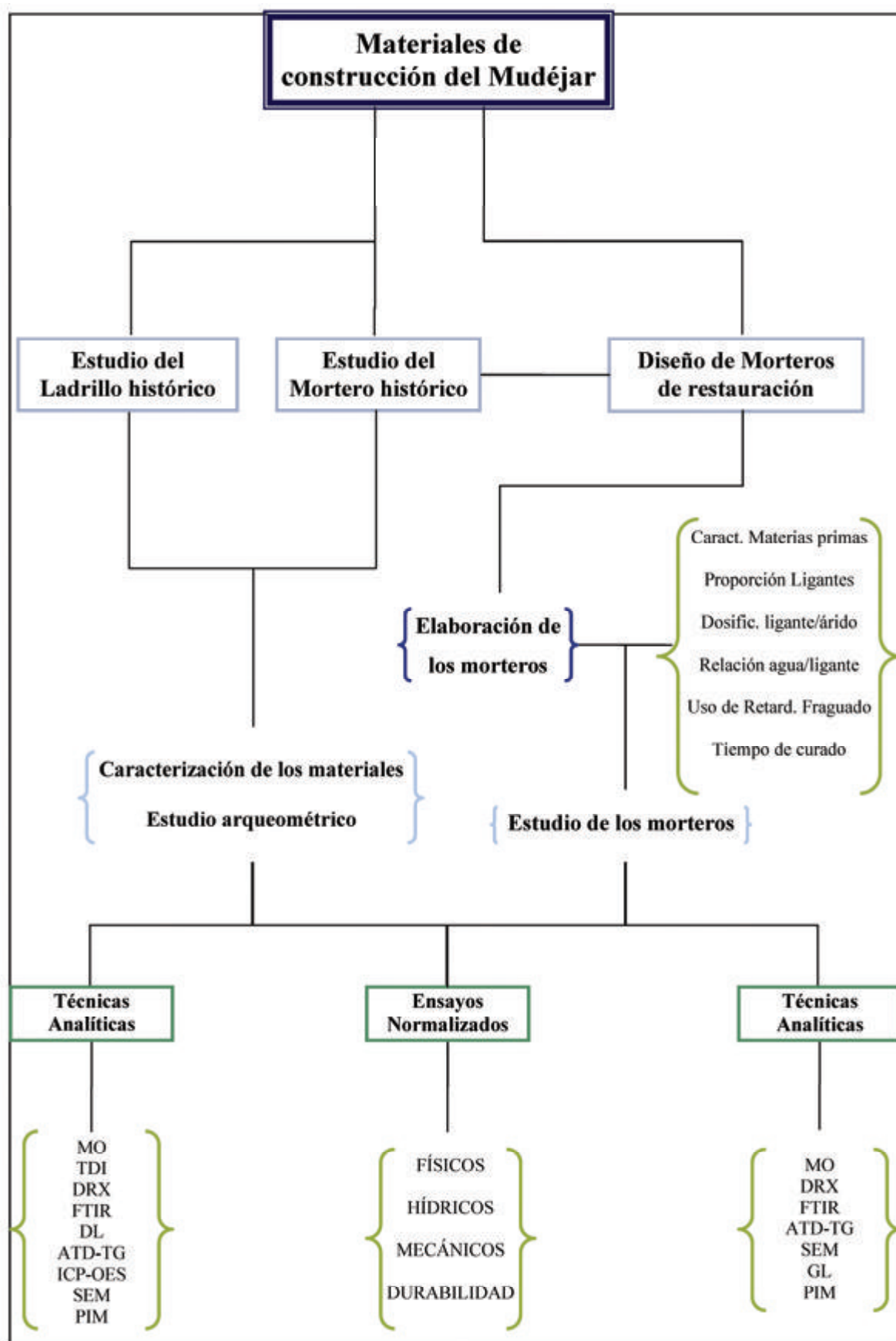


Figura 1. Diagrama que representa las etapas metodológicas desarrolladas en la investigación.

1.3 Antecedentes históricos

El material cerámico y los morteros son dos de los productos artificiales más antiguos creados por el hombre. El uso del ladrillo para las construcciones de albañilería debe remontarse a las poblaciones de la Antigüedad que vivían en llanuras debido a la escasez de material rocoso (Cultrone, 2006). Por su parte, el origen del mortero va ligado a los descubrimientos del yeso y la cal; su origen no parece claro, hay autores que lo sitúan en el comienzo de la prehistoria junto con el descubrimiento del fuego y la posibilidad de calcinar rocas (Ontiveros, 2001). A continuación, se resumen las etapas más significativas de la evolución de estos materiales como elementos de construcción.

1.3.1 Historia del ladrillo

El uso del ladrillo como elemento constructivo es muy antiguo y su historia se remonta a los orígenes de la civilización. Especialmente en la remota Antigüedad, era característico de las regiones llanas así como la piedra lo era de las regiones montañosas. De hecho, fue en la ciudad antigua de Jericó (Palestina), una de las primeras comunidades agrícolas que data del milenio VIII a. C., donde fue encontrado el que se cree el ladrillo más primitivo del mundo (Campbell, 2004).

La primera civilización que desarrolló el ladrillo de barro o adobe fue la mesopotámica (X-VIII milenio a. C.), que surgió en terrenos aluviales entre los ríos Tigris y Éufrates, y donde la materia prima más abundante estaba constituida por arcilla y arena. Sus primitivas construcciones estaban hechas de adobe (arcilla cruda y secada al sol) al que se le solía añadir paja y un elevado contenido de arena para evitar retracciones y agrietamiento durante el secado (Oates, 1990).

La invención del ladrillo cocido, aproximadamente en el año 3500 a. C (Uruk, Mesopotamia) (Figura 2A) permitió la construcción de estructuras permanentes en zonas donde anteriormente no había sido posible. La cocción le dio al ladrillo mayor resistencia que el adobe y la ventaja añadida respecto a la roca de que se le podía dar forma con facilidad y ofrecía la posibilidad de realizar infinitas reproducciones de diseños ornamentales. Por tanto, el ladrillo fue reconocido rápidamente como un material más sofisticado que el adobe por lo que era más difícil y costoso de obtener y se reservaba para los revestimientos exteriores y las construcciones de lujo. Así, los constructores sumerios y babilonios levantaron zigurats, palacios y ciudades amuralladas. En ocasiones también los cubrían con esmaltes para conseguir efectos decorativos. Entre las realizaciones más antiguas y famosas destaca el zigurat Inshushinak-Napirisha, construido por el rey Untash-Napirisha (I milenio a. C), o el zigurat Etemenanki, edificio religioso de la dinastía Caldea, (siglo VI a. C). Otros autores citan a Egipto como origen del ladrillo cocido, aunque la abundancia de rocas lo relegó a construcciones de segunda categoría. Sin embargo, fue utilizado en obras sofisticadas de

ingeniería como bóvedas de canales, murallas como la de El-kab, así como algunas pirámides como la de Atribis.

Paralelamente, en América el ladrillo ya era conocido por las civilizaciones prehispánicas. En América central los ladrillos más antiguos fueron localizados en el centro ceremonial de La Venta, (Tabasco, México) perteneciente a la cultura olmeca (1500 a. C - 200 d. C). Sin embargo, aunque la tecnología de fabricación ya había sido introducida, el ladrillo fue utilizado únicamente de forma esporádica, predominando la arquitectura de tierra y adobe y reservando el uso del ladrillo sólo como un complemento estructural. Ciudades como Tizatlán, Tecuaque, Ocotelulco o Tlaxcala han sido señaladas como lugares en donde las características físicas del ladrillo se aprovecharon para formar parte de las construcciones, aunque la expresión más sobresaliente de arquitectura monumental que incorpora al ladrillo como elemento de construcción es Comalcalco, perteneciente a la civilización Maya. En Comalcalco, se recurrió al ladrillo para la construcción de plataformas, muros, pilastras y bóvedas de templos manufacturados en una amplia variedad de formas, pesos y medidas (Figura 2B).

Por otro lado, en China se desarrolló entre los años 500 a. C y 1000 d. C una sofisticada industria del ladrillo, completamente diferente a la de Occidente. Los ladrillos chinos son posteriores al descubrimiento de los ladrillos en Mesopotamia, aunque anteriores a su desarrollo en la antigua Roma. El primer empleo documentado del uso de ladrillo fue en la chimenea de una fundición en la provincia de Xinzheng, Henan, y data de la época de las luchas feudales (475-221 a. C). En China se experimentó con las formas y tamaños del ladrillo, de una manera más imaginativa que en Occidente creándose por ejemplo grandes baldosas para los suelos, paredes y techos o grandes ladrillos huecos para las tumbas que llegaban a ser tan grandes como los féretros que encerraban (Yuanzhao y Yangzheng, 1986).

En Europa, la técnica de construcción en ladrillos continuó en las civilizaciones de Grecia y Roma. Se dispone de escasa información sobre el uso del ladrillo en la civilización griega. La arquitectura primitiva, como es lógico, era extremadamente simple y las edificaciones de uso corriente se realizaban con ladrillo de barro, por el reducido coste y su rapidez de ejecución. No obstante, a pesar de la existencia de un complejo comercio de cerámica arquitectónica y del empleo masivo de la teja de terracota para las ornamentaciones de los tejados, el uso del ladrillo cocido nunca llegó a generalizarse (Campbell, 2004). En cambio, el hábito de construir muros con ladrillo en la civilización romana empezó durante el reinado de Augusto (27 a. C - 14 d. C) y se empleó sin interrupción hasta el final del Imperio. Durante este tiempo, la cultura del Imperio romano fue una de las grandes difusoras de la construcción en ladrillo. En el segundo de sus diez libros sobre la arquitectura, Vitruvio trata largamente de este material; explica el proceso de manufactura, el tipo de materia prima a emplear y las dimensiones que se solían utilizar (Vitruvio, 2006). El uso del ladrillo cocido permitió a la cultura romana la edificación de complicadas estructuras como los

acueductos, puentes y termas, debido a que a la accesibilidad de las materias primas se añadía la posibilidad de producir grandes cantidades de ladrillo a corto plazo, con la consiguiente reducción de coste y tiempo (Adam, 1989). El ejemplo más espectacular de obra de ladrillo con ornamentación que ha sobrevivido hasta nuestros días son los mercados de Trajano (98-117 d. C) (Figura 2C).

Durante el periodo bizantino, los ladrillos fueron fabricados de la misma forma que sus homólogos romanos aunque fueron introducidas innovaciones fundamentalmente en las decoraciones geométricas, ingeniosidad de aparejos, solidez constructiva y calidad de morteros de unión (Ousterhout, 1998). Las iglesias de Rávena (Figura 2D) o Estambul son ejemplos característicos de construcciones realizadas con ladrillo bizantino.

Los musulmanes, que heredaron por razones geográficas las artes de Asiria, Caldea y Persia propagaron la arquitectura de ladrillo por todos los países que conquistaron y supieron conferir valor de arte a las obras de ladrillo, con la creación de geometrías como la forma de espina de pez o las ménsulas escalonadas. Entre los grandes edificios de ladrillo de este periodo se encuentran el palacio de Ukhaïdir en Irak (750-800 d. C), la gran mezquita de Al-Mutawwakil en Samarra (848-852 d. C) (Figura 2E) o la tumba de los samaníes en Bujara, Uzbekistán (900 d. C).

También la cultura cristiana desarrolló, especialmente en Europa, grandes obras hechas con ladrillo. Durante los primeros siglos de la Edad Media fue característica la reutilización de ladrillos procedentes de edificios en ruina o almacenados, de modo que los materiales no resultaban homogéneos ni en color ni en tamaño y eran por lo general, de mala calidad (Cultrone, 2006). Durante el siglo XI, volvió el interés hacia la fabricación en ladrillo, siempre basada en sus precedentes romanos y bizantinos, por lo que la calidad de estos materiales fue mejorando hasta el final de la Edad Media.

En Italia, el arte del ladrillo está estrechamente ligado al valle del Po, siendo las grandes ciudades de Milán, Bolonia o Pavía donde se dio el mayor desarrollo en la construcción de ladrillo durante la Edad Media, llegando incluso a reproducir con el ladrillo lo que se hacía en roca con el arte Gótico en el resto de Europa. En Francia, donde la roca era abundante, la arquitectura del ladrillo se desarrolló mucho menos. Iglesias como la de Saint-Sernin en Toulouse o la catedral de Albi (Figura 2F) son de ladrillo. En el norte de Europa la tradición del ladrillo desaparecida con la caída del Imperio romano, reapareció en Dinamarca y Alemania a partir del siglo XII aunque los mejores ejemplares de obra de ladrillo en Alemania son del siglo XV y XVI y abundan principalmente en el norte, dentro de la corriente arquitectónica denominada “Backsteingotik” o gótico de la piedra cocida (Campbell, 2004). Con habilidad extraordinaria, imitaron las formas ojivales de piedra, llegando a levantar obras como Santa Catalina, la Casa del Ayuntamiento de Brandeburgo y diversos edificios de Rostock o Munich (Figura 2G). De Inglaterra se conocen

edificaciones de ladrillo en estilo románico del siglo XIII, como la abadía de San Albano. Durante el siglo XV destacó la ornamentación en aparejos romboidales en muchas construcciones como el palacio de Hampton Court (Figura 2H).

En España, los musulmanes fueron grandes constructores en ladrillo, pudiendo destacarse dos obras de la arquitectura andalusí fundamentales: La Mezquita de Córdoba (siglos VIII-XII) y La Alhambra de Granada (siglos IX-XV). La Mezquita de Córdoba tiene diversas partes de ladrillo ya sean constructivas o decorativas, pudiendo destacarse la tendencia a revestir el ladrillo con una fina capa de mortero, sobre el que se pintaba, a su vez, un fingido ladrillo. En Granada, ya desde las más antiguas partes de la Alcazaba de la Alhambra destaca el papel constructivo del ladrillo (Figura 2I). En este caso, el aspecto decorativo ya no es tan importante ya que en la parte más fastuosa del palacio son las yeserías y las cerámicas esmaltadas los elementos que destacan.

Del arte musulmán nació el mudéjar español, un arte nuevo que se presenta como síntesis de dos tradiciones diferentes, la islámica y la cristiana y que continuó el uso del material cerámico tanto en la mampostería como en la brillante ornamentación de sus construcciones. En este sentido, la característica tan esencial de la arquitectura mudéjar de decorar a la vez que se construía, implicó que los alarifes mudéjares destacaran por la amplia cantidad de módulos y formas aplantilladas de ladrillo diseñadas para sus construcciones (Escribano y Jiménez, 1980). A la pervivencia del arte hispano-musulmán, en la arquitectura mudéjar se unió la capacidad de adaptación de nuevas formas de decoración cristianas (góticas y renacentistas) (Álvaro Zamora, 2006). La arquitectura mudéjar fue desarrollada entre los siglos XII-XVI y se localizó dentro de la Península Ibérica en los focos principales de Toledo, Aragón y Andalucía dejando magníficas obras como la mezquita del Cristo de la Luz (Figura 2J) y Santiago del Arrabal en Toledo o las Torres de Teruel (Figura 2K) y las Iglesias de San Pedro y de la Magdalena en Zaragoza.

A partir del siglo XVIII, en Europa, la complejidad y habilidad en la arquitectura y las mejoras técnicas derivadas del comienzo de la revolución industrial, introdujeron una considerable precisión en la manufactura y uso de ladrillos. Esta mutación se reflejó en la producción de material con formas más complejas, de elevada calidad, color uniforme y mejor cocido (Cultrone, 2006). Durante el siglo XX, el ladrillo tuvo que hacer frente a la construcción con nuevos y modernos materiales como el acero, el hormigón o el cristal, aunque en este siglo se fabricaron y utilizaron más ladrillos que en cualquier otra época de la historia (Campbell, 2004). Diversas corrientes arquitectónicas que introdujeron el ladrillo se desarrollaron durante este siglo, como el Expresionismo o el Art Déco aunque debe ser destacado el Modernismo, corriente que bajo influencia de los estilos orientales, adoptó profusamente el uso de la cerámica como elemento decorativo en la construcción. En España existen ejemplos importantes como el Parque Güell en Barcelona.

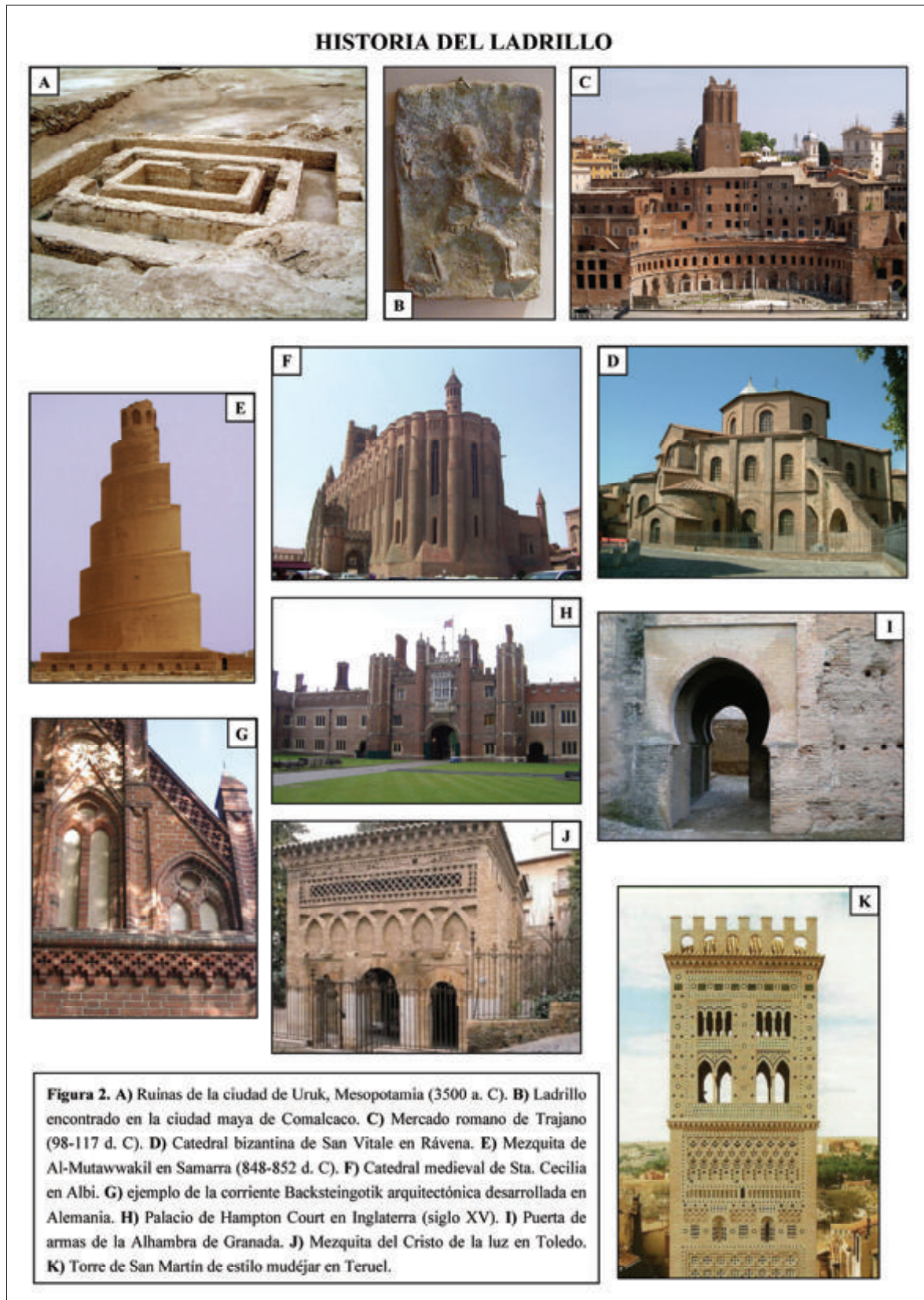


Figura 2. Fotografías representativas de la historia del patrimonio construido en ladrillo.

1.3.2 Historia del mortero

En este apartado se hará referencia fundamentalmente a la historia del mortero de yeso, sus técnicas y aplicaciones aunque sin olvidar a la cal, que le acompaña y complementa en muchos aspectos de su desarrollo a lo largo de la historia.

Nuevamente como ya ocurriera con los ladrillos, el uso de los morteros comienza en las civilizaciones prehistóricas ubicadas en el cercano Oriente y Mesopotamia, civilizaciones con un amplio conocimiento de los materiales de construcción y sus técnicas de empleo.

Parece ser que las primeras aplicaciones del yeso fueron realizadas en la ciudad de Çatal Hüyük, (Turquía) en el VI milenio a. C (Figura 3), donde se han descubierto los revestimientos más antiguos y mejor conservados localizados en suelos, muros y techos de las viviendas e incluso en los hornos (Gárate, 1999; Díez, 2004). Para otros autores este supuesto “enyesado” es un mortero de tierra arcillosa con abundantes restos de cenizas y restos de huesos (Álvarez-Galindo *et al.*, 1995; Alejandre, 2002). Por su parte, los primeros vestigios del empleo de la cal se remontan al VII milenio a. C en la conocida como la Máscara de Jericó (Figura 3), una calavera cubierta con un emplasto de cal pulido y situada en la ciudad del mismo nombre (Malinowsky y Garfinkel, 1991), la más antigua ciudad neolítica fortificada. Estudios más recientes (Reller *et al.*, 1992), han encontrado en Nevalı Çori (Turquía) restos de utilización de mortero de cal en pavimentos, que datan del X-VIII milenio a. C.



Figura 3. Izqda) Ruinas de Çatal Huyuk (Turquía, VI milenio a. C). Dcha) Máscara de Jericó (VII milenio a. C).

Los egipcios fueron los primeros en utilizar el yeso como aglomerante y adquirieron un amplio conocimiento sobre su fabricación (Cazalla, 2002). Parece ser que emplearon el hemihidrato de yeso, obtenido por calcinación a temperaturas en torno a 120°C (Gárate, 1999). En la pirámide de

Keops (hacia 2600 a. C) el yeso fue utilizado para ensamblar los inmensos bloques de piedra (Díez, 2004). Esta cultura utilizó diversos tipos de yeso en función de su aplicación: yeso de decoración, de acabado y el ya indicado yeso de colocación (Alejandre, 2002).

Los yesos de decoración fueron empleados en Egipto ya en época ptolomeica (IV a. C), como enlucidos de artes industriales o como soporte de las pinturas que decoraban sus templos y monumentos funerarios (Gárate-Rojas, 1999). Estos morteros presentan en su mayoría cantidades importantes de calcita como un añadido intencionado, con el objeto de blanquear la mezcla final favoreciendo su plasticidad y adherencia (Martinet *et al.*, 1992).

Como indica (Álvarez-Galindo *et al.*, 1995), el yeso de acabado fue utilizado para corregir las irregularidades de las superficies tanto de juntas de acabado como de enlucidos de decoración, tras el levantamiento de estructuras arquitectónicas como cimientos y tabiques. La utilización de hemihidrato de yeso obtenido tras calcinación mediante un control adecuado de la temperatura de cocción, le otorgaba un fraguado rápido y buena adherencia al soporte.

Por último, el mortero de yeso empleado en las juntas de bloques de roca era un material obtenido por sobrecocción (T^a superior a 300°C) en el que predominaba la anhidrita insoluble como constituyente esencial (Álvarez-Galindo *et al.*, 1995; Ontiveros, 2001). Este hecho parece corroborar la hipótesis del empleo de anhidrita como material lubricante en la colocación de estos grandes bloques ya que no habría sido posible la utilización de hemihidrato de yeso por la rapidez de su fraguado (Martinet, 1991; Gárate, 1999). Además, en este tipo de yesos se ha identificado la presencia de carbonatos como posible impureza derivada de la materia prima y restos orgánicos posiblemente empleados como aditivos. En este sentido, en el propio templo de Amón en Karnak (2000 a. C) han sido identificados morteros de junta formados por anhidrita insoluble, mientras que los revestimientos que sirven de soporte para las decoraciones de dicho templo están realizados con yeso (Martinet *et al.*, 1992; Gárate, 1999).

Respecto a los morteros de cal, los egipcios no lo emplearon para la construcción, debido posiblemente a la gran cantidad de madera necesaria para los hornos de calcinación de la piedra caliza, aunque se observa su empleo en época ptolomeica relacionada con la invasiones de griegos y romanos (Ontiveros, 2001).

Por tanto, la utilización del yeso en Egipto es una constante en la arquitectura y artes decorativas llegando a limitarse su uso casi exclusivamente a esta cultura durante la Antigüedad. Existen algunas manifestaciones del empleo del yeso en otras culturas como la minoica (III-I milenio a. C) que lo empleaba como base para pinturas al fresco o la etrusca que lo utilizaba en la decoración. Además han sido encontrados restos de yeso en aparejos y soportes de policromía en materiales de época ibérica (Espinosa y Villegas, 1996).

En las antiguas civilizaciones de Grecia (2500 a. C - 200 d. C) y Roma (750 a. C - 476 d. C), los ejemplos del uso de morteros de yeso son limitados ya que ambas culturas fueron pioneras en el empleo, desarrollo y mejora del mortero de cal propiamente dicho. Plinio el Viejo y Vitrubio (Vitrubio, 2006) recogen la utilización de ambos materiales aunque la cal se utiliza de modo mucho más abundante (Dorrego *et al.*, 1998). Basta citar algunos ejemplos de los avances tecnológicos desarrollados por estas dos culturas como la técnica de pulimentado griega, el uso de aditivos como las puzolanas o las chamotas cerámicas para mejorar las prestaciones del mortero, el sistema de aplicación en multicapa de los romanos o el progreso en la hidraulicidad de los morteros. Todo ello tuvo como resultado el empleo en la construcción de morteros de cal de extraordinaria calidad técnica.

Aunque su empleo fue menor, es de esta época (siglo IV a. C) uno de los documentos más antiguos sobre el yeso; el griego Teofrasto en su “Tratado de la Piedra” especifica el uso del yeso como material de ornamentación en frescos, bajos relieves y estatuas y habla de distintas canteras de yeso existentes en Chipre, Fenicia o Siria (Díez, 2004). Los arquitectos griegos utilizaron los morteros de yeso en estucos y revestimientos desde el siglo VIII a. C, aunque con una formulación especial; cal y adición de yeso como ligante mezclado con un árido a base de polvo de mármol, lo que se conoce como “mortero helénico” (Gárate, 1999; Ontiveros, 2001). Ejemplos de este uso se han encontrado en las paredes del Palacio de Micenas y entre los bloques gigantes del antiguo fondeadero de Kition, en Chipre. Por su parte, los romanos emplearon el yeso únicamente en la decoración y como soporte en el trabajo de albañilería, siendo además los primeros en reconocer la profesión de yesaire.

Las civilizaciones precolombinas también utilizaron el yeso como decoración. Como ejemplo se pueden citar la ornamentación del templo de Bonampak o los estucos de Palenque (300-600 d. C) (Figura 4) o Cuzco (Díez, 2004).

Durante la Alta Edad Media y tras la caída del Imperio romano, no hubo grandes progresos técnicos sino más bien una reducción en la calidad de los morteros de construcción usados, fundamentalmente morteros de cal. La explicación puede estar relacionada con la tecnología de fabricación, ya que los componentes seguían siendo los mismos. En este caso se utilizaban materiales de baja calidad, heterogéneos, poco seleccionados y con una mala homogeneización de las mezclas. Además, a estos factores debe unirse la diversificación de técnicas de producción de la cal que provocaba que sus características variaran dependiendo del lugar o del edificio construido en cuestión.

Sin embargo, las técnicas de construcción sí avanzaron en la cultura árabe de época medieval donde tuvieron un desarrollo importante la elaboración de morteros de yeso especialmente para revestimientos y bases de pintura mural aunque también para labores estructurales. La patria de la

arquitectura de yeso es sin duda el Oriente y especialmente Irán, donde el empleo de yeso como material básico fue desarrollado fundamentalmente con el imperio sasánida. Al incorporar los árabes dicho imperio se produjo una difusión de las técnicas constructivas por las tierras del Islam, produciéndose en determinadas zonas como en el Alcázar omeya de Ammán en Jordania (Figura 4) una simbiosis de culturas y técnicas orientales y occidentales que se propagaría con rapidez por todo el territorio conquistado por los musulmanes (Almagro, 1984).

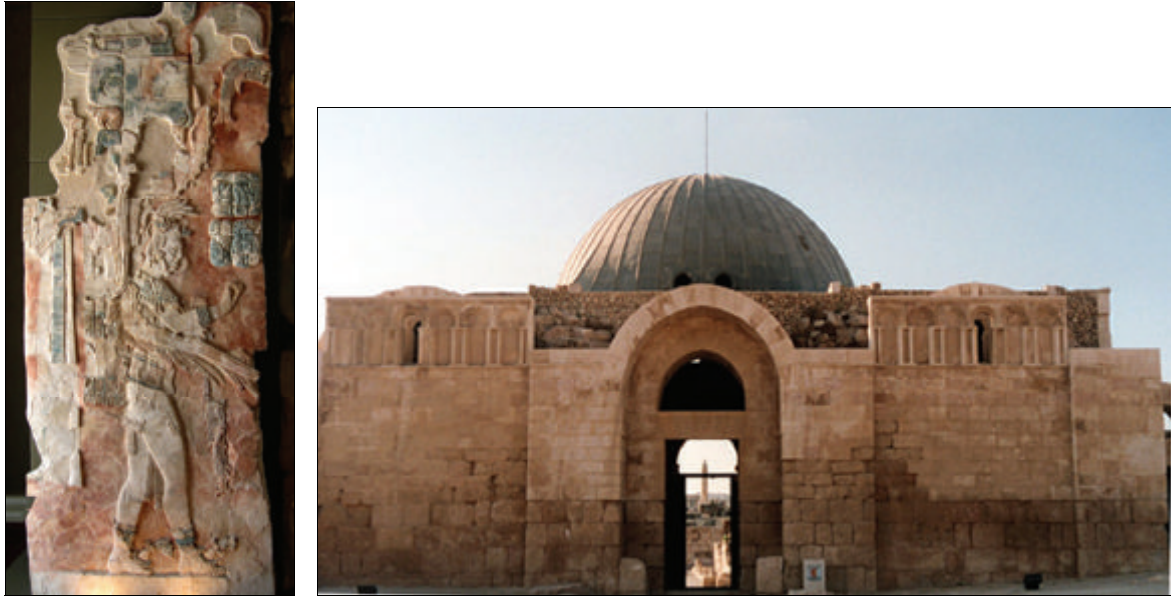


Figura 4. Izqda) Estucos de Palenque (300-600 d. C). Dcha) Alcázar omeya de Ammán (Jordania).

España es uno de los mejores ejemplos de la diversificación del yeso como material de construcción en territorio islámico. El acontecimiento histórico de la invasión árabe (siglo VIII) de la Península Ibérica va a modificar la técnica constructiva radicalmente. Los morteros se preparan en su mayoría de yeso y la decoración es igualmente en yeso. La cal se reserva para utilizarla en lugares y situaciones determinados y casi siempre mezclada con yeso y aditivos (Dorrego, *et al.*, 1998). A partir del siglo VIII, en la Península tanto los morteros de yeso como los morteros mixtos de yeso-cal comúnmente denominados “trabadillos”, se van a emplear en enlucidos, en general policromados de interiores, exteriores, estucos y como mortero de juntas. Pueden ser destacados los trabajos árabes en las yeserías de edificios como la Alhambra de Granada, Mezquita de Córdoba o en el convento de Sta. Clara de Tordesillas.

De nuevo el yeso es uno de los elementos esenciales dentro de la temática constructiva mudéjar. Forma parte de las edificaciones no sólo en su estructura sino también en su decoración y enlucido (Lavado, 1984). En el primer caso, el yeso como material de construcción es utilizado como conglomerante en fábricas de mampostería, muy frecuente por ejemplo en la arquitectura

mudéjar aragonesa. Otra técnica muy característica y ampliamente utilizada son los tapiales de yeso sobre todo para muros internos o elementos que no quedaban vistos. Por otro lado, los enlucidos de yeso han sido la forma habitual de rematar la casi totalidad de los paramentos interiores de las paredes y en muchas ocasiones, de los exteriores. Los enlucidos generalmente presentaban policromías o decoraciones como el esgrafiado en las que se combinaban color e incisión, caso de las iglesias aragonesas de Maluenda, Tobed o Morata de Jiloca. Por último, el yeso es el elemento básico para las decoraciones en relieve o yeserías, tan profusas en el conjunto de la arquitectura mudéjar (Almagro, 1984; Lavado, 1984). Ejemplos de ello tenemos en el palacio de la Aljafería de Zaragoza, la ermita del Cristo de la Luz en Toledo o en la Basílica del monasterio de Guadalupe en Cáceres.

Las razones por las que el uso del yeso ha sido característico primero de las construcciones musulmanas y luego mudéjares son diversas; en primer lugar la abundancia de terrenos de naturaleza yesífera en diversas zonas del conjunto de la Península (localizados principalmente en las cuencas terciarias de Madrid y del valle medio del Ebro) y su facilidad de extracción, justificarían por una parte la utilización predominante de este material. Por otra parte, la tecnología de fabricación y su puesta en obra es ventajosa si la comparamos con la manufactura de la cal ya que ésta última es mucho más compleja.

A partir del siglo XV, primero en el Renacimiento y posteriormente durante el desarrollo del estilo Barroco, se produce una revolución en el empleo de revocos y estucos tanto de yeso como de cal. No hay Monumento de esta época sin grandes decoraciones de yeso. Además, durante esta época el estuco complementó a la escultura y a la pintura empleándose como soporte de policromías (Ontiveros, 2001). En la mayoría de los casos las obras de ladrillo eran revestidas de estuco ya que el uso de roca (ya generalizado) se reservaba para detalles ornamentales (Cazalla, 2002). Debe ser también destacado en esta época el invento de la escayola, atribuido al arquitecto Andrea de Verrocchio (1432-1486) (Mas i Barberá, 2006).

La principal innovación introducida durante el siglo XVIII, fue el descubrimiento, gracias a Smeaton (1756), de los morteros hidráulicos, susceptibles de endurecer bajo el agua. Fue Vicat (1812), estudiando las mezclas de calizas puras y de arcillas, el que demostró que las propiedades hidráulicas dependen de los compuestos que se forman durante la cocción entre la cal y los constituyentes de la arcilla (Álvarez-Galindo *et al.*, 1995). Por otra parte, durante el siglo XVIII la imitación de materiales “ricos” a partir de yeso, fue una constante en los países europeos como Francia, Italia o Inglaterra. La técnica del “marbrage” (procedimiento por el que se imita falso mármol sobre madera) con estucos con policromía o pintadas con aceites secantes o témperas (Gárate, 1999), son ejemplos de este tipo de decoración.

El desarrollo de los morteros actuales comienza en el siglo XIX, con un cemento artificial obtenido por calcinación lenta de caliza molida y arcilla, patentado por James Frost (1811), anticipándose al proceso que después llevó al establecimiento y desarrollo de numerosos cementos hidráulicos artificiales. El más famoso de ellos se conoce como cemento Pórtland (patentado por Joseph Apsdin en 1824), por su semejanza con la roca caliza del mismo nombre. Posteriormente, Johnson (1845) descubre que el clinker, producto de lo que hasta entonces se consideraba como residuo, confería mejores resultados que el cemento Pórtland si se trituraba finamente. Después de la Exposición Universal de 1851, el cemento Pórtland entra en el mercado de la construcción reemplazando a los distintos morteros de construcción, fundamentalmente al de cal, ya que el mortero de yeso era principalmente usado en esta época como apoyo en la albañilería, en revocos y estucados.

En lo que a conservación del Patrimonio arquitectónico se refiere, los cementos han sido usados a partir de entonces de forma indiscriminada provocando daños irreparables por su incompatibilidad con los morteros de fábrica tradicionales. Su alta resistencia, su carácter impermeable y el riesgo de transferencia de sales solubles, alteraban los distintos materiales de construcción. (Furlan y Bissegger, 1975; Ashurst, 1984; Álvarez-Galindo *et al.*, 1995). Por tanto, en la actualidad se ha abierto un enorme campo en la investigación de morteros de restauración (Rossi-Doria, 1986, 1990; Cazalla y De la Torre, 2003), cuya aplicación técnica se basa fundamentalmente en tres premisas; las características del mortero histórico a sustituir, el estudio comparado entre morteros antiguos y de restauración y la compatibilidad con la fábrica histórica del edificio en cuestión.

1.4 Edificios monumentales investigados

De forma previa a la selección de los edificios a investigar, fueron llevadas a cabo visitas tuteladas a diversos Monumentos de arte mudéjar dentro la provincia de Zaragoza que fueron completadas con otras en el ámbito de la Comunidad Autónoma de Aragón. Todos los edificios visitados habían sido fijados como prioritarios para su inmediata intervención en conservación y restauración por parte de la Dirección General de Patrimonio del Gobierno de Aragón.

Con esta actividad se pretendió realizar una valoración previa del estado y conservación del Patrimonio mudéjar aragonés, con objeto de seleccionar tres monumentos representativos desde el punto de vista de los materiales y las técnicas empleadas en su construcción. Dos de los templos seleccionados se localizan en el ámbito urbano de la ciudad de Zaragoza; las iglesias del Abad San Gil y de la Magdalena. El tercer edificio, la iglesia de Sta María de la Huerta, está situado en un ámbito rural, el de la localidad de Magallón (Provincia de Zaragoza) (Figura 5). A continuación, se describen las características artísticas, las intervenciones históricas y el estado actual de cada edificio.



Figura 5. Localización de los tres Monumentos seleccionados para la investigación.

1.4.1 Iglesia de Sta. María de la Huerta (Magallón, Zaragoza)

La iglesia de Santa María de la Huerta también llamada de Nuestra Señora de la Huerta, es un templo mudéjar probablemente de mediados del siglo XIV (Borrás, 1967) que pasó a formar parte del convento que los Padres Dominicos fundaron en Magallón a comienzos del siglo XVII (Echarte, 1980).

Se encuentra situada en el límite sureste del núcleo urbano de Magallón, localidad situada sobre la margen izquierda del río Huecha, en la comarca del Campo de Borja, provincia de Zaragoza (Figura 6). La explanada donde se ubica la iglesia es la zona más baja del municipio, prácticamente a las afueras del casco urbano, junto a la ribera del río. El edificio se asienta a la entrada del pueblo, bien visible desde la carretera, siendo su ábside una de las señas de identidad del municipio y comienzo privilegiado de la visita al mismo (Figura 6A, B, C). Anexo a la iglesia se levanta el antiguo edificio del convento de Dominicos, construido a comienzos del siglo XVII y que cuenta con planta baja de sillar y tres plantas de ladrillo, rodeando la fábrica de la iglesia en la zona del hastial.

Descripción artística

La iglesia es un edificio de mampostería de ladrillo tomado con mortero, con una volumetría importante. Consta de una sola nave de tres tramos, con cabecera en forma de ábside poligonal de siete lados sin contrafuertes. El último tramo de la nave se sitúa entre dos torres de planta rectangular que enmarcan el hastial y actualmente aparecen mutiladas. Los muros laterales están flanqueados por los dos contrafuertes que rematan el ábside, por las dos torres situadas a los pies de la nave y por un contrafuerte intermedio a cada lado. Entre esos contrafuertes y las torres se abren dos capillas a cada lado cubiertas con bóveda de cañón apuntado. Los dos primeros tramos de la nave y el ábside poligonal se cubrían con bóvedas por arista, de las que sólo quedan los arranques. El último tramo, situado entre las torres y de menor longitud, estaba cubierto con bóveda de cañón ligeramente rebajada, resultado de alguna ampliación motivada por el más que seguro hundimiento del alfarje que en su día debió cubrir el coro y la galería. El acceso se localiza en el muro Sur, mediante una sencilla portada en arco de medio punto parcialmente destruido donde se situaba la antigua portada (Mata y Genua, 2005).

La decoración del templo, a pesar de las pérdidas, presenta interesantes elementos propios de la etapa de esplendor del Mudéjar. La mayor parte de la decoración de ladrillo mudéjar se sitúa en el ábside, habiendo llegado a nosotros en aceptable estado de conservación (Figura 6C). Los siete paños contienen grandes lienzos decorados en la zona media y alta, enmarcando los ventanales (Figura 6D), mientras que la parte baja es lisa. Los frisos situados bajo los ventanales están decorados con arcos polilobulados entrecruzados (Figura 6E) y los de la parte superior con cruces de múltiples brazos formando rombos. Además se intercalan diversas bandas decoradas con

esquinillas y los muros se rematan con modillones. De la decoración de ladrillo que se conserva en la torre sur destacan la banda de rasillas en zig-zag y los lienzos de cruces formando rombos, distintas a las utilizadas en el ábside (Borrás, 1967; Escribano y Jiménez, 1980).

Como indica (Borrás, 1985) la decoración en yeso tallado es lo más interesante de la ornamentación de la iglesia. Los ventanales del ábside se cierran con celosías de yeso tallado de tres modelos distintos. Todas incluyen tres columnillas con basa y capitel rematadas por arcos apuntados y un óculo central. Los paños contienen diseños geométricos y ornamentación vegetal que cubren incluso los capiteles (Figura 6F).

También se conservan algunos restos del enlucido original en el interior de los muros cuya principal misión era la de ocultar los defectos de la fábrica del edificio. El revestimiento mural se conserva en aceptables condiciones en gran parte de la cabecera (hasta 5 m del nivel del suelo, altura en la que el mortero se ha perdido apareciendo la fábrica de ladrillo vista) y en los pies de la nave (en los paños oeste, sur y restos en el norte). En la nave sólo se conservan algunos restos aislados, debido al mal estado de los muros y ser la zona más desprotegida. Este tipo de morteros han llamado la atención de varios autores (Borrás, 1967, 1985; Escribano y Jiménez, 1980; Sancho y Hernando, 2002). Se utilizaron de soporte para la decoración y en ellos se pueden apreciar diferentes formas mixtilíneas esgrafiadas (fundamentalmente despiece de sillar de doble línea) y restos de pintura en los paños de la cabecera, simulando telones de escenografías en capiteles y en la moldura de yeso que recorría el templo (Sancho y Hernando, 2002). Destacan por su enorme interés los esgrafiados policromados, en especial los paños a base de entrelazado mixtilíneo.

Intervenciones históricas y estado actual

El proceso de deterioro de la iglesia comenzó a raíz de la desamortización. Actualmente el antiguo templo mudéjar puede considerarse en estado de ruina. Del edificio sólo queda en aceptable estado de conservación el ábside, aunque también se mantienen en pie el hastial, un buen tramo de la torre sur, parte de la torre norte y los muros laterales hasta la altura de las capillas, con una de las bóvedas apuntadas (Figuras 6G, H).

Podríamos destacar dos etapas diferenciadas en el tiempo en las que se concentraron la mayor parte de las intervenciones llevadas a cabo en el templo; La primera de ellas tuvo lugar cuando la iglesia pasó a formar parte del convento de los Padres Dominicos en el siglo XVII. En el muro oeste, los ventanales centrales originales fueron convertidos en una gran abertura de arco rebajado. En esa misma fachada se abrió un gran paso con embocadura enmarcada por un pórtico barroco hacia una capilla también barroca. Además, en la fachada norte quedan restos de una pequeña capilla adosada a una cota más elevada respecto al nivel interior de la iglesia. Durante el siglo XX se han sucedido una serie de intervenciones en el edificio siendo una de las más actuales la llevada a cabo en los años 80 (Navarro y Valero, 1985), en la que se procedió a la reconstrucción de tres

bóvedas sobre las capillas tomadas con mortero de cemento, a la eliminación de edificaciones anexas y a la realización de una serie de reparaciones en la mampostería de ladrillo. Desde el año 2005, el Monumento ha sido objeto de consolidación y protección que permitiera dotarlo de un nuevo uso para la localidad (Mata y Genua, 2005).

1.4.2 Iglesia del Abad San Gil (Zaragoza)

La iglesia parroquial del Abad San Gil es un templo perteneciente al periodo gótico del arte Mudéjar aragonés, construido en la primera mitad del siglo XIV parece ser que por los mismos artistas que trabajaban en la iglesia de La Seo, sobre los restos de una primitiva iglesia románica del siglo XII (García de Paso, 1985). Está situada en el centro de la ciudad, en una de las calles más importantes del trazado histórico.

Descripción artística

Se trata de un edificio de mampostería de ladrillo tomado con mortero que presenta una nave única de tres tramos y dos ábsides poligonales en la cabecera y en los pies, con capillas entre los contrafuertes y tribunas.

La torre campanario conserva el estilo mudéjar, es de planta cuadrada y está situada en el lado meridional de la iglesia. Su estructura es de alminar formada por tres cuerpos, con escalera intramural y cubierta con bóvedas de aproximación de hiladas (Figura 7A, B). La torre está decorada con bellas lacerías entre las que destacan paños de arcos mixtilíneos cuyas ramas forman rombos, frisos de esquinillas (Figura 7C, D) y bandas en zig-zag, con aplicaciones de cerámica vidriada (Borrás, 1985). Las características de la torre mudéjar responden al tipo de iglesia-fortaleza, definido por Borrás (Borrás y González, 1978). Además, este templo es el único caso de iglesia-fortaleza en Zaragoza y, ya que se adelanta cronológicamente al resto de las iglesias de este tipo descritas en Aragón, podría ser el prototipo de donde surgieran los demás edificios que atienden a estas características (García de Paso, 1985).

Entre las numerosas capillas existentes en el templo, puede destacarse la de San Gil conocida al menos desde 1366 y la capilla de la Santa Fe, relacionada con la cofradía del mismo nombre y que mantenía económicamente la parroquia de San Gil desde su fundación en 1218. El retablo mayor es de estilo romanista y se estructura en sotabanco, hoy desaparecido, que estaba realizado en yeso labrado en almohadillas. A este sotabanco le sigue otro en madera de pino que fue terminado en 1631 y al cual fue adosada la construcción de un sagrario (García de Paso, 1985). La sacristía construida entre 1776-1779, también es destacable dentro del edificio al poseer una bóveda decorada con un fresco del pintor Ramón Bayeu.

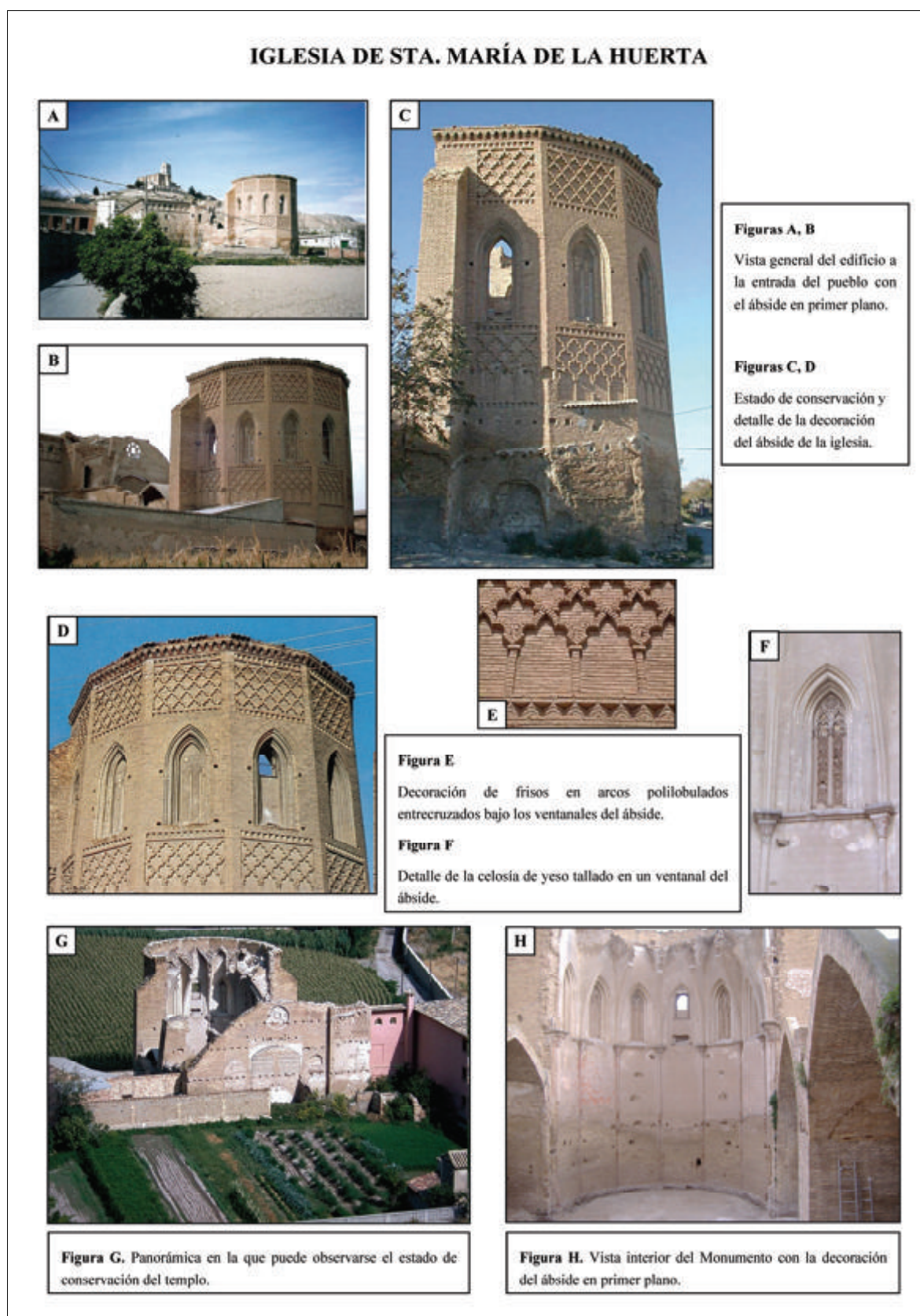


Figura 6. Situación, descripción artística y estado de conservación actual de la iglesia de Sta. María de la Huerta (Magallón, Zaragoza).

Intervenciones históricas y estado actual

A lo largo de la historia del templo, se han sucedido diversas intervenciones entre las que destaca la reforma barroca llevada a cabo entre 1719-1725, que dio lugar a la modificación completa del interior del templo al ser dotado de dos ábsides contrapuestos invirtiéndose su orientación original, e incorporando una nueva decoración de yeserías barrocas a la nave. Al exterior esta reforma afectó a las características mudéjares fundamentalmente al ábside, al abrirse una portada sobre él (Figura 7E). Fueron construidas la cabecera y portada actuales (Figura 7F) y se sustituyeron las bóvedas mudéjares de crucería por una nueva cubierta con bóvedas de cañón con lunetos. (García de Paso, 1985).

A finales del siglo XIX (1894), la iglesia fue declarada en ruina. Las diferentes puertas abiertas con motivo de la reforma barroca habían descompensado las fuerzas de empuje por lo que en 1896 se procedió a su consolidación aunque también fueron llevadas a cabo otras reparaciones y se cambió parte de la decoración de la iglesia. Durante el siglo XX, han tenido lugar distintas reformas, siendo la intervención restauradora emprendida durante el 2006 por Construcciones Rubio Morte, S.A, la que motivó la investigación llevada a cabo en este trabajo. En dicha reforma han sido reparados el muro de la fachada, el ándito y se han rehabilitado el ábside y la torre mudéjares.

1.4.3 Iglesia de Sta. María Magdalena (Zaragoza)

La Iglesia de la Magdalena se considera uno de los templos más antiguos de la ciudad de Zaragoza. Aparece mencionada ya en el año 1126 y fue construida tras la reconquista cristiana de Zaragoza en 1118, lo que la sitúa entre las más antiguas e inmediatas a la reconquista de la ciudad. Todo hace suponer que existió en su lugar un templo románico anterior, que fue demolido y ampliado, como ocurrió con otras iglesias medievales zaragozanas. El edificio actual puede fecharse en la primera mitad del siglo XIV, en pleno apogeo del arte mudéjar. Está situado al final del primer cinturón de la ciudad como es el Coso, que responde a la línea trazada por los romanos, cerca de la plaza de las Tenerías y próxima al río Ebro.

Descripción artística

Según (Borrás, 1985), la fábrica mudéjar del templo responde a la tipología de iglesia de una sola nave de tres tramos cubierta con bóveda de crucería con capillas laterales entre los contrafuertes y un ábside poligonal de siete lados que carece de contrafuertes (Figuras 8A, B).

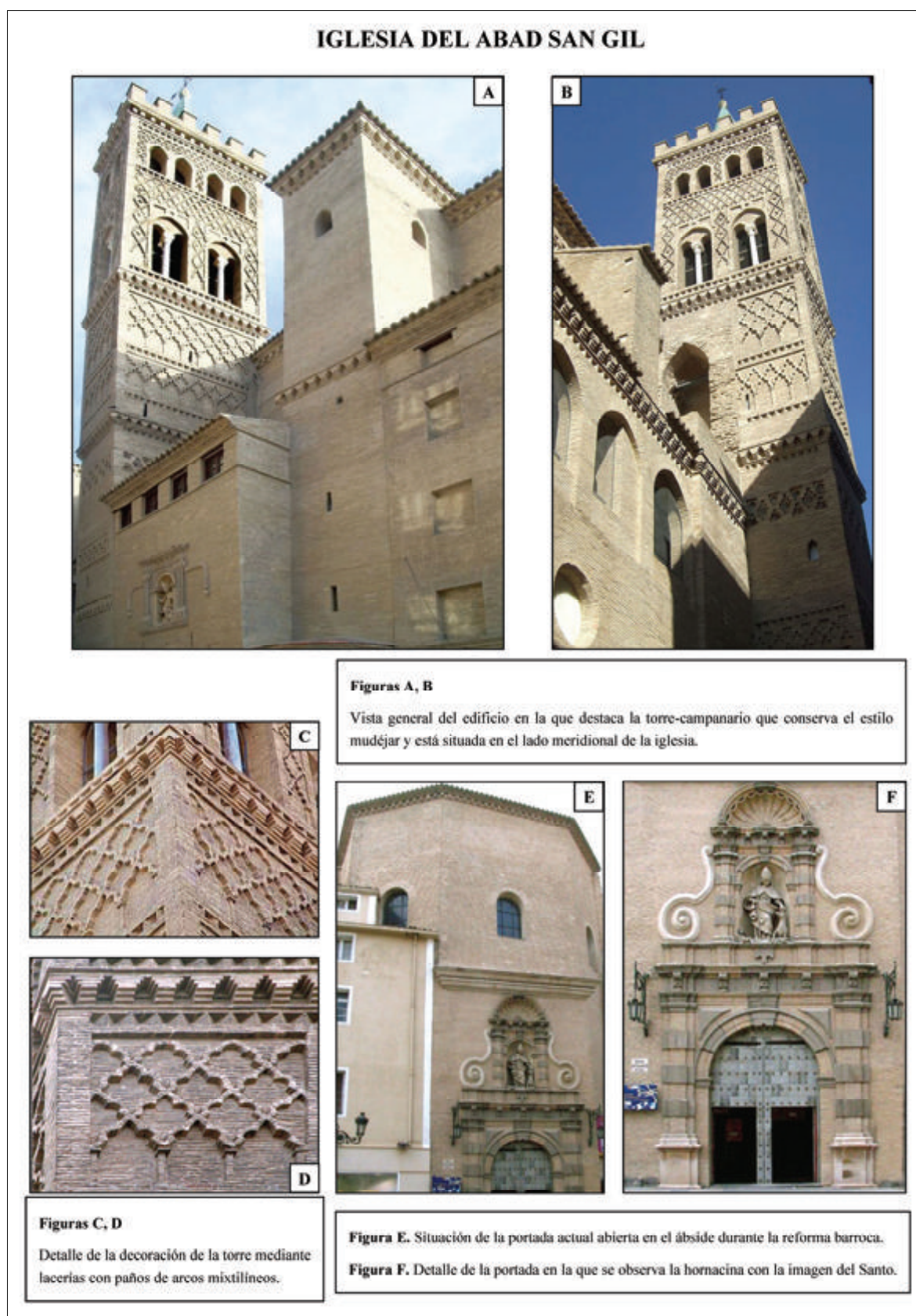


Figura 7. Situación, descripción artística y estado de conservación actual de la iglesia de San Gil Abad (Zaragoza).

La decoración de ladrillo es de gran belleza formal; en la parte baja del ábside se disponen paños de arcos mixtilíneos entrecruzados, bajo la serie de ventanas de arco apuntado y doble derrame (Figura 8C). Sobre estas elegantes ventanas la decoración se hace mediante cruces de múltiples brazos formando la retícula de rombos, bajo el rafe o alero. La puerta original situada en el lado sur de la nave, con arquivoltas apuntadas ejecutada con ladrillo aplanillado, está cegada.

El elemento más sobresaliente es su magnífica torre mudéjar (Figura 8D, E) de planta cuadrada con escalera intramural y que sigue el modelo de las torres turolenses de San Martín y El Salvador. Su estructura responde al modelo de alminar almohade y se divide al exterior en tres cuerpos separados por impostas. En el tramo inferior la decoración se sitúa en la parte de arriba, donde aparece el primer friso de arcos mixtilíneos (Figura 8D). En el segundo cuerpo se abren retardatarias ventanas en arco de medio punto, paños de cruces de múltiples brazos completando la decoración frisos de arcos mixtilíneos. El tercer cuerpo reproduce los vanos de las torres turolenses (Figura 8E) (Borrás, 1985; Fatás, 1991; Laborda, 1995).

Intervenciones históricas y estado actual

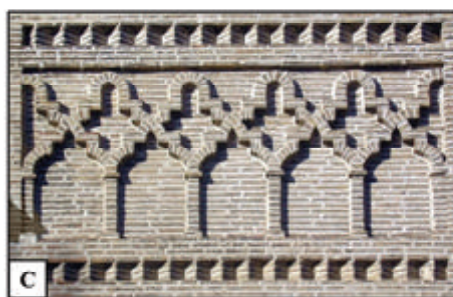
Con la reforma barroca llevada a cabo en el siglo XVIII (1717-1730), se invirtió la orientación de la iglesia y se modificó la decoración interior. Además, fue cerrada la puerta principal hasta entonces situada en la calle Mayor abriéndose una entrada en el ábside mudéjar (Figura 8A) y construyéndose otro presbiterio en el lado opuesto, donde antes estaba el hastial. Interiormente la reforma fue menor que en otras iglesias, ya que se respetaron las bóvedas de crucería sencilla de la nave, sustituyéndose sólo los de las capillas. Además, se ubicó un retablo de José Ramírez de Arellano y otras obras de gran interés como el retablo del Santo Cristo de Damián Forment que actualmente se conserva troceado en dos capillas del templo.

En 1970, Francisco Íñiguez Almech llevó a cabo la restauración de la torre, eliminando parte de las reformas barrocas y devolviendo a la torre su aspecto original. La última intervención en el templo ha tenido lugar durante los últimos diez años y se ha desarrollado en dos fases. La restauración ha sido dirigida por el arquitecto Fernando Aguerri y ha consistido en sustituir la fábrica de ladrillo con mortero de cemento, que se había utilizado en los años 70 para reforzar la torre, por otra de ladrillo cocido con mortero de yeso y cal, que funciona mucho mejor con la fábrica antigua. También se ha recuperado la primitiva portada mudéjar del templo y se ha cubierto con un tejeroz como el que originalmente tenía. Al exterior del templo la reforma ha afectado a las capillas perimetrales y al sistema de drenaje. En un futuro se tiene previsto acometer la rehabilitación interior del templo y la posible musealización de la torre.

IGLESIA DE STA. MARÍA MAGDALENA



Figura A. Vista del edificio con el ábside en primer plano.



Figuras B, C. Decoración del ábside de la iglesia y detalle de los paños de arcos mixtilíneos entrecruzados situados bajo los ventanales.



Figuras D, E. Vista de la torre mudéjar con estructura de alminar almohade en la que puede observarse la decoración en cada uno de los tres cuerpos que la conforman.

Figura 8. Situación, descripción artística y estado de conservación actual de la iglesia de Sta. María Magdalena.

1.5 Muestreo de los materiales

En la realización de este trabajo de investigación, la toma de muestras de los materiales históricos de construcción ha dependido fundamentalmente de las intervenciones de restauración realizadas en cada uno de los edificios, durante el periodo de ejecución del trabajo. Por ello, ha sido necesaria la estrecha colaboración de las Instituciones, en este caso de la Diputación General de Aragón (DGA) y de los responsables y técnicos especializados en cada una de las obras.

De este modo, con motivo de las intervenciones restauradoras desarrolladas en cada uno de los Monumentos investigados entre los años 2006-2008, descritas anteriormente, se planteó la posibilidad de realizar la toma de muestras de los materiales de construcción empleados en los edificios.

De forma previa, se procedió a la inspección “in situ” de cada edificio con la finalidad de establecer los criterios más adecuados para la toma de muestras; aspectos macroscópicos relevantes de los materiales, funcionalidad de estos en el edificio (como unión de elementos constructivos, sujeción y asentamiento de unidades de fábrica), la historiografía de los materiales, e indicadores de alteración y patologías que presentaban.

El muestreo se llevó a cabo a partir de las cartografías en detalle de cada uno de los edificios. La mayor parte de las muestras de material antiguo, tanto de ladrillo como mortero, se tomaron “in situ” en zonas diferenciadas de los edificios: a diferentes alturas, con distinta orientación geográfica y en ocasiones puntuales (Sta. María de la Huerta), de zonas constructivas de cronología supuestamente diferente. De acuerdo a estos fundamentos, se extrajeron muestras mediante el uso de herramientas como martillos, macetas, paletas, cortafíos y cinceles de distinto tamaño.

Gran parte de las muestras recogidas fueron fragmentos irregulares de piezas de ladrillo o de mortero de juntas. Además, fueron extraídas varias muestras conjuntas de ladrillo y mortero de unión asociado. De forma adicional, fueron seleccionadas para el trabajo, una serie de piezas cerámicas completas, almacenadas en los templos de Sta. María de la Huerta y la Magdalena respectivamente.

Con el objetivo de realizar un muestreo representativo y de forma sistemática, fue elaborada una ficha técnica de trabajo siguiendo las indicaciones del programa de Protección y Conservación del Patrimonio Cultural Europeo (Van Balen *et al.*, 1997), para registrar “in situ” los datos directos sobre cada material recogido: tipo de elemento, dimensiones, características macroscópicas (composicionales, mineralógicas, texturales, estructurales y cromáticas), sistema de toma de muestras, condiciones de conservación y un completo reconocimiento fotográfico.

Se han recogido un total de 54 fragmentos de ladrillo antiguo en el conjunto de los monumentos; 29 piezas en la iglesia de Sta. María de la Huerta, 18 en la Magdalena y 7 ladrillos procedentes de San Gil, incluyendo los fragmentos almacenados en los dos primeros edificios. De forma paralela han sido analizados un total de 10 ladrillos utilizados en la restauración de las Iglesias de Magallón y San Gil y procedentes de empresas dedicadas a la producción de ladrillo manual de manera totalmente artesanal.

Por su parte, se extrajeron un total de 50 fragmentos de mortero; 9 muestras de mortero de unión en la iglesia de Sta. María de la Huerta, 17 en la Magdalena y 7 fragmentos procedentes de San Gil. Además fueron seleccionadas a su vez 13 muestras de mortero de enlucido procedentes únicamente de la iglesia de Sta. María de la Huerta y 4 de mortero de revestimiento (1 muestra en Sta. María de la Huerta, 2 en la Magdalena y 1 en San Gil). En esta investigación, la terminología referida a mortero de revestimiento se referirá al material que se utiliza para revestir el muro y que se aplica una vez construido éste pero que sólo tiene funciones de protección, no decorativas.

En la iglesia de Sta. María de la Huerta, se muestrearon materiales de construcción de la mampostería tanto interna como externa de ábside, capillas laterales y hastial así como de la embocadura edificada posteriormente durante el periodo barroco (Figura 9). En la iglesia de San Gil se tomaron muestras en dos zonas bien conservadas del monumento; los paramentos de la fachada y el ándito ambos con orientación noreste (Figura 10), a una altura no inferior a 5 metros, evitando las posibles zonas afectadas por procesos de succión capilar del agua del subsuelo. Por último, en la Magdalena el muestreo se realizó en la mampostería de las fachadas con orientaciones norte y sur respectivamente (Figura 11) a una altura no inferior a 3 metros.

Por otra parte, en las Tablas 1-3 se presenta una clasificación de las muestras independientemente de su tipología, en base a su localización y orientación (Fachada interna-externa) dentro de cada edificio, altura relativa y la estructura arquitectónica donde se encontraban. En la Tabla 1 correspondiente a Sta. María de la Huerta se incluye a su vez la edad estimada de los materiales (estilo Mudéjar o Barroco) en función de la estructura arquitectónica muestreada.

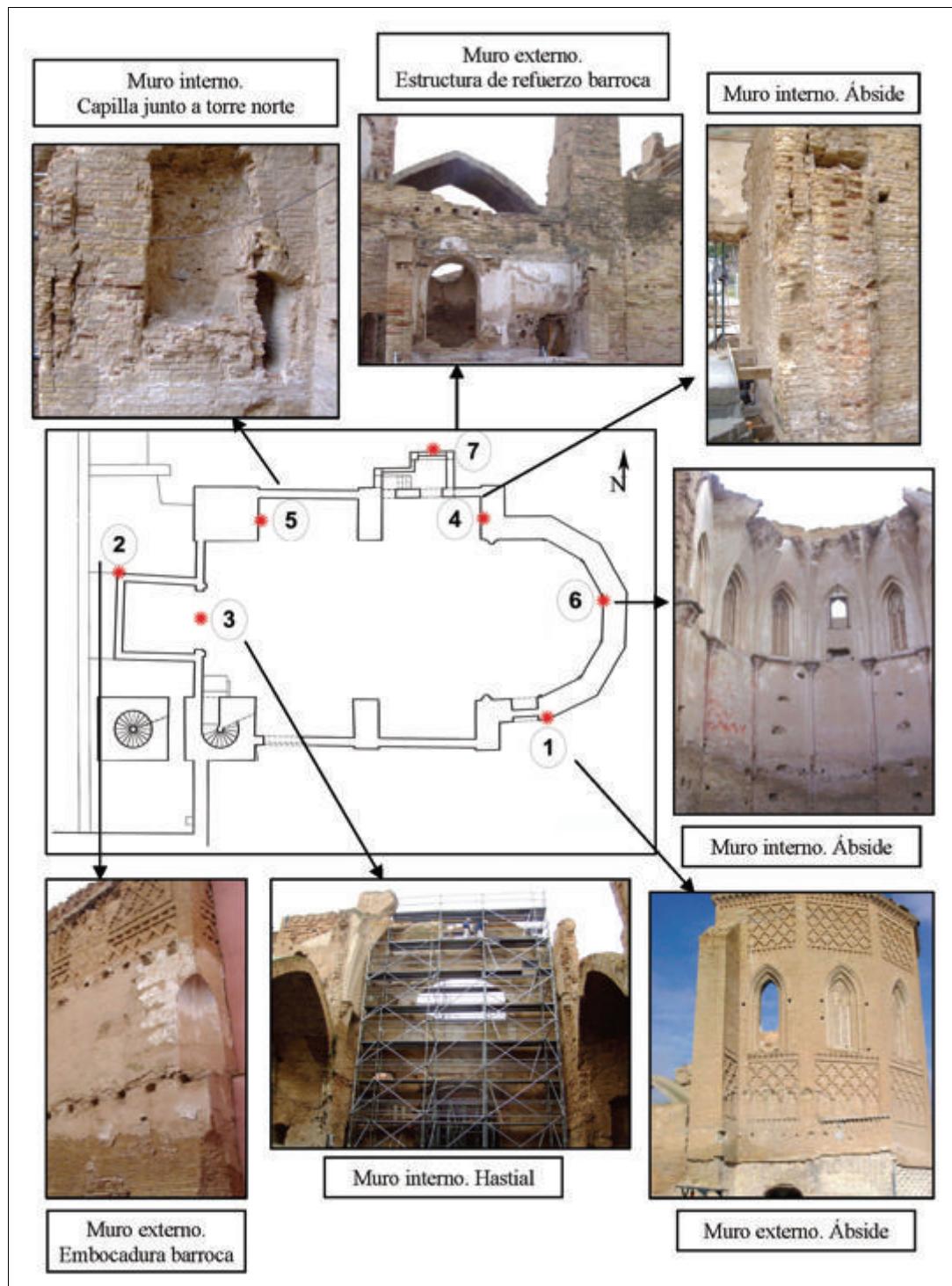


Figura 9. Áreas arquitectónicas de la iglesia de Sta. María de la Huerta donde se llevó a cabo el muestreo.

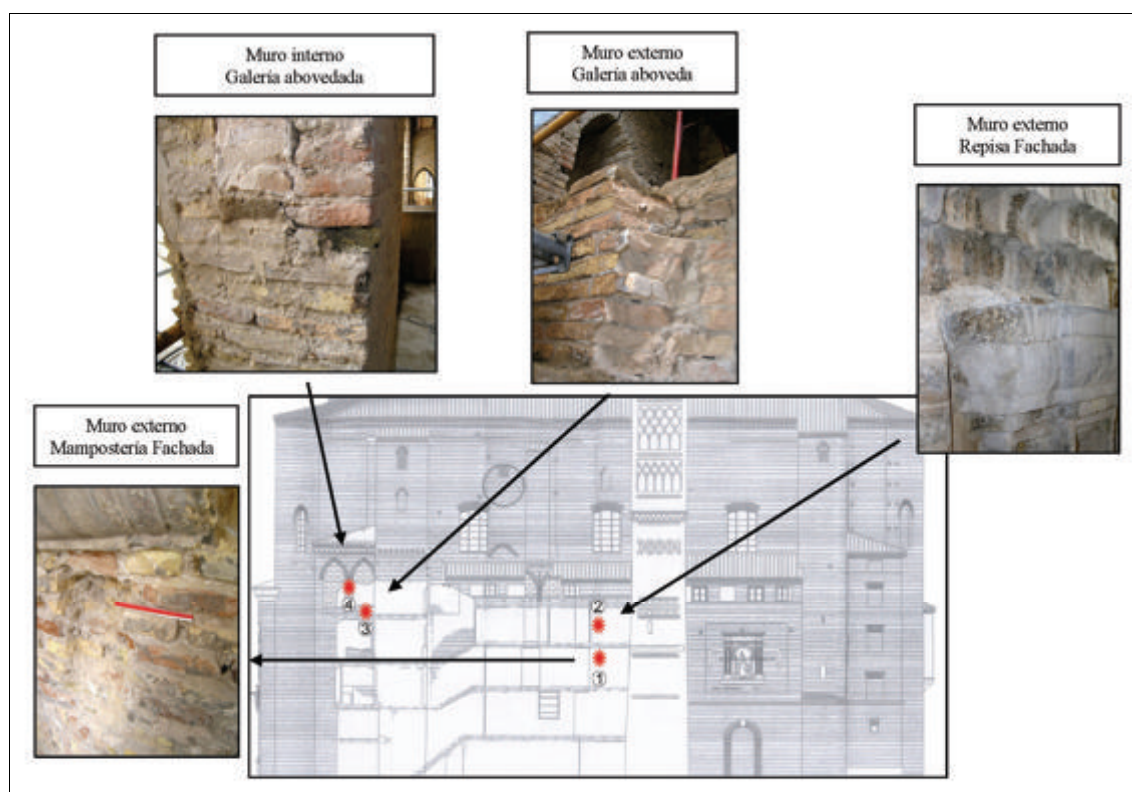


Figura 10. Áreas arquitectónicas de la iglesia de San Gil donde se llevó a cabo el muestreo.

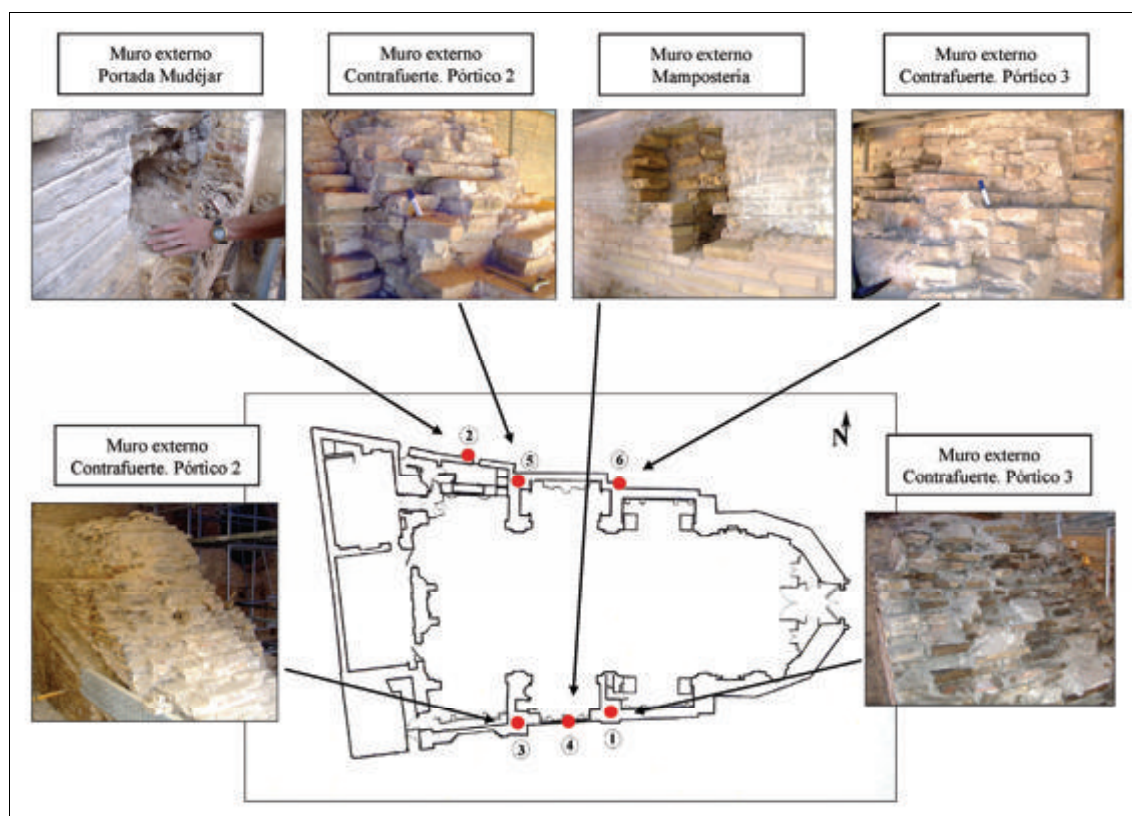
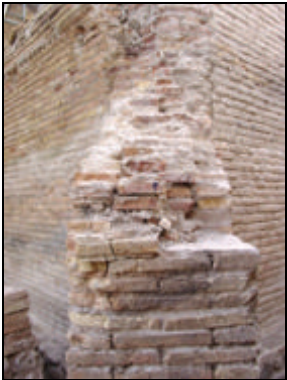


Figura 11. Áreas arquitectónicas de la iglesia de Sta. María Magdalena donde se llevó a cabo el muestreo.

Edificio	Punto muestreo	Muestras	Estructura arquitectónica	Localización Orientación	Altura relativa (m)	Situación muestreo
STA. MARÍA DE LA HUERTA (MAGALLÓN)	1	<i>MGL-1</i> <i>MGL-2</i> <i>MGL-3</i> <i>MGL-4</i> <i>MGL-5</i> <i>MGL-6</i>	Ábside Mudéjar	Muro Externo Sur	0.5-1	
	2	<i>MGL-7L</i> <i>MGL-7M</i> <i>MGL-8L</i> <i>MGL-8M</i> <i>MGL-8L</i>	Embocadura Barroco	Muro Externo Oeste	1-1.75	
	3	<i>MGL-10</i> <i>MGL-11</i> <i>MGL-12</i>	Hastial Mudéjar-Barroco	Muro Interno Oeste	4-7	
	4	<i>MGL-14</i> <i>MGL-15L</i> <i>MGL-15M</i> <i>MGL-16</i> <i>MGL-17</i>	Ábside-Contrafuerte Mudéjar	Muro Interno Norte	1-1.75	
	5	<i>MGL-18</i> <i>MGL-19L</i> <i>MGL-19M</i> <i>MGL-20</i> <i>MGL-21</i> <i>MGL-21M</i> <i>MGL-22</i> <i>MGL-23</i> <i>MGL-24</i>	Capilla junto Torre Mudéjar	Muro Interno Norte	0.5-1	

Edificio	Punto muestreo		Muestras	Estructura arquitectónica	Localización Orientación	Altura relativa (m)	Foto
STA. MARÍA DE LA HUERTA (MAGALLÓN)	6	6.1	MGL-25 MGL-26 MGL-27	Ábside Mudéjar-Barroco	Muro Interno Este	3	
		6.2	MGL-28 MGL-29 MGL-30 MGL-31 MGL-32			5	
		6.3	MGL-33			7	
		6.4	MGL-34			9	
	7		MGL-35 MGL-36 MGL-37 MGL-37M	Estructura de refuerzo Barroco	Muro Externo Norte	0.5-1.5	

Tabla 1. Clasificación de las muestras de Sta. María de la Huerta, independientemente de su tipología en base a su localización y orientación (Fachada interna-externa) dentro del edificio, altura relativa y la estructura arquitectónica donde se encontraban.

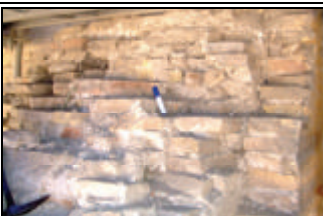
Edificio	Punto muestreo	Muestras	Estructura arquitectónica	Localización Orientación	Altura relativa (m)	Foto
LA MAGDALENA (ZARAGOZA)	1	MGD-1 MGD-2 MGD-3 MGL-4A MGL-4B MGD-15 MGD-15M MGD-16 MGD-17 MGD-17M MGD-18	Contrafuerte Pórtico 3	Muro Externo Sur	5-10	
	2	MGD-5 MGD-6 MGD-8	Portada mudéjar	Muro Externo Norte	3	
	3	MGD-9 MGD-10 MGD-11 MGD-11M MGD-12 MGD-13 MGD-14 MGD-14M	Contrafuerte Pórtico 2	Muro Externo Sur	5-10	
	4	MGD-19 MGD-20	Mampostería entre contrafuertes	Muro Externo Sur	5-10	
	5	MGD-21 MGD-21M MGD-22 MGD-23 MGD-24	Contrafuerte Pórtico 2	Muro Externo Norte	5-10	
	6	MGD-25 MGD-25M MGD-26 MGD-27	Contrafuerte Pórtico 3	Muro Externo Norte	5-10	

Tabla 2. Clasificación de las muestras de Sta. María Magdalena, independientemente de su tipología en base a su localización y orientación (Fachada interna-externa) dentro del edificio, altura relativa y la estructura arquitectónica donde se encontraban.

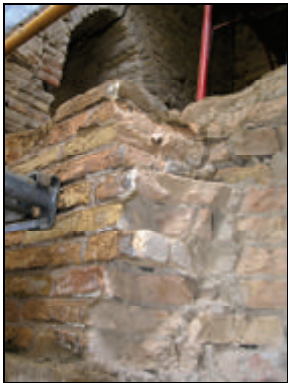
Edificio	Punto muestreo	Muestras	Estructura arquitectónica	Localización Orientación	Altura relativa (m)	Foto
SAN GIL (ZARAGOZA)	1	<i>SGL-1</i> <i>SGL-2</i> <i>SGL-3</i> <i>SGL-4</i> <i>SGM-1</i> <i>SGM-2</i> <i>SGM-3</i> <i>SGM-4</i>	Mampostería Fachada	Muro Externo Noreste	5	
	2	<i>SGM-5</i>	Repisa Mampostería	Muro Externo Noreste	7	
	3	<i>SGL-5</i> <i>SGL-6</i> <i>SGM-7</i> <i>SGM-8</i>	Interior Galería Abovedada	Muro Externo Noreste	10-15	
	4	<i>SGL-7</i> <i>SGM-6</i>	Galería Abovedada Fachada	Muro Externo Noreste	10-15	

Tabla 3. Clasificación de las muestras de San Gil, independientemente de su tipología en base a su localización y orientación (Fachada interna-externa) dentro del edificio, altura relativa y la estructura arquitectónica donde se encontraban.

1.5.1 Descripción macroscópica

1.5.1.1 Ladrillo

Todos los ladrillos muestreados presentan *de visu* unas características similares. Son ladrillos macizos, planos, aplantillados y con unas dimensiones cuando se conservan las piezas enteras que varían para la soga entre 34-35 cm, de tizón 15-17 cm y de grueso entre 4-6 cm en todos los edificios (Tabla 4). Este módulo ha sido considerado por (Pavón, 1967), de tipo almohade, doblando la longitud a la anchura, para permitir el característico aparejo diatónico (Escribano y Jiménez, 1980). Las características macroscópicas de las muestras de ladrillo antiguo seleccionadas para la investigación se resumen en la Tabla 5.

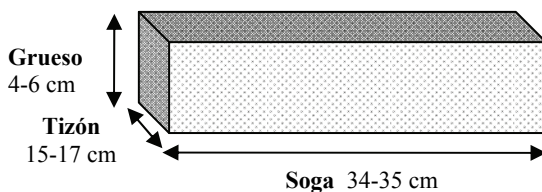
Edificio	Soga (mm)	Tizón (mm)	Grueso (mm)	Observaciones
Sta. María de la Huerta	340-350	150-170	38-56	 Grueso 4-6 cm Tizón 15-17 cm Soga 34-35 cm
San Gil	340-350	150-160	41-49	
La Magdalena	340-350	150-160	34-55	

Tabla 4. Dimensiones de los ladrillos seleccionados para la investigación.

La forma de las piezas es irregular, no existe gran paralelismo entre sus caras y las superficies se presentan en ocasiones alabeadas como resultado del proceso de fabricación. Superficialmente, en los ladrillos pueden observarse pátinas de suciedad (Figura 12) y abundantes restos blanquecinos de mortero. La mayor parte de las muestras presenta un buen estado de conservación con piezas que presentan una estructura densa y compacta.

La tonalidad es la característica de mayor diferenciación de las piezas y está influenciada directamente por el proceso de cocción, distinguiéndose coloraciones que oscilan entre el amarillo y el rojizo (Figura 12) (Igea *et al.*, 2008). Es frecuente que el color tenga variaciones en la propia superficie externa (Figura 12) o entre la superficie externa e interna del ladrillo con una tonalidad más intensa en ésta última. Además, también se han observado en algunas piezas variaciones de color entre distintas zonas de la propia matriz (Figura 12).

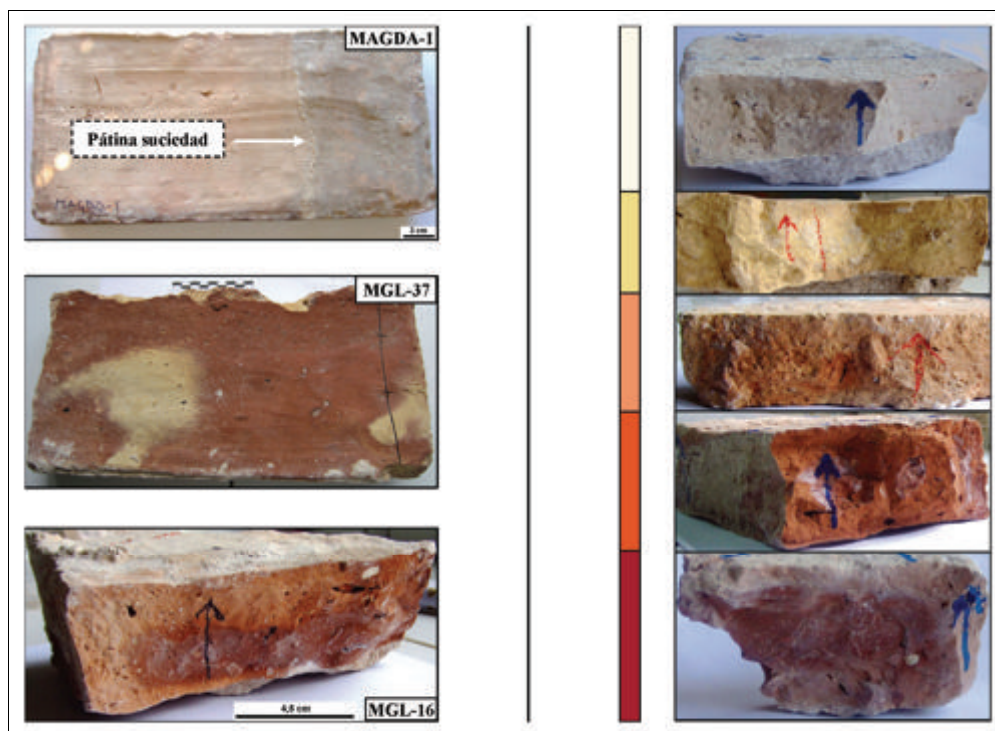


Figura 12. Características macroscópicas de las piezas cerámicas. Izqda: Pátina de suciedad (arriba), variación de color en la superficie externa (centro) o entre distintas zonas de la matriz (abajo). Dcha: Variabilidad cromática que presenta el conjunto de los ladrillos. Se distinguen coloraciones que oscilan entre el amarillo y el rojizo.

Si se observa en corte fresco, las piezas presentan una matriz que puede variar desde homogénea a ligeramente heterogénea con presencia de bandeados composicionales con variaciones de color y abundante macroporosidad. Los poros presentan morfología muy variada siendo característica la presencia de fisuras y grietas, sobre todo en las piezas de Sta. María de la Huerta (Figura 13A). De forma puntual pueden apreciarse flujos de vitrificación en algunas muestras (Figura 13B).

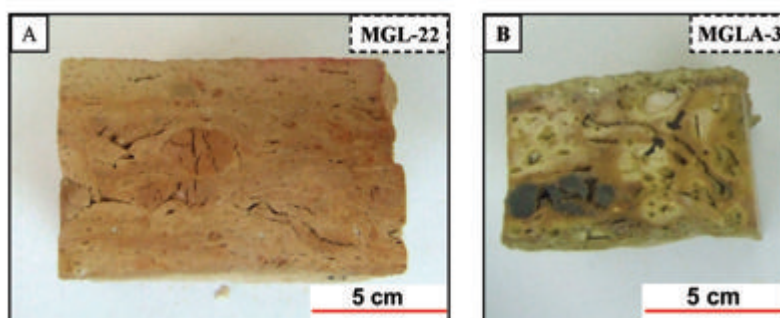


Figura 13. Características de la matriz de las piezas. A) Porosidad en forma de fisuras y grietas. B) Presencia de flujos de vitrificación.

Edificio	Tipo de Muestra	Muestra	Color (Obs. Visual)	Observaciones Corte transversal
STA. MARIA DE LA HUERTA (MAGALLÓN)	Fragmento "in situ"	MGL-1	Rosado	Hom
		MGL-3	Anaranjado	Hom
		MGL-4	Amarillo claro	Hom
		MGL-5	Rojizo	Lig. Hom., G
		MGL-7L	Anaranjado-rosáceo	1 er. P
		MGL-8L	Amarillo	Lig. Hom.
		MGL-9	Rojizo	Lig. Heterog., G
		MGL-14	Amarillo	1 er. P
		MGL-15	Amarillo	1 er. P
		MGL-16	Rojizo	1 er. P
		MGL-17	Anaranjado	1 er. P
		MGL-18	Anaranjado	1 er. P
		MGL-19L	Amarillo	1 er. P
		MGL-20	Rojizo	1 er. P
		MGL-21	Amarillo	1 er. P
		MGL-22	Anaranjado	1 er. P
		MGL-35	Anaranjado	1 er. P
		MGL-36	Amarillo	1 er. P
		MGL-37	Rojizo	1 er. P
	Fragmento Almacenado	MGL-A-1	Amarillo claro	1 er. P
		MGL-A-2	Amarillo	Lig. Hom., P
		MGL-A-3	Amarillo-rosáceo	1 er. P
LA MAGDALENA (ZARAGOZA)	Fragmento "in situ"	MGL-4	Rojizo	Lig. Hom., G
		MGL-A-5	Anaranjado	Lig. Hom., P
		MGL-A-6	Anaranjado	1 er. P
		MGL-A-7	Anaranjado-rojizo	Lig. Hom.
		MGL-A-8	Rojizo-amarillo	Lig. Hom., P
		MGL-A-9	Amarillo claro	Lig. Hom., P
		MGL-A-10	Amarillo claro	Lig. Hom.
LA MAGDALENA (ZARAGOZA)	Fragmento Almacenado	MGL-1	Amarillo	Hom.
		MGL-2	Rosáceo	Lig. Hom., P; G
		MGL-3	Rojizo	Lig. Hom., P; G
		MGL-4	Amarillo claro	Hom.
		MGL-5	Rosáceo-amarillo	Lig. Hom., P
		MGL-6	Rosáceo-amarillo	Lig. Hom., P
		MGL-7	Amarillo-rojizo	1 er. P; G

Tabla 5. Situación y características macroscópicas de las muestras de ladrillo antiguo seleccionadas para la investigación. Hom: Matriz Homogénea; Het: Matriz Heterogénea. G: Presencia de grietas y fisuras; P: Abundantes macroporos.

La pasta está muy depurada y presenta una textura muy fina con inclusiones muy minoritarias, aunque puntualmente se observan fragmentos de roca con tamaños que pueden superar el centímetro. Es muy característica la presencia de pellas arcillosas de composición similar a la matriz, en ocasiones de gran tamaño (mm-cm). Estas pellas de arcilla presentan microgrietas abundantes, pudiendo desarrollar este tipo de porosidad englobando al propio grano (Figura 14). En términos generales la cocción de las piezas es oxidante.

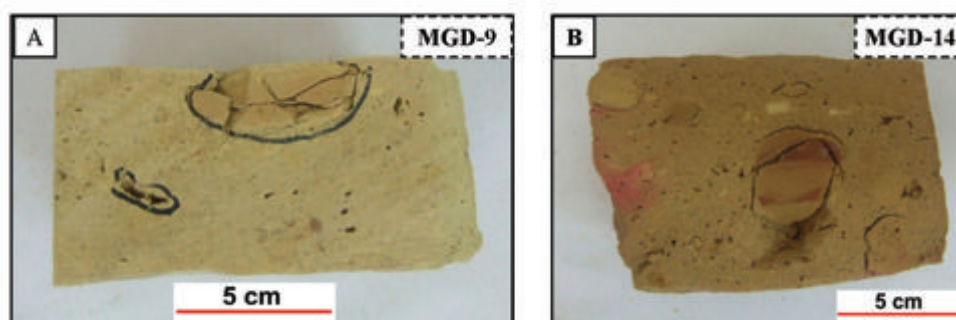


Figura 14. Presencia de pellas arcillosas con desarrollo de microgrietas.

1.5.1.2 Mortero

Las observaciones macroscópicas revelan que la composición de los distintos tipos de mortero seleccionados (juntas, revestimiento y enlucido), es predominantemente yesífera (Figura 15). La Tabla 6 recoge la tipología de cada muestra seleccionada, su descripción visual y los edificios de donde se extrajeron.

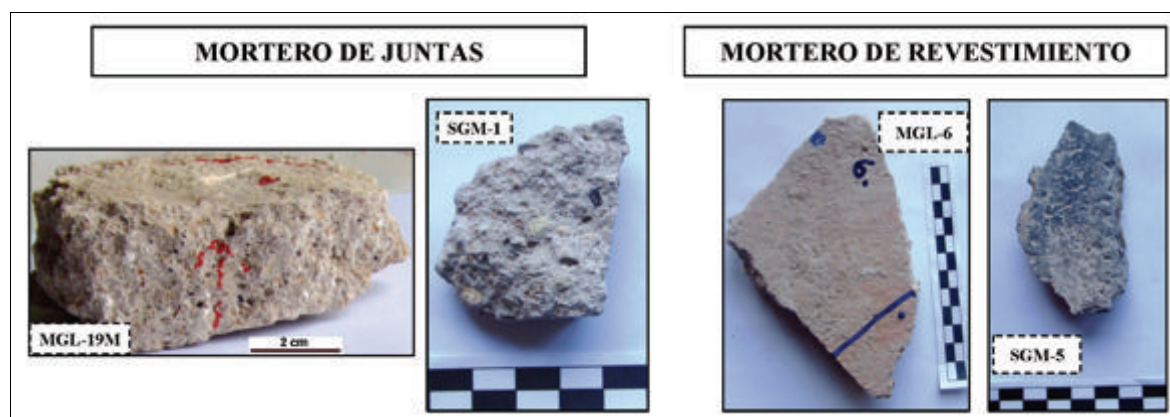


Figura 15. Distintos tipos de morteros de juntas y revestimiento seleccionados para la investigación.

El mortero de juntas presenta una tonalidad grisácea, distinguiéndose, entre los agregados versicolores de tamaño milimétrico, agregados yesíferos y carbonatados y en menor medida partículas de ceniza (Figura 15). Se observan además fragmentos cerámicos angulosos de color pardo-anaranjado de forma muy minoritaria. El resto del árido, de menor tamaño, no es identificable a esta escala. También se detecta la presencia de abundante macroporosidad.

En la iglesia de Sta María de la Huerta, el mortero de juntas se caracteriza por una elevada proporción de árido yesífero de color blanquecino respecto al carbonatado (Tabla 6) de tamaño milimétrico, siendo además muy abundantes en algunas muestras partículas de tonalidad oscura correspondientes a restos vegetales carbonizados. La mayor parte de estos morteros presentan un buen estado de conservación aunque en algunas muestras se observa un mayor grado de alteración causada por la situación ruिनosa del edificio. Las muestras de la iglesia de San Gil son en términos generales compactas y de elevada cohesión. Los fragmentos de rocas carbonatadas de color pardo y agregados de yeso blanquecino que forman parte del árido presentan proporciones similares (Tabla 6) y se distribuyen de forma homogénea. Los morteros de junta seleccionados en la Magdalena, son similares a los de San Gil; predominan los fragmentos yesíferos y carbonatados de tamaño milimétrico (Tabla 6), aunque también se observan partículas de cenizas y en menor medida chamotas.

Las características de las muestras de mortero de revestimiento son, en líneas generales, muy parecidas a las que presentan los morteros de junta recogidos en cada edificio. En Sta María de la Huerta, destaca la presencia en la muestra extraída (*MGL-6*) de una película superficial anaranjada-rojiza análoga a la observada en algunos morteros de enlucido (Figura 15).

En San Gil el mortero de revestimiento seleccionado es más bien un añadido para proteger una cornisa que, debido a su exposición, presenta una película negruzca causada por la contaminación ambiental que no permite observar sus características, excepto mediante corte transversal. Por último, en la Magdalena los morteros de revestimiento presentan grandes dimensiones llegando a superar los 10 cm de grosor, debido a su función estructural en el edificio.

Por otra parte, la reciente labor de restauración de la iglesia de Santa María de la Huerta ha supuesto una ocasión privilegiada para profundizar en el conocimiento de los distintos morteros de enlucido de este importante monumento mudéjar. La iglesia fue dotada de un mortero del que, pese a la ruina que el edificio ha padecido durante los últimos años, se ha conservado en aceptables condiciones en gran parte de la cabecera (ábside) y en los pies de la nave (hastial), zonas en las que se llevó a cabo el muestreo (Tablas 1 y 6).

Edificio	Muestra	Tipo de Mortero	Color (Obs, Visual)	Presencia de áridos
STA. MARÍA DE LA HUERTA (MAGALLÓN)	<i>MGL-2</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-6</i>	Revestimiento	Gris-rojo	
	<i>MGL-7M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-8M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-10</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	
	<i>MGL-11</i>	Enlucido, C. Interna	Gris-moteado	
	<i>MGL-12</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	FRY
	<i>MGL-15M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-19M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	=
	<i>MGL-21M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	FRC
	<i>MGL-23</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-24</i>	Juntas	Gris-blancuecino	±
	<i>MGL-25</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	P.C
	<i>MGL-26</i>	Enlucido, C. Interna	Gris-blancuecino	
	<i>MGL-27</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	±
	<i>MGL-28</i>	Enlucido, C. Externa	Blanco-Rojizo	Ch
	<i>MGL-29</i>	Enlucido, C. Externa	Blanco	
	<i>MGL-30</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	
	<i>MGL-31</i>	Enlucido, C. Externa	Blanco-Rojizo	
	<i>MGL-32</i>	Enlucido, C. Interna	Gris-Rojizo	
	<i>MGL-33</i>	Enlucido, C. Interna	Gris claro	
	<i>MGL-34</i>	Enlucido, C. Interna	Gris	
	<i>MGL-37M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
Edificio	Muestra	Tipo de mortero	Color (Obs, Visual)	Presencia de áridos
SAN GIL (ZARAGOZA)	<i>SGM-1</i>	Juntas		FRY
	<i>SGM-2</i>	Juntas		±
	<i>SGM-3</i>	Juntas		FRC
	<i>SGM-4</i>	Juntas	Gris-blancuecino	+
	<i>SGM-5</i>	Revestimiento		PC
	<i>SGM-6</i>	Juntas		±
	<i>SGM-7</i>	Juntas		Ch
	<i>SGM-8</i>	Juntas		
Edificio	Muestra	Tipo de mortero	Color (Obs, Visual)	Presencia de áridos
LA MAGDALENA (ZARAGOZA)	<i>MGD-1</i>	Revestimiento		
	<i>MGD-2</i>	Juntas		
	<i>MGD-3</i>	Revestimiento		
	<i>MGD-6</i>	Juntas		
	<i>MGD-8</i>	Juntas		FRY
	<i>MGD-10</i>	Juntas		+
	<i>MGD-11M</i>	Juntas		FRC
	<i>MGD-13</i>	Juntas		
	<i>MGD-14M</i>	Juntas		±
	<i>MGD-15M</i>	Juntas	Gris-blancuecino	
	<i>MGD-16</i>	Juntas		P.C
	<i>MGD-17M</i>	Juntas		
	<i>MGD-18</i>	Juntas		±
	<i>MGD-19</i>	Juntas		Ch
	<i>MGD-21M</i>	Juntas		
	<i>MGD-24</i>	Juntas		
	<i>MGD-25M</i>	Juntas		
	<i>MGD-26</i>	Juntas		
	<i>MGD-27</i>	Juntas		

Tabla 6. Situación y características macroscópicas de las muestras de mortero antiguo seleccionadas para la investigación. C. Interna: Enlucidos correspondientes a las capas más internas respecto al muro de fábrica; C. Externa: Enlucidos correspondientes a la capa más superficial. FRY: Fragmento de Roca Yesífera; FRC: Fragmento de Roca Carbonatada; P.C: Partícula de ceniza; Ch: Chamota.

Se han seleccionado 13 muestras que corresponden a una secuencia de al menos tres capas de enlucido (Figura 16) superpuestas, ubicadas en los muros interiores del edificio y que podrían estar relacionadas con etapas constructivas diferenciadas. Los morteros de enlucido que corresponden a las capas más internas (10 muestras), siempre en referencia al muro de fábrica de ladrillo, presentan tonalidades grisáceas y un espesor muy variable. Se trata de morteros de yeso entre los que pueden diferenciarse dos tipologías de acuerdo a sus características macroscópicas:

- Morteros de yeso gruesos (de espesor variable pero que no supera los 3 cm). Presentan un aspecto liso (no se observan áridos a simple vista) y tienen una consistencia elevada (Figura 16A).
- Morteros de yeso más finos (<1 cm) y menos consistentes. De aspecto más rugoso y poroso y en los cuales el árido se observa a simple vista. Es un árido similar pero de tamaño de grano más fino al identificado en los morteros de juntas-revestimiento del edificio (Figura 16B).

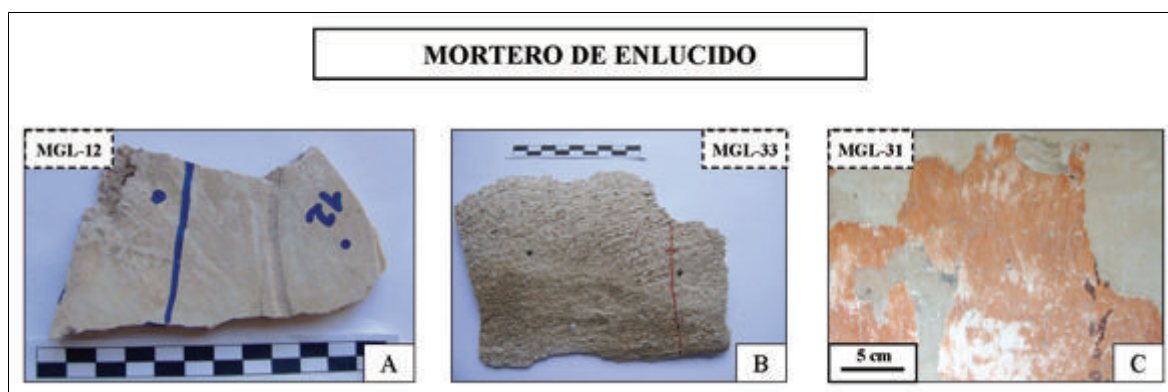


Figura 16. Distintos tipos de mortero de enlucido correspondientes a Sta. María de la Huerta, seleccionados para la investigación.

Respecto a la tercera capa de enlucido (3 muestras), es la más externa o superficial y se encuentra siempre superpuesta a las otras dos. Presenta un espesor muy fino (milimétrico) por lo que es poco coherente. Su color varía entre el blanquecino y el grisáceo y presenta en ocasiones una película superficial anaranjada-rojiza ya que su función está asociada con la de soporte de los restos de pinturas murales que se conservan de la decoración del templo (Figura 16C).

1.5.1.3 Ladrillo de restauración

Las características de las muestras de ladrillo de restauración seleccionadas para la investigación se resumen en la Tabla 7. La forma de las piezas es regular presentando buen paralelismo entre sus caras. Son ladrillos con unas dimensiones totalmente compatibles con el

material antiguo. Atendiendo a la medida del grueso pueden clasificarse como ladrillo (entre 4-5 cm) o como ladrillete (~3.5 cm).

Edificio	Muestra	Tipo L. Restauración	Dimensiones (cm)	Color	Observaciones C. transversal
STA. MARÍA DE LA HUERTA (MAGALLÓN)	<i>MGLAr-1</i>	Ladrillete	32 x 15.5 x 3.5	Amarillo claro	Muy Hom.
	<i>MGLAr-2</i>	Ladrillo	33 x 15.5 x 5	Anaranjado-rojizo	Lig. Hom ; G.
	<i>MGLAr-3</i>			Anaranjado	Lig. Hom ; G.
	<i>MGLAr-4</i>			Amarillo-anaranjado	Lig. Hom ; G.
	<i>MGLAr-5</i>	Ladrillete	32 x 15.5 x 3.5	Amarillo claro	Muy Hom.
STA. MARÍA MAGDALENA (ZARAGOZA)	<i>MAGDAr1-1</i>	Ladrillo	34 x 15.5 x 5	Amarillo claro	Muy Hom.
	<i>MAGDAr1-2</i>		34 x 15.5 x 4	Amarillo claro	Muy Hom.
	<i>MAGDAr2-1</i>	Ladrillo	35.5 x 17.5 x 4	Amarillo-anaranjado	Lig. Hom ; G.
	<i>MAGDAr2-2</i>			Amarillo claro	Muy Hom.
	<i>MAGDAr2-3</i>			Anaranjado-amarillo	Muy Hom.

Tabla 7. Características de las muestras de ladrillo de restauración seleccionadas para la investigación.
Hom: Matriz Homogénea; **G:** Presencia de grietas y fisuras.

El conjunto de las muestras se caracteriza por una estructura densa y compacta en la que no se observa agrietamiento superficial. La superficie externa es rugosa y su tonalidad varía entre el amarillo y el anaranjado-rojizo, aunque el color no se distribuye de forma uniforme y presenta variaciones de unas zonas a otras (Figura 17).

Las observaciones macroscópicas de la sección transversal han permitido definir las características principales de las muestras. En conjunto presentan una matriz homogénea con una porosidad relativamente baja (Figura 18). De forma puntual, puede observarse la presencia de pequeñas grietas y fisuras.

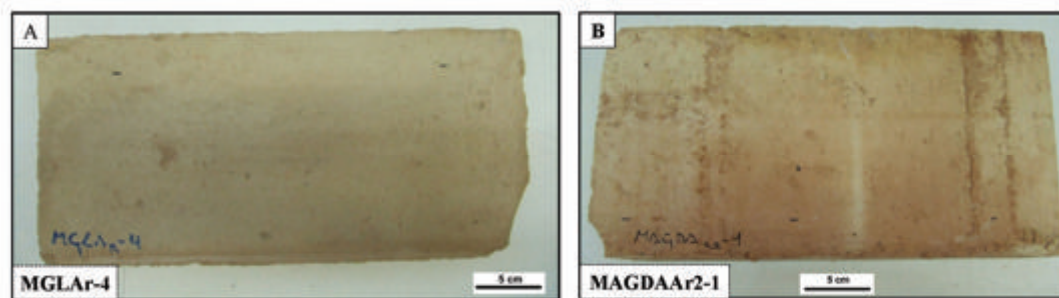


Figura 17. Ejemplos de piezas de restauración seleccionadas para la investigación.

En cuanto a las características texturales (composición, tamaño y distribución de las inclusiones) difieren, como era de esperar, entre los ladrillos de las distintas casas comerciales. Los ladrillos empleados en Sta. María de la Huerta (MGLAr-) y la Magdalena (MAGDAr1-) (Figura 18A), presentan inclusiones versicolores abundantes entre las que se pueden distinguir principalmente fragmentos de rocas detríticas y carbonatadas y desgrasantes cerámicos de color rojizo. El tamaño medio de grano es fino (arena fina) y la distribución es uniforme. Las piezas de restauración utilizadas en la Magdalena (MAGDAr2-) (Figura 18B), presentan inclusiones muy abundantes que corresponden básicamente a fragmentos cerámicos de color rojizo. El tamaño de grano del desgrasante es mayor que en las piezas anteriores, siendo la distribución del tamaño más amplia, entre limo-grava.

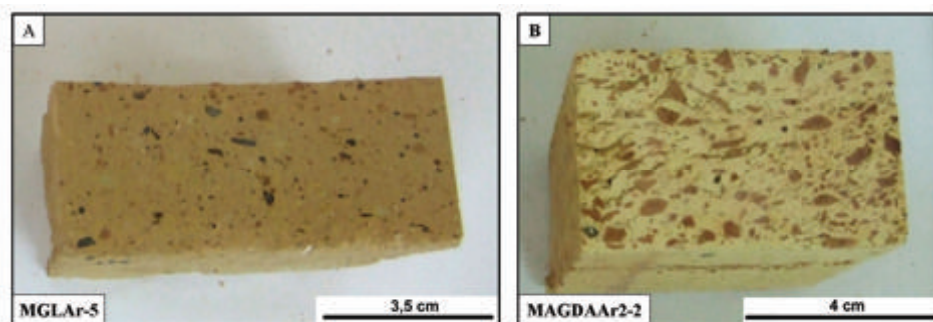


Figura 18. Características macroscópicas en sección transversal de las piezas de restauración

Capítulo II

**ESTUDIO DEL
MATERIAL CERÁMICO**

2.1 Introducción

En este apartado se pretende realizar una síntesis de las principales características de los materiales cerámicos atendiendo a su nomenclatura, componentes, proceso de elaboración y normativa aplicable, contrastando las propiedades entre los ladrillos históricos y los ladrillos actuales.

2.1.1 Qué son los ladrillos

Los ladrillos son los productos cerámicos más comunes utilizados en nuestro Patrimonio arquitectónico. Todos los *materiales cerámicos tradicionales* presentan como denominador común que están fabricados a partir de una materia prima rica en arcilla y que han sido sometidos a un proceso de cocción. La fabricación de estos materiales sigue reuniendo, en esencia, los mismos principios básicos utilizados hace ya miles de años: la combinación de tierra, agua y fuego. Por tanto, los ladrillos pueden ser considerados como rocas metamórficas artificiales producidas a partir de una materia prima arcillosa que ha sido moldeada y sometida posteriormente a un cierto grado de temperatura durante la cocción y que le proporcionará una transformación mineralógica y textural. De ahí que para su estudio se aplique la misma metodología de investigación. Así, las técnicas modernas empleadas en el campo de la mineralogía, petrología y geoquímica son muy útiles en el estudio de materiales cerámicos arqueológicos.

Los *ladrillos fabricados en la actualidad*, pueden definirse como piezas paralelepípedicas, generalmente en forma de ortoedro, que se utilizan principalmente en la construcción de muros y cuyas dimensiones y forma deben ser especificadas de acuerdo a la normativa vigente (UNE-EN 771-1).

2.1.2 Nomenclatura

Las tres dimensiones con las que se denomina un ladrillo son la sogá (medida de la arista mayor o largo), tizón (medida del ancho del ladrillo) y el grueso (medida menor o altura). De la misma manera, las caras de un ladrillo reciben los siguientes nombres: Tabla, la cara mayor (sogá x tizón), canto, la cara intermedia (sogá x grueso) y testa, la cara menor (tizón x grueso) (Figura 19).

Los *ladrillos históricos* son en su mayor parte macizos. Como se describía en el capítulo anterior, los ladrillos investigados son además planos, aplantillados y presentan unas dimensiones que varían para la sogá entre 34-35 cm, de tizón 15-17 cm y de grueso entre 4-6 cm.

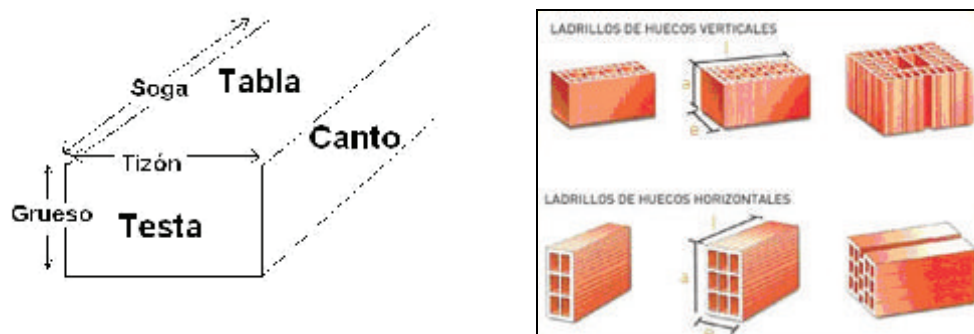


Figura 19. Nomenclatura de las partes de un ladrillo (izqda). Tipos de ladrillo actual hueco (dcha). (Tomado de Díaz et al., 2004).

Por su parte, los **ladrillos actuales** presentan tal variedad de tipologías que es difícil realizar una clasificación ya que, como es lógico, se pueden adoptar distintos criterios que conducen a distintas clasificaciones. Pueden ser clasificados atendiendo a diversos factores como el tamaño y tipo de perforación, la forma o el método de fabricación. Según la norma UNE-EN 771-1, los ladrillos se clasifican según el tipo y la clase de ladrillo. Respecto al primero se establecen tres tipos de ladrillo:

- Macizo (totalmente macizo o con perforaciones en la tabla de volumen no superior al 10%). Se obtiene mediante extrusionado de la arcilla a través de una boquilla o por prensado sobre un molde.
- Perforado (con taladros en la tabla, de volumen superior al 10%). Su forma se obtiene por extrusionado de la arcilla a través de una boquilla.
- Hueco (con taladros en canto o en testa) (Figura 19).

Además, según la clase pueden diferenciarse: Ladrillo visto, para utilizar en fábricas sin ningún tipo de revestimiento y Ladrillo común, generalmente empleado en fábricas a revestir. En la Tabla 8 se indica la masa mínima de los ladrillos perforados desecados.

Soga (cm)	Grueso (cm)	Masa (g)	
		Clase V	Clase NV
≤ 26	3.5	1000	--
	5.2	1500	1450
	7.0	2000	1850
> 26	5.2	2200	2000
	6.0	2550	2350
	7.5	3200	2900

Tabla 8. Masa de ladrillos perforados según el Pliego RL-88. Clase V; Ladrillo visto, Clase NV; Ladrillo común.

De los anteriormente citados, la clase de ladrillo más utilizada para su empleo en fábricas es la de ladrillo cara vista. El ladrillo cara vista puede definirse como una pieza generalmente ortoédrica, obtenida por moldeo, secado y cocción a temperatura elevada de una pasta arcillosa, cuya mayor dimensión no superará los 29 cm y con la particularidad de que alguna de sus caras, no va a ser revestida.

Comúnmente, se utilizan otros términos no especificados en las distintas normativas, como ladrillo refractario, rústico o terracotta para definir tipologías de ladrillo. Dependiendo del proceso de moldeo, pueden emplearse las siguientes definiciones; ladrillo hecho a mano, moldeado en caja o prensado en máquina. Además, de acuerdo a la función que tiene el ladrillo en la construcción se usan términos como ladrillo de ingeniería, hidrofugado, de baja succión o ladrillos especiales (vidriado, esmaltado) (Van Balen *et al.*, 1997).

Los ***ladrillos de restauración*** estudiados son macizos y presentan dimensiones similares a las del material antiguo, pudiendo ser clasificados según la terminología anterior como ladrillos rústicos.

2.1.3 Componentes del material cerámico

Los constituyentes de cualquier material cerámico pueden ser divididos en matriz, desgrasantes y aditivos. En los ladrillos industriales podemos añadir además fundentes, colorantes y superficies de acabado como barnices, esmaltes o engobes.

La matriz constituye el material base del ladrillo y está formada por la pasta arcillosa dotada de una elevada plasticidad. Históricamente, no sólo se cuidaba la selección de arcillas de calidad para la fabricación de los ladrillos, sino que también se priorizaba la cercanía de la materia prima al lugar de trabajo. Por su parte el desgrasante, que suele presentar un tamaño de grano dentro de las fracciones limo y arena, se encontraba generalmente de forma natural en el sedimento utilizado como materia prima, pero también podía ser añadido de forma intencionada para evitar el agrietamiento del ladrillo durante el secado o la cocción. Cuando el desgrasante era adicionado se empleaban materiales arenosos de composición fundamentalmente silicatada o carbonatada que procedían de forma muy frecuente del aluvial del cauce del río más cercano (Leguey *et al.*, 2001). Además, era habitual el uso de aditivos como partículas vegetales, fibras o pelo para modificar las propiedades finales de la pasta cerámica.

Actualmente, conocemos que la matriz está compuesta por minerales principales como los minerales de la arcilla (illita, clorita, caolinita, esmectita), micas (moscovita, biotita) y cuarzo y proporciones variables de otros minerales como son calcita, dolomita y feldespatos e incluso minerales accesorios como piritita, hematites o cantidades generalmente reducidas de materia

orgánica y de sales solubles. La influencia de la composición mineralógica de las arcillas en las principales propiedades tecnológicas y por tanto en su comportamiento cerámico se resume en la Tabla 9.

PROPIEDADES	CAOLINITA	ILLITA	ESMECTITA
PLASTICIDAD			
RESISTENCIA MECÁNICA EN SECO			
COMPORTAMIENTO DURANTE EL SECADO			Retrasan este proceso debido al gran volumen de agua interlaminar que acepta su estructura
CAPACIDAD DE FUNDIR			
	Elevado punto de fusión por lo que disminuye la capacidad de fundir de la muestra	Menor punto de fusión que la caolinita, aumenta la capacidad de fundir	Menor punto de fusión que la illita, aumenta la capacidad de fundir
COLOR DE COCCIÓN	Esta propiedad está más ligada con el contenido en carbonatos, y sobre todo la existencia o no de óxidos de hierro y manganeso en el material cerámico		
EXPANSIÓN TÉRMICA			
	Propiedad ligada al coeficiente de dilatación de los filosilicatos		
COMPORTAMIENTO DURANTE LA COCCIÓN	Elevado punto de fusión, superior a los 1200 °C, ideal para gres. Variación gradual de la porosidad y de la contracción lineal	Variación muy rápida de la porosidad y aumento brusco de la contracción. Rango de cocción reducido	Altas Contracciones
REVENIDO	Definido como la capacidad de las piezas cerámicas de captar humedad ambiental, debido a las propiedades intrínsecas de los filosilicatos. Será muy elevada en arcillas esmectíticas		
			

Tabla 9. Influencia de la composición mineralógica de las arcillas en las principales propiedades tecnológicas del material cerámico. Tomada de Rodas, 2007.

Los desgrasantes inorgánicos más empleados son los silicatos generalmente en forma de cuarzo, feldespatos, chamotas y los carbonatos. El desgrasante, por su mayor granulometría, tiene como funciones principales:

- Facilitar la defloculación y disminuir la plasticidad de la pasta, evitando retracciones durante el secado y aumentando la resistencia mecánica del producto final.
- Aumentar el tamaño de poro mejorando la permeabilidad y el empaquetamiento de la pasta.
- Presentar un comportamiento inerte, es decir, no reaccionar con otros componentes de la pasta, aportando diferentes propiedades al producto cocido.

Por su parte, los materiales fundentes como los feldespatos, carbonatos o sulfatos y boratos sódicos se emplean para rebajar la temperatura de cocción de la pasta cerámica. Además, de forma común se utilizan diversos tipos de aditivos para modificar las propiedades del producto cerámico. Entre los aditivos utilizados, pueden destacarse distintos tipos de colorantes (CaCO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3), compuestos como el carbonato de bario (BaCO_3) para evitar el desarrollo de eflorescencias en el ladrillo, combustibles para mejorar el rendimiento energético o elementos adicionados para elevar el aislamiento acústico (Velasco, 2007).

2.1.4 Proceso de fabricación

Las etapas que tienen lugar durante el proceso de elaboración de los ladrillos son: selección y preparación de las arcillas, moldeo de la pasta, secado del material crudo y, por último, la cocción de las piezas. Cada una de estas etapas determina la calidad final del producto, atribuyéndose muchos de los defectos que aparecen en obra a algún fallo en uno o varios de estos procesos (Esbert *et al.*, 1997). Independientemente del sistema utilizado en la producción, para la fabricación de cualquier producto cerámico, se parte de una mezcla de materias primas (pasta) que sufre una serie de transformaciones físico-químicas hasta alcanzar las propiedades requeridas por el producto acabado. La composición de la pasta estará supeditada a las características de la pieza cerámica que se desea obtener y al proceso de fabricación que se vaya a emplear. Así, la calidad del producto dependerá plenamente de la mezcla de las características de las materias primas empleadas (composición mineralógica, granulometría) y del procedimiento seguido en la fabricación (Rodas, 2007).

El ***proceso de fabricación artesanal*** era, al menos en parte, estandarizado. Los ladrillos se fabricaban utilizando moldes de distinto tipo y dimensiones, dependiendo de la función que fuera a desempeñar la pieza en el edificio.

Tras la selección y preparación de las materias primas, que en ocasiones incluía una decantación de las arcillas para eliminar inclusiones gruesas e impurezas, la pasta se mezclaba con

agua y se introducía en los moldes. A continuación, las piezas podían ser apiladas y el secado se realizaba al aire libre.

Finalmente, las piezas eran cocidas en hornos tradicionales situados generalmente a pie de obra y que eran alimentados con pilas de leña seca recogida en la zona. Aunque las técnicas de cocción de los artesanos mudéjares no se conocen en profundidad, se sabe que las bóvedas de los antiguos hornos morunos tenían forma cónica con el suelo y las paredes revestidas de ladrillo cocido y aberturas para el fuego.

La elaboración de los ladrillos era obviamente manual por lo que se producían diversas irregularidades intrínsecas dependiendo de su temperatura de cocción y materias primas. Una de las alteraciones más característica es la presencia de piezas con distintas tonalidades, debido a las diferentes condiciones de cocción, especialmente las temperaturas alcanzadas en el horno que no indica necesariamente que se hayan utilizado distintas arcillas en su elaboración (De la Torre, 1995).

El *proceso de fabricación industrial* de los materiales cerámicos ha evolucionado notablemente en los últimos años. La extracción de arcillas se realiza en canteras y bajo estrictos controles de seguridad y respeto medioambiental.

Tras la mezcla, el proceso de la molienda permite obtener el tamaño deseado de la materia prima para que pueda ser trabajada a continuación. La molienda puede ser realizada por vía seca o vía húmeda. Si se elige la primera opción, se fragmenta la arcilla a la vez que se mantienen los agregados y aglomerados de partículas, con un tamaño de partículas mayor al que resulta de utilizar la molienda por vía húmeda.

El proceso de amasado consiste en el mezclado íntimo con agua de las materias primas de la composición de la pasta, para obtener una masa plástica moldeable por extrusión. Actualmente se realiza el moldeo con máquinas, llamadas galleteras, que permiten obtener productos cerámicos en serie con la mayor calidad y medidas perfectas. Con este sistema, se reduce el consumo de agua en la industria y se puede trabajar con pastas cerámicas más secas. Tras su paso por la galletera, el material cerámico se corta y apila, antes de ser introducidos en los hornos de cocción. Las cortadoras seccionan el bloque que sale de la boquilla de extrusión, proporcionando la forma final de la pieza cerámica.

Previamente al proceso de cocción, las piezas son apiladas en vagonetes que se introducen en los hornos cerámicos. Actualmente, la tecnología aplicada en los hornos túneles permite lograr una producción industrial de ladrillos y tejas con un excelente rendimiento térmico. Así, se logra reducir el consumo energético y también las emisiones de gases a la atmósfera. Por último, los materiales cerámicos se empaquetan y almacenan para su posterior comercialización.

2.1.5 Propiedades

La caracterización de los materiales cerámicos se establece fundamentalmente a partir de la petrología, mineralogía, composición química y de sus propiedades físicas, hídricas, mecánicas y de durabilidad.

El estudio petrográfico-mineralógico y textural permite conocer la homogeneidad de la pieza, el grado de selección de la materia prima, la presencia de desgrasantes añadidos, la temperatura de cocción o la extensión de la vitrificación.

Respecto a las propiedades físicas, el color define la apariencia estética del ladrillo y depende fundamentalmente de la composición química (naturaleza de las materias primas, contenido en óxidos de hierro, aditivos, materia orgánica) pero también de la temperatura y la intensidad de la cocción y de las condiciones atmosféricas existentes en el horno de cocción. Por su parte, los valores de densidad están condicionados por diversos factores como la composición de la pasta, el método de moldeo, la temperatura de cocción o la porosidad, entre otros.

Del conjunto de propiedades hídricas son destacables la absorción libre de agua y la succión de agua por capilaridad. Ambas propiedades están estrechamente relacionadas con la porosidad, siendo la microporosidad mucho más efectiva a la captación de agua por capilaridad que la macroporosidad. La porosidad en este tipo de materiales es elevada (>15%) y es función de los constituyentes (composición y distribución granulométrica de arcillas y desgrasante) y del proceso de fabricación (moldeo y características de la cocción). Los valores más altos de porosidad corresponden siempre a ladrillos históricos (30-45%), debido principalmente a un proceso de fabricación rudimentario y a la existencia de procesos de deterioro desde su puesta en obra. Respecto al proceso de absorción, nos indica la proporción de poros susceptibles de saturarse en agua así como la velocidad a la que se produce. Por su parte, la capilaridad depende del volumen de poros comunicados entre sí y de la distribución de sus radios de acceso. Para un mismo valor de porosidad, la cantidad de agua absorbida por capilaridad será mayor en los ladrillos que presenten un mayor porcentaje de poros finos (Esbert *et al.*, 1997).

En cuanto a las propiedades mecánicas, de forma general, la resistencia a compresión es la propiedad más requerida por su empleo como material estructural. Esta propiedad está estrechamente relacionada con la porosidad y la distribución de tamaño de poro y depende de las propiedades físicas de la arcilla y del proceso de fabricación (Dondi *et al.*, 1999).

Por último, los materiales cerámicos y fundamentalmente los ladrillos históricos han sufrido un proceso de degradación continuada al ser sometidos a la acción de los factores medioambientales. Es muy importante conocer la alterabilidad de estos materiales porque influye de forma decisiva en las distintas propiedades antes descritas.

Las características tecnológicas se determinan sometiendo al material cerámico a un conjunto de ensayos y análisis, cuyos procedimientos, métodos y equipos de ensayos están regulados por una serie de normas técnicas y recomendaciones (UNE, EN, UNE-EN, RILEM). En la siguiente Tabla 10 se resumen los aspectos que la norma UNE 67019/96 exige a los ladrillos cara vista. La inexistencia de normativa específica para el material antiguo obliga a la adaptación de esta normativa de caracterización del ladrillo actual, al histórico.

CARACTERISTICAS TECNICAS			VALORES EXIGIDOS
ESTRUCTURALES	<i>Exfoliaciones o laminaciones</i>		Ninguna
	<i>Fisuras</i>		≤ 1 Pieza fisurada
	<i>Desconchados</i>		≤ 1 Pieza desconchada No admitiéndose ningún desconchado con dimensión media superior a 15 mm.
TOLERANCIAS DIMENSIONALES	<i>Valor nominal</i>	Soga y Tizón (10 cm < L $\leq$ 29 cm)	± 3 mm
		Grueso (L $\leq$ 10 cm)	± 2 mm
	<i>Dispersión</i>	Soga y Tizón (10 cm < L $\leq$ 29 cm)	5 mm
		Grueso L $\leq$ 10 cm	3 mm
DE LA FORMA	<i>Espesor mínimo de la pared</i>	Pared exterior vista	15 mm
		Pared exterior no vista	10 mm
		Tabiques interiores	5 mm
	<i>Planeidad</i>	D > 30 cm	4 mm
		30 cm $\geq$ D > 25 cm	3 mm
		D $\leq$ 25 cm	2 mm
OTRAS	<i>Resistencia a compresión (daN/cm²)</i>		≥ 100
	<i>Masa</i>	Soga ≤ 26 mm	Grueso 35 mm 52 mm 79 mm ≥ 1.000 gr ≥ 1.500 gr ≥ 2.000 gr
			Grueso 35 mm 52 mm 60 mm 70 mm ≥ 1.500 gr ≥ 2.200 gr ≥ 2.550 gr ≥ 3.000 gr
			Se admite una reducción en la masa del: 4% si $16 \leq A < 18$ 7% si $18 \leq A < 20$ 10% si $A \geq 20$
		<i>Eflorescencias</i>	
		<i>Heladicidad</i>	
		<i>Color</i>	
			Los ladrillos esmaltados o coloreados en superficie, no experimentarán alteración ni variación sensible de calor al ser sometidos al ensayo correspondiente

Tabla 10. Condiciones que deben cumplir los ladrillos cara vista según la norma UNE 67019/96.

2.2 Objetivos de la investigación del material cerámico

La caracterización y el estudio del estado de conservación de los materiales cerámicos de construcción en los edificios históricos es la clave para el éxito de una intervención de restauración. Actualmente, cuando un edificio histórico de ladrillo está muy deteriorado y necesita ser restaurado con materiales de sustitución, se utilizan ladrillos antiguos procedentes de derribos o se emplean ladrillos de fabricación actual con características de forma y aspecto similares a los originales (López-Arce, 2004).

Sin embargo, además del aspecto estético, el estudio debe englobar la caracterización desde un punto de vista mineralógico, petrográfico y físico-mecánico tanto de los materiales originales como de los de sustitución así como la evaluación del estado de conservación del ladrillo histórico. De esta forma, se puede evitar una posible degradación de los materiales debida a una incompatibilidad composicional o petrofísica. En este proceso debe tenerse en cuenta, además, las características de los materiales de construcción que rodean a las piezas cerámicas dañadas, en este caso los morteros, para evitar introducir cambios sustanciales en el sistema poroso así como en la resistencia mecánica del conjunto constructivo (Cultrone, 2006).

A continuación, se van a analizar las propiedades más importantes que definen y caracterizan por una parte, el material cerámico antiguo de tres monumentos de estilo mudéjar y por la otra, del ladrillo empleado en la restauración de los templos en cada una de las intervenciones. De forma general, se han marcado una serie de objetivos principales entre los cuales destacaremos:

- ❖ Caracterizar el conjunto de las muestras cerámicas desde un punto de vista petrográfico-mineralógico y físico-mecánico así como su durabilidad frente a ensayos de envejecimiento acelerado.
- ❖ Comparar las características entre los ladrillos de los distintos Monumentos estudiados.
- ❖ Evaluar el estado de conservación de los ladrillos históricos. Verificar la calidad técnica para uso constructivo tanto del ladrillo mudéjar como del ladrillo de restauración.
- ❖ Valorar la compatibilidad del ladrillo de restauración con el ladrillo mudéjar para su empleo en intervenciones restauradoras.
- ❖ Realizar el estudio arqueométrico del material cerámico antiguo para determinar su tecnología de fabricación y la composición de las materias primas empleadas.

2.3 Metodología experimental

Se van a analizar las propiedades más importantes que definen y caracterizan a los ladrillos cerámicos y que pueden influir en su deterioro. Estas características tecnológicas se han determinado sometiendo a los materiales a un conjunto de ensayos y análisis, cuyos procedimientos, métodos y equipos de ensayo están regulados por una serie de normas técnicas.

2.3.1 Técnicas instrumentales

A continuación, se enumeran y describen brevemente cada una de las técnicas analíticas empleadas en la investigación.

2.3.1.1 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)

El estudio petrográfico se realizó con un microscopio óptico de polarización, modelo Olympus AX70 con equipo de microfotografía del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Las determinaciones se realizaron con luz transmitida y nícoles paralelos o cruzados. Las láminas delgadas se han elaborado con direcciones de corte perpendiculares a los bordes de los fragmentos utilizando, además, la tinción mixta con alizarina roja para la distinción de los carbonatos.

El análisis petrográfico permite identificar la composición y textura de los granos minerales y fragmentos de roca que constituyen el desgrasante del producto cerámico, así como observar las características ópticas de la matriz arcillosa, especialmente su birrefringencia, que denota su estado de cristalinidad o de vitrificación resultado del proceso de cocción (Lapiente *et al.*, 1995). Es preciso advertir que en este estudio, el término “desgrasante” es utilizado en sentido amplio, como sinónimo de inclusión, sin especificar si fue añadido intencionadamente para modificar la plasticidad de las pastas o si ya formaba parte de forma natural de la materia prima original.

2.3.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El análisis mineralógico se efectuó mediante difracción de rayos-X por el método del polvo cristalino desorientado, determinándose las fases mineralógicas de la muestra total. Previamente, la muestra se redujo a polvo empleando un mortero de ágata y tamizando por debajo de 63 μm . La identificación de las fases se realizó con la base de datos “Powder Diffraction File” de la ICDD.

Los registros difractométricos se obtuvieron mediante dos equipos distintos; un difractómetro Philips, modelo X-PERT de la Universidad de Ciudad Real, equipado con rendija automática de divergencia y un difractómetro Siemens modelo D-5000 del Laboratorio para la Calidad de la Edificación del Gobierno de Aragón, con rendijas fijas (de divergencia: 1mm, receptora: 1mm, detector: 0.6 mm).

Las condiciones de trabajo empleadas en el registro de los difractogramas de muestra total fueron las siguientes (Tabla 11):

Condiciones de trabajo	Difractómetro	
	<i>Philips X-PERT</i>	<i>Siemens D-5000</i>
Radiación	Cu K α	Cu K α
Monocromador	Grafito	Grafito
Intervalo de exploración (2 θ)	3-75°	6-60°
Veloc.de goniómetro (2 θ /s)	0.1°	0.05°
Cte. de tiempo (seg)	1	6
Veloc. de barrido (2 θ /min)	6°	-
mA	40	30
kV	40	40

Tabla 11. Condiciones de trabajo de los difractómetros de rayos-X empleados.

Análisis semicuantitativo

El análisis mineralógico semicuantitativo de los diagramas obtenidos se realizó aplicando el método de los poderes reflectantes. Los picos diagnósticos y poderes reflectantes que se utilizaron pueden consultarse en (Diebold *et al.*, 1963; Schultz, 1964; Barahona, 1974; Cultrone, 2001) y se recogen en la Tabla 12.

Especie Mineral	2 θ	d (Å)	Poder reflectante	Referencia
<i>Filosilicatos (illita-moscovita) (Phy)</i>	8.8	10	1.0	Schultz (1964)
<i>Yeso (Gp)</i>	11.6	7.56	1.5	Schultz (1964)
<i>Cuarzo (Qtz)</i>	26.7	3.34	1.5	Barahona (1974)
<i>Feldespato potásico (Fto)</i>	27.5	3.24	1.0	Schultz (1964)
<i>Plagioclasa (Anortita) (An)</i>	28	3.18	1.0	Schultz (1964)
<i>Calcita (Cal)</i>	29.4	3.03	1.0	Diebold <i>et al.</i> (1963)
<i>Diopsido(Di)</i>	29.8	2.99	1.0	Cultrone (2001)
<i>Wollastonita (Wo)</i>	30	2.98	1.0	Cultrone (2001)
<i>Gehlenita (Geh)</i>	31.4	2.85	1.0	Cultrone (2001)
<i>Hematites (He)</i>	33.1	2.69	0.8	Barahona (1974)

Tabla 12. Poderes reflectantes característicos de las distintas especies minerales identificadas. Abreviaturas según las recomendaciones de la IUGS (Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks) (Siivola y Schmid, 2007).

El método de los poderes reflectantes presenta una serie de condicionantes a tener en cuenta a la hora del cálculo semicuantitativo que comporta un margen de error en torno al 10%. Algunas de estas variables son: la interferencia de reflexiones correspondientes a varios minerales, el enmascaramiento producido por sustancias amorfas, las orientaciones preferentes o el tamaño de grano de la muestra.

2.3.1.3 Análisis Dilatométrico (DL)

Es una técnica mediante la que se miden los cambios dimensionales de una sustancia en función de la temperatura. El registro es la denominada curva dilatométrica. En el caso de los materiales cerámicos, durante el proceso de cocción los ladrillos sufren diversas transformaciones (cambios de fase, aparición de fases vítreas y eliminación de materiales volátiles como agua, CO₂ ó materia orgánica), que provocan que se produzcan modificaciones en el tamaño de las piezas. Estas transformaciones están relacionadas directamente con la composición de las materias primas y nos aporta una valoración cualitativa de las especies minerales presentes en las muestras (Sánchez, 2007).

El aparato habitual consiste en un horno en el que se sitúa la muestra rígidamente sujeta entre dos barras de vidrio de sílice. Una de estas barras transmite la expansión o contracción de la muestra a medida que la temperatura aumenta o disminuye. El registro de estas variaciones (expansión o contracción) se realiza ópticamente.

El conocimiento de la curva dilatométrica de un material es de gran utilidad en la industria cerámica y se utiliza rutinariamente ya que es de vital importancia conocer las diferencias en el comportamiento de las diferentes pastas cerámicas para establecer parámetros como la curva de cocción más eficiente y la temperatura óptima de cocción. En el presente estudio la dilatometría ha sido aplicada únicamente a materiales cocidos por lo cual nos aportará información cualitativa de la composición de la materia prima y de la temperatura a la que se ha cocido la pieza, de forma complementaria a la de otras técnicas analíticas como MO y DRX.

Para este estudio se fabricaron a partir de muestra en polvo, probetas de 15 x 5 x 5 mm. El dilatómetro empleado ha sido un equipo Misura 3 del Centro Tecnológico AITEMIN de Toledo, que consiste en un horno dotado de un dispositivo de medida de longitud. El ciclo de calentamiento fue programado en el intervalo de temperatura entre 25-1000°C a una velocidad de 13°C/minuto y enfriamiento libre hasta la temperatura ambiente.

2.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Esta técnica fue empleada para la caracterización de la microestructura de las piezas cerámicas y permite la observación de cambios texturales (morfológicos, modificación de la porosidad) y de la extensión de la vitrificación de las muestras dependiendo de la temperatura de cocción estimada (Maniatis y Tite, 1978). Los análisis se efectuaron mediante un microscopio JEOL JSM 6400 de la Universidad de Zaragoza, equipado con un sistema de microanálisis de dispersión de rayos-X (EDX) Link analytical eXL-10. El estudio fue realizado con electrones secundarios con unas condiciones de tensión entre 0.2 y 40 Kv. Las muestras utilizadas para el estudio de los materiales cerámicos han sido fragmentos irregulares de las piezas. Previamente, las muestras se metalizaron con oro para una mayor conductividad, aumentando el contraste y mejorando la calidad de las imágenes.

2.3.1.5 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM)

Esta técnica proporciona información sobre el sistema poroso de las muestras y permite conocer tanto la porosidad abierta como la distribución del tamaño de acceso de los poros. En este estudio, se considera el límite entre macro y microporosidad en 5 μm , referencia ya tomada por otros autores (Fort *et al.*, 2007).

Para el análisis porosimétrico se usó un equipo Micromeritics Autopore III.S. 9400 del Centro Tecnológico AITEMIN de Toledo, que mide poros entre 0.0064-255 μm . Está compuesto por un puerto de baja y otro de alta presión en los cuales se introducen los penetrómetros con las muestras. El aparato puede ejercer una presión máxima de 30000 psia. Se analizaron fragmentos irregulares de muestras que no superaban las dimensiones de 1 x 1 x 1 cm. El tratamiento de los datos se realizó con un ordenador mediante un software específico que los registra y los representa en forma de gráficos.

El conocimiento acerca del tamaño de los poros es fundamental porque regula la dinámica de los fluidos dentro del material cerámico e incide directamente en los procesos de alteración. Cuanto menor es el diámetro de entrada de los poros, mayores son las presiones de cristalización que transmiten por ejemplo el hielo o las sales a las paredes de los poros, provocando tensiones que pueden producir la rotura del material o la apertura de nuevas vías (Ordaz, 1983; Pavía, 1994).

La principal limitación de esta técnica es que está basada en un modelo que considera los poros con una morfología cilíndrica y, sin embargo, no existe ningún material de construcción que tenga el conjunto de sus poros con esta forma, siendo frecuente la porosidad lineal por diversas causas (contracción durante la cocción, agrietamiento o fisuración por deterioro). Debe tenerse también en cuenta que se trabaja con material cerámico antiguo y que por tanto, la configuración del sistema

poroso puede haberse visto modificada por procesos de alteración desde su puesta en obra y no es posible tener una referencia representativa de su estado original.

Teniendo en cuenta estos posibles errores la porosimetría se revela como una técnica muy útil para la medida del porcentaje del volumen de poros y su distribución permitiendo la comparación entre los diferentes ladrillos y la estimación de su durabilidad (De la Torre, 1995).

2.3.1.6 Análisis Químico

Mediante Espectrometría de Emisión Óptica mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), se analizaron los siguientes elementos mayoritarios (%), minoritarios (%) y traza (ppm): SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 , Ba , Ni , Sr , Zr , Y , Nb y Sc , así como la pérdida por calcinación (P.C) de los ladrillos. Los análisis fueron realizados en los laboratorios AcmeLab, de Canadá. La preparación se llevó a cabo mediante una fusión de metaborato de litio / tetraborato de 0.2 g de muestra y digestión en HNO_3 diluido. La P.C se calculó a partir de la diferencia en peso después del calentamiento de las muestras hasta 1000°C . Los resultados se han expresado en porcentaje de óxidos. El límite de detección para cada elemento se recoge en la Tabla 13. La cuantificación de los elementos se realiza mediante una recta de calibración confeccionada con distintos patrones internacionales de referencia.

Elemento	Límite detección	Elemento	Límite detección
<i>SiO₂</i>	0.01%	<i>Cr₂O₃</i>	20 ppm
<i>Al₂O₃</i>	0.01%	<i>Ba</i>	5 ppm
<i>Fe₂O₃</i>	0.04%	<i>Ni</i>	20 ppm
<i>MgO</i>	0.01%	<i>Sr</i>	2 ppm
<i>CaO</i>	0.01%	<i>Zr</i>	5 ppm
<i>Na₂O</i>	0.01%	<i>Y</i>	3 ppm
<i>K₂O</i>	0.01%	<i>Nb</i>	5 ppm
<i>TiO₂</i>	0.01%	<i>Sc</i>	1 ppm
<i>P₂O₅</i>	0.01%	<i>P.C</i>	0.1%
<i>MnO</i>	0.01%	--	--

Tabla 13. Límite de detección de los elementos analizados mediante ICP-OES.

2.3.2 Ensayos tecnológicos normalizados

Con el objetivo de caracterizar el material cerámico, se han utilizado una serie de ensayos normalizados para determinar las propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad de los ladrillos. En la ejecución de estos ensayos tecnológicos se han seguido los procedimientos descritos en la normativa nacional y europea (UNE, UNE-EN, Normal) aplicable a materiales cerámicos para la construcción actual. Todos los ensayos fueron realizados en los laboratorios de análisis de material cerámico del Centro Tecnológico AITEMIN de Toledo.

Sin embargo, es preciso advertir de antemano, las dificultades que conlleva la adaptación de una normativa diseñada para el estudio de piezas actuales y no históricas. Especialmente, el mayor problema radica en la cantidad de muestra necesaria para la realización de los ensayos que, en ocasiones, se agrava por el estado de fragmentación de las piezas. Así, no siempre fue posible la utilización de piezas enteras. Para solventar el gran número de muestras requeridas para realizar alguno de los ensayos, se cortaron probetas paralelepípedas de distintas dimensiones. Con todo, algunos ensayos no pudieron ser realizados en el conjunto de las muestras por la falta de material, como queda reflejado en los resultados.

2.3.2.1 Ensayos físicos

Los ensayos físicos tienen como finalidad conocer el comportamiento físico del ladrillo, así como interpretar las alteraciones que ha sufrido y valorar su durabilidad como material de construcción. Se han efectuado una serie de ensayos físicos fundamentalmente los que atañen al comportamiento hídrico y a las propiedades del color del material cerámico.

Ensayos hídricos

Las propiedades hídricas establecen las relaciones existentes entre el material cerámico y el agua circundante. Existen numerosas normas específicas para ladrillos que controlan la metodología de estudio de sus propiedades hídricas: absorción libre (UNE 67027/84); densidad (UNE-EN 772-13); succión de agua (UNE-EN 772-11), aunque en algunos casos pueden aplicarse también las mismas que se usan para la piedra (desorción (Normal 29/88)), o adaptar unas u otras.

En esta investigación, la valoración del comportamiento hídrico del material cerámico se ha realizado a partir de ensayos de absorción libre, desorción y succión de agua por capilaridad. En cada ensayo se controla la variación del contenido en agua de las probetas respecto al tiempo. Este control se lleva a cabo mediante pesadas sucesivas a intervalos determinados.

Con estas medidas se calcularon: el contenido en humedad natural (H), la absorción libre de agua (A_l), el coeficiente de saturación (CS), la porosidad abierta (P_A), densidades real y aparente

(D_r , D_a), la desorción de agua (D_{24h}) y la succión de agua por capilaridad (S). Las muestras utilizadas para estos ensayos fueron tanto fragmentos de ladrillos como piezas enteras.

Humedad natural (H)

De forma previa al ensayo de absorción libre de agua, se obtuvo el contenido en humedad natural de las muestras mediante la siguiente expresión:

$$H = [(M_i - M_0) / M_0] * 100 \quad (\%)$$

El peso seco (M_0) se ha determinado desecando las muestras en estufa a la temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante. Este parámetro puede definirse como el peso del agua que tiene una muestra en condiciones ambientales normales (M_i), captando la humedad del entorno en el que se encuentra, con respecto a su peso seco (M_0), expresado en tanto por ciento (Ordaz *et al.*, 1984).

Absorción libre de agua (Al)

Este ensayo se realizó según la norma UNE 67027/84, con ligeras modificaciones respecto a los tiempos de toma de medidas. El objetivo del mismo es el de cuantificar la cantidad de agua (%) que puede ser alojada en el sistema poroso del material, la velocidad del proceso y el comportamiento de la velocidad respecto al tiempo. La absorción libre de agua es función de las características del sistema poroso de los materiales, principalmente del volumen total de poros y de su grado de interconexión.

Procedimiento

Para la determinación de la absorción de agua fue necesario desecar previamente las muestras en estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta masa constante (M_0) y posteriormente enfriarlas hasta temperatura ambiente (20°C). Luego fueron sumergidas en agua y pesadas a 1h y 24h y a partir de ahí en intervalos de tiempo de 24h, hasta que dos pesadas consecutivas diferían en menos de 0.1%. Las probetas fueron colocadas en un tanque de agua a temperatura ambiente de tal forma que se permitiera una correcta absorción de agua. Previo al momento de la pesada, se escurrieron y se secaron las caras de las probetas ligeramente con un trapo humedecido. El contenido final de agua en una muestra, se expresa en porcentaje como:

$$Al = [(M_s - M_0) / M_0] * 100 \quad (\%)$$

M_s es el peso (g) de la muestra saturada en agua

Además en función de los resultados del ensayo de absorción libre se han obtenido otros parámetros como son el Coeficiente de Saturación (CS) de las muestras y la Porosidad Accesible al agua (P_A).

Coeficiente de Saturación (CS)

El Coeficiente de Saturación (CS), se ha calculado a partir del cociente entre la cantidad de agua absorbida a las 48 horas de inmersión (M_{48}) con respecto al contenido máximo de agua por saturación (M_s), según la fórmula:

$$CS = [(M_{48} - M_0) / (M_s - M_0)] * 100 \quad (\%)$$

El valor obtenido corresponde a la relación entre la capacidad natural del material para absorber agua y su porosidad abierta y depende de la estructura de los poros. Según Cultrone (2001), cuanto más alto sea el coeficiente de saturación más elevada es la probabilidad de alteración de los materiales cerámicos.

Porosidad abierta (P_A)

La porosidad abierta (P_A) se conoce también como *porosidad accesible* o *comunicada* y puede calcularse como el cociente del volumen de poros accesible al agua dividido por el volumen aparente expresado en tanto por ciento:

$$P_A = [(M_s - M_0 / M_s - M_H)] * 100 \quad (\%)$$

M_H es el peso hidrostático (g) de la muestra saturada.

El objetivo es determinar el tanto por ciento de poros comunicados entre sí y con el exterior. La porosidad abierta es uno de los parámetros hídricos más importantes de los materiales de construcción, ya que condiciona su capacidad para almacenar fluidos, influyendo en sus restantes propiedades físicas, así como en su actividad química y, en última instancia, en su durabilidad y calidad.

Densidad real y aparente (D_R , D_A)

Estos parámetros se determinaron siguiendo el método de la pesada hidrostática (UNE-EN 772-13). La densidad real (D_R) se ha calculado a partir del cociente entre la masa seca y el volumen impermeable:

$$D_R = (M_0 / M_0 - M_H) \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

La densidad aparente (D_A) se ha obtenido mediante el cociente entre la masa seca y el volumen aparente:

$$D_A = (M_0 / M_s - M_H) \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

Desorción libre de agua (D_{24h})

El ensayo de desorción (Normal 29/88) permite determinar la capacidad que tiene un material de perder el agua en condiciones ambientales por evaporación, una vez que se han alcanzado las condiciones de saturación.

Por tanto, tras la realización del ensayo de absorción libre de agua, las muestras saturadas fueron dispuestas sobre soportes estables y se dejaron secar en condiciones ambientales de laboratorio, hasta alcanzar el equilibrio, realizando las correspondientes pesadas en intervalos regulares de tiempo. La evaporación de agua se midió a intervalos de tiempo de 1, 24, 48, 72, 96, 120 y 168 horas, calculando la tasa desorción (D_{24h}) a las 24 horas como:

$$D_{24h} = (M_s - M_{24h} / M_s) * 100 \quad (\%)$$

M_{24h} es el peso (g) de la muestra en un tiempo de 24 horas

Posteriormente se trazaron las curvas de desorción libre de agua (tanto por ciento de agua evaporada en función de la raíz cuadrada del tiempo).

Succión de agua por capilaridad (S)

Para realizar el ensayo de succión capilar se ha seguido el procedimiento indicado por la norma UNE-EN 772-11, cuyo objetivo es determinar la capacidad inicial de imbibición de agua por capilaridad, mediante inmersión parcial en un tiempo definido. La capilaridad depende del volumen de poros comunicados entre sí y de la distribución de sus radios de entrada. El proceso de ascenso capilar es el responsable de la mayor parte del aporte de agua a los materiales de construcción en numerosos Monumentos y, por tanto, es la causa última de la mayoría de los procesos de alteración.

Procedimiento

Las muestras, tras haber sido secadas en estufa a la temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante (M_{ii}), fueron colocadas sobre una bandeja normalizada llena de agua y provista de apoyos lineales cuya altura es inferior en 5 ± 1 mm, al borde de la bandeja. Previamente, fueron medidas las dimensiones de la cara de la probeta que iba a ser sumergida calculando la superficie bruta (A_s) (largo por ancho en cm^2).

Las piezas fueron colocadas sobre los soportes de tal forma que estuviera sumergida la cara a ensayar en 5 ± 1 mm, como mínimo y asegurando que el nivel de agua fuera constante durante todo el ensayo.

El tiempo de inmersión (t) fue de 60 ± 2 segundos y pasado este tiempo se sacaron las probetas de la bandeja escurriendo el agua de la superficie y se anotó su peso (M_{si}).

La tasa inicial de succión se calculo mediante la siguiente ecuación:

$$S = [M_{si} - M_{ii}] / (A_s * t) * 10^3 \quad (\text{g} / \text{cm}^2 * \text{min})$$

Colorimetría

La colorimetría se ocupa de los métodos empleados para medir y expresar cuantitativamente el color atendiendo a la cantidad de luz reflejada por una superficie analizada. El color de los materiales cerámicos depende entre otras características, de las fases minerales presentes y de la textura. Los minerales y, sobre todo, las sustancias colorantes que pueden contener aunque estén en baja proporción, son responsables de la pigmentación de los materiales. Además, en las cerámicas influirán notablemente las características de cocción de las piezas (oxidación, temperatura y tiempo de cocción). También el tamaño de las partículas y su disposición puede influir en el color y el brillo del material.

En esta investigación se han estudiado las variedades cromáticas que muestran los ladrillos antiguos de cada uno de los Monumentos. De forma paralela, se han analizado los ladrillos de restauración recogidos para valorar su color y facilitar así la elección del material más acorde cromáticamente con el del Monumento en proceso de restauración.

El estudio detallado del color de cada muestra se llevó a cabo según parámetros cromáticos CIELAB (L^* , a^* , b^*) y se calculó a su vez la variable $C^* [\sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}]$ que representa la intensidad del color. El equipo empleado ha sido un espectrofotómetro Minolta CM-2600d que opera con luz ultravioleta, un estándar de referencia (sulfato de bario) y condiciones de promedio de tres medidas simultaneas SCE (componente especular excluido) cada 0.5 segundos, observador a 10° , iluminante D65 y un área de medida de 3 mm.

Las medidas se llevaron a cabo tanto en la superficie externa como en el corte transversal de cada ladrillo para evitar posibles problemas de caracterización por la presencia de patinas superficiales.

2.3.2.2 Ensayos mecánicos

La resistencia mecánica es una de las propiedades más características de los ladrillos y, por tanto, una de las propiedades que se determina con más frecuencia. Los ladrillos se emplean básicamente para trabajar a compresión y, como consecuencia, esta es una de las propiedades más requeridas para su empleo como material estructural.

Resistencia mecánica a compresión

El ensayo de resistencia a compresión se llevó a cabo según la norma UNE-EN 772-1, en una prensa Ibertest modelo MEHB 1500 con una velocidad de carga de 8.5 KN/seg. Esta norma define la resistencia a la compresión del ladrillo como la tensión aparente de rotura, ejerciendo un esfuerzo axial de compresión en dirección perpendicular a la tabla o cara mayor del ladrillo.

La normativa establecida para ladrillo actual fue adaptada para el estudio de ladrillo histórico, ya que el ensayo es destructivo y no era posible disponer de un número elevado de piezas cerámicas para su ensayo. Por tanto, el ensayo se realizó sobre probetas paralelepípedica (dos probetas de cada ladrillo,) representativas de las piezas cerámicas. Las muestras fueron refrentadas con mortero con el fin de conseguir la planeidad y paralelismo de las caras de aplicación de la carga.

Procedimiento de ensayo. Refrentado y aplicación de la carga

Para el refrentado, se usó un mortero de cemento ordinario y arena normalizada de proporciones 1:1. La resistencia mínima de este mortero tiene que ser al menos igual que la prevista para las piezas ensayadas según la norma UNE-EN 1015-11. Para refrentar las probetas se empleó una placa lisa y rígida de vidrio o de acero inoxidable, que se fija sólidamente nivelándola en dos direcciones perpendiculares. La placa se cubrió con una película de aceite de desmoldeo para evitar la adherencia del mortero.

Posteriormente, fue extendida una capa uniforme de mortero de dimensiones superiores a las de la pieza a ensayar presionando firmemente la cara de contacto de la probeta contra la capa de mortero y comprobando que el eje vertical de la probeta sea perpendicular al plano de la placa. Una vez que la superficie de la probeta estuvo ya refrentada se almacenó en una cámara de curado con una humedad relativa del 95% durante 7 días. La segunda cara se refrentó de igual manera que la primera. Por último se verificó después de retirar las muestras de la placa que la superficie de mortero estuviera exenta de defectos.

Las probetas se ensayaron sometiéndolas a esfuerzo normal a la soga, aplicando la carga centrada en las caras de la probeta. Anteriormente, hubo que secarlas durante al menos 24 horas a

$105 \pm 5^{\circ}\text{C}$, dejándolas después enfriar a temperatura ambiente durante al menos 4 horas. La resistencia a compresión se obtiene a partir de:

$$R_C = G / A \quad (\text{MPa})$$

Donde G es la carga máxima que admite la probeta y A es el área media de las bases superior e inferior. Los resultados son expresados en Megapascuales (MPa), ya que es la unidad de medida habitual.

2.3.2.3 Ensayos de envejecimiento acelerado

Los materiales cerámicos, como todo material de construcción, se encuentran sometidos a la acción de los factores medioambientales. El objetivo de estos ensayos es predecir la alterabilidad del material cerámico de construcción. Para ello, las probetas se someten a procesos que intentan reproducir la acción de los agentes de alteración mediante la repetición cíclica de un proceso. Las experiencias llevadas a cabo en las distintas muestras cerámicas mediante este tipo de ensayos han sido acciones cíclicas en condiciones extremas y concentradas en el tiempo.

Los ensayos de alterabilidad efectuados en este trabajo fueron ciclos de choque térmico y ciclos de hielo-deshielo. Se han utilizado probetas con forma paralelepípedica y representativas de las muestras que no superaban las dimensiones (largo x ancho x alto) de $10 \times 10 \times 5$ cm. En general se emplearon dos probetas por cada ladrillo, pero en ocasiones solo pudo realizarse el ensayo en una muestra.

Ensayo mediante ciclos de choque térmico

Este ensayo consiste en ciclos que alternan el calentamiento de las piezas a 200°C y la posterior inmersión en agua a 25°C . Se realizaron 10 ciclos con una duración de 6 horas cada uno, en un total de 83 muestras. Este ensayo se realizó en una cámara climática automatizada modelo Dycometal CRT-2/230.

Procedimiento

El conjunto de muestras de partida fue pesado antes de iniciar el ensayo (previo secado en estufa a $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta masa constante).

Posteriormente se introdujeron las muestras en la cámara climática automatizada y se iniciaron los ciclos de choque térmico con un calentamiento de las piezas durante 4 horas a 200°C . Inmediatamente después se produjo la inmersión en agua de las muestras durante 2 horas a temperatura de 25°C . Transcurrido este tiempo, se inició un nuevo ciclo con el calentamiento de las probetas.

Las muestras se pesaron después de cada ciclo para contabilizar la pérdida de material. Una vez finalizado el ensayo se realizó la pesada final del conjunto de muestras (previo secado en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta masa constante).

Ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo

En el caso de deterioro asociado a ciclos hielo-deshielo, el deterioro mecánico de las piezas cerámicas está relacionado con su naturaleza porosa y con el aumento de un 9% en volumen que experimenta el agua cuando se convierte en hielo. Este aumento de volumen producido no puede ser asumido por el material, cuya resistencia a tracción es superada, y las grietas aparecen para liberar las tensiones producidas.

Se realizaron 25 ciclos, a un total de 91 muestras. El ensayo está basado en la norma UNE 67028/97. Los ciclos se realizaron en una cámara frigorífica automática para ciclos de hielo-deshielo modelo Dycometal CHD-525 capaz de mantener $-8 \pm 3^\circ\text{C}$ en helada y $15 \pm 3^\circ\text{C}$ en deshielo, durante el tiempo de duración del ensayo y con velocidad de enfriamiento y calentamiento regulable. Antes de iniciar el ensayo, fueron marcadas en cada una de las probetas los defectos estructurales visibles que se observaron.

Procedimiento

Las probetas se introdujeron en la cámara frigorífica evitando el contacto entre ellas y se sumergieron en agua a una temperatura de $15 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 48 horas.

Transcurrido este tiempo, se iniciaron los ciclos de hielo-deshielo, comenzando con una etapa de helada de 4 horas a $-8 \pm 3^\circ\text{C}$ y continuando con una etapa de deshielo de 45 minutos de inmersión en agua a $15 \pm 3^\circ\text{C}$. Este ciclo se repitió 25 veces.

Para evaluar el deterioro de las muestras en cada uno de los ensayos de envejecimiento acelerado, fueron realizados controles periódicos que consistieron en la determinación de la pérdida de peso de las muestras y en la observación visual y recopilación fotográfica de los defectos encontrados al final de cada ciclo de ensayo. Cuando el grado de deterioro alcanzado por una probeta es grande se elimina del ensayo. Los defectos originados en las piezas pueden ser de diversa índole, por lo que ha sido empleada una leyenda con una notación específica: picado superficial (*P*), decoloraciones (*D*), pérdida de material (*PM*), exfoliaciones (*E*), fisuras y grietas (*G*), fracturación (*F*), redondeamiento de aristas (*A*) o saltados (*S*), cuya dimensión sea considerable en los materiales.

2.3.2.4 Ensayo de eflorescencia

Este ensayo tiene por objeto determinar la capacidad de eflorescer de las piezas cerámicas seleccionadas y fue realizado según la norma UNE 67029/95. En dicha norma se define el término eflorescencia como *“manchas superficiales, generalmente blanquecinas, producidas por la cristalización de sales solubles arrastradas por el agua hacia el exterior en los ciclos de humectación-secado producidos en los materiales cerámicos”*. El objetivo del ensayo es forzar la evaporación en la cara vista del ladrillo para detectar la presencia de estas eflorescencias salinas. En su realización se emplearon un total de 10 muestras correspondientes a piezas enteras de ladrillos empleados en la restauración de los templos de Sta. María de la Huerta y Sta. María Magdalena.

Para el correcto desarrollo del experimento son necesarios por una parte, una bandeja de plástico con tapa superior con orificios para dejar únicamente la cara vista del ladrillo al descubierto, de acuerdo al esquema representado en la Figura 20. Por otra parte, fue necesaria la utilización de una cámara climática modelo Dycometal CCKO-1000, capaz de mantener una humedad relativa entre el 60 y el 80% y una temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Procedimiento

Con objeto de asegurar que la evaporación se produjera únicamente por la cara vista del ladrillo se procedió a rodear las caras perpendiculares a la superficie de ensayo con una banda impermeable de plástico transparente, dejando libres únicamente 2.5 cm de la superficie ensayada.

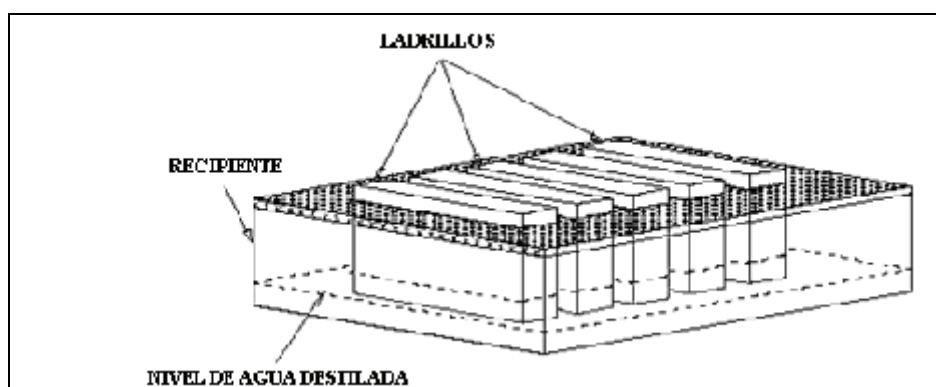


Figura 20. Disposición de los ladrillos en el ensayo de eflorescencia según la Norma UNE 67029/95.

Posteriormente, se introdujeron en las bandejas de plástico las piezas a ensayar apoyadas de canto con la cara vista al descubierto. A continuación, se llenaron las bandejas con agua destilada de forma que el nivel superase en 2.5 cm la parte inferior de las piezas cerámicas. Durante la realización del ensayo se mantuvo el nivel de agua constante. Una vez realizados los ajustes

necesarios para asegurar la hermeticidad del conjunto, se introdujo la bandeja en la cámara climática durante 7 días con una humedad relativa del 70% y una temperatura de 22°C. Transcurrido este periodo de tiempo, se sacaron las probetas de las bandejas eliminándose el agua en exceso de la superficie del ladrillo aplicando un trapo humedecido. Tras esta operación las probetas permanecieron en el interior de la cámara climática otras 24 horas, en las mismas condiciones anteriormente descritas. Por último, las probetas sometidas al ensayo se introdujeron en una estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas más.

Después de la desecación se observan las caras vistas de las piezas y se califican individualmente según los siguientes criterios especificados en la norma: No eflorescido, ligeramente eflorescido, eflorescido o muy eflorescido. Los factores a considerar en la medida de la eflorescencia fueron la intensidad de la eflorescencia y la superficie afectada.

2.4 Resultados y Discusión

Las características físicas y composicionales de los ladrillos históricos pueden ser muy diferentes dependiendo, sobre todo, de la materia prima arcillosa elegida y de la temperatura que se ha aplicado para su cocción.

Por tanto, el estudio de caracterización y evaluación de la calidad de los ladrillos históricos por un lado y el de restauración por el otro, implica un determinado número de pasos a seguir. En primer lugar, es necesario el estudio petrográfico y mineralógico de los ladrillos utilizando la microscopía óptica de polarización (MO), la difracción de rayos-X (DRX) y de forma complementaria el análisis dilatométrico (DL). El análisis textural y de la composición química se ha completado mediante microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX) y espectroscopía óptica de emisión mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). El paso siguiente ha consistido en el estudio de las propiedades físico-mecánicas de los ladrillos a partir de ensayos hídricos (absorción, desorción y succión por capilaridad), mecánicos y mediante el análisis con porosimetría de inyección de mercurio (PIM). A estas técnicas se ha añadido el uso de la colorimetría para cuantificar las variaciones cromáticas de las piezas históricas y compararlas con las presentadas por los ladrillos de restauración. Finalmente, para evaluar la durabilidad de los materiales, se han llevado a cabo ensayos de envejecimiento acelerado (ciclos de choque térmico y de hielo-deshielo).

2.4.1 Caracterización petrográfica-mineralógica, química y textural del ladrillo histórico

En este apartado se aborda la caracterización petrográfica y mineralógica de los ladrillos históricos analizados en su conjunto, así como las variaciones fundamentalmente composicionales, texturales y microestructurales entre las piezas de los distintos edificios mediante MO, DRX, DL, SEM-EDX e ICP-OES. Atendiendo a esta caracterización, se han establecido agrupaciones de piezas en cada monumento en función de la temperatura de cocción estimada.

2.4.1.1 Petrografía del material cerámico antiguo

Las características petrográficas de todos los ladrillos analizados son similares. En conjunto, el análisis de las láminas delgadas ha puesto de manifiesto que la totalidad de las piezas presenta inclusiones de litología variada con un tamaño medio de grano variable entre 0.025 y 0.20 mm, que corresponde a las fracciones de limo grueso (0.016-0.062 mm) y arena fina (0.062-0.25 mm). La proporción de inclusiones es relativamente baja y se encuentra en el intervalo entre 2-25% respecto a la matriz. Las inclusiones se distribuyen de forma homogénea en la matriz aunque en determinadas muestras procedentes tanto de Sta. María de la Huerta como de Sta. María Magdalena pueden observarse 2 tamaños de grano preferentes; uno correspondiente a limo grueso-arena fina

(cuarzo monocristalino) y el otro a arena fina-gruesa (preferentemente fragmentos de rocas cuarcíticas y areníticas con un tamaño medio entre 200-600 μm) (Figura 21A, B). Por otra parte, el diámetro máximo observado se sitúa entre los tamaños de arena gruesa para San Gil y la Magdalena y grava en Sta. María de la Huerta. La proporción de matriz representa entre el 75-98% del total y la porosidad estimada por observación visual bajo el microscopio puede variar entre el 10-30%.

La naturaleza de las inclusiones es fundamentalmente silicatada y está constituida mayoritariamente por cuarzo monocristalino y proporciones inferiores de feldespatos (feldespato potásico y plagioclasas) junto con fragmentos de rocas cuarcíticas y areníticas, y en menor medida, lutíticas y carbonatadas. Las micas de tipo moscovita, aunque en distintas proporciones están presentes en algunas muestras.

Es característica en las piezas de todos los Monumentos la abundancia de pellas arcillosas con morfología subredondeada, en ocasiones de dimensiones centimétricas, que presentan un color rojizo por su alto contenido en hierro. Estas inclusiones cuya nomenclatura es variada en la bibliografía: pellas de arcilla (Fort *et al.*, 2007), fragmentos plásticos de rocas lutíticas (De la Torre, 1995), nódulos arcillosos, (Igea *et al.*, 2008a) o “clay pellets” (Pavia, 2006; Wolf, 2002), tienen las mismas características petrográficas que la matriz de las pastas pero con una textura más densa y opaca y son producto de una deficiente preparación (proceso de molienda, mezclado) de la materia prima (Figura 21C, D). No se descarta, que algunas pellas con morfologías angulosas y presencia de porosidad asociada a sus contornos, sean en realidad fragmentos de chamotas reutilizados.

La morfología de las inclusiones varía de angulosa a subredondeada para el cuarzo, feldespatos y fragmentos líticos silíceos y de subangulosa a subredondeada para los fragmentos de roca carbonatada.

El cuarzo monocristalino con tamaño medio de grano entre limo grueso y la arena fina, es el componente mayoritario de los desgrasantes en todas las pastas. Los fragmentos de rocas cuarcíticas y areníticas son abundantes en algunas muestras y en general presentan los mayores tamaños de grano (arena gruesa-grava) observados (Figura 21E). Tanto los fragmentos de roca lutítica que se encuentran en las muestras de forma minoritaria, como algunos líticos areníticos, pueden presentar proporciones variables de fases que contienen hierro y que otorga a estas inclusiones un color rojizo característico. Los feldespatos (limo grueso-arena fina), tanto feldespato potásico (tipo ortosa) como plagioclasas, se hallan en menor cantidad relativa que el cuarzo y los fragmentos de roca.

Por otro parte, las inclusiones de micas varían en las muestras, desde cristales que conservan la morfología y características ópticas típicas de una mica inalterada, a inclusiones que han

preservado su hábito original pero que son ópticamente isótropas, como resultado del proceso de cocción (Setti *et al.*, 2006). En cuanto a los fragmentos de roca carbonatada (Figura 21F, G), es destacable que su contenido no es uniforme. Pueden distinguirse dos subtipos: fragmentos subredondeados de calcita de grano fino con textura micrítica y fragmentos líticos carbonatados que incorporan cristales de cuarzo detrítico. Según las condiciones de cocción experimentadas, las rocas carbonatadas aparecen parcialmente descompuestas a nodulizaciones de cal que muestran una mayor porosidad creada por la disociación de los carbonatos (Shoval *et al.*, 1993; Igea *et al.*, 2008b) (Figura 21F). Estas nodulizaciones han podido recarbonatarse (Leguey *et al.*, 2001), observándose además la presencia de cristalización de calcita secundaria, tapizando la porosidad de algunas de las piezas estudiadas (Figura 21F) y en ocasiones pueden presentar bordes de reacción. Con carácter accesorio se han identificado en determinadas muestras turmalina, zircón y apatito.

La matriz tiene una composición arcilloso-micácea con proporciones variables de óxidos de hierro y minerales opacos. Su comportamiento óptico frente a la luz polarizada es variable, desde anisótropo a isótropo, lo cual denota su grado de vitrificación durante la cocción (Lapiente *et al.*, 1995). Los óxidos de hierro-opacos, en algunas muestras muy abundantes, tienen una distribución heterogénea en la matriz.

En las pastas birrefringentes puede observarse como los filosilicatos que conforman la matriz se encuentran orientados de forma paralela debido a la compresión durante el amasado (Cultrone, 2001). La textura de estas pastas es heterogénea y caracterizada por la alternancia de bandas con diferencias texturales, composicionales y de color (Figura 21H); se alternan bandas con mayor contenido en matriz que presentan un color más intenso con otras con mayor proporción de inclusiones. Estas variaciones texturales pueden ser originadas por un mal amasado de la materia prima o un incorrecto moldeo durante el proceso de fabricación. Además, el grado de vitrificación es bajo. Por su parte, la textura de las pastas con comportamiento óptico isótropo, es homogénea con desarrollo de un alto grado de vitrificación (Figura 21I), aunque es frecuente la presencia de un ligero bandeado. En algunas de estas piezas se ha observado el desarrollo en la matriz de núcleos de crecimiento de minerales progradados por reacción durante la cocción (Lapiente *et al.*, 1995) (Figura 21J).

Bajo el microscopio óptico la porosidad es variable con proporciones que oscilan entre el 10-30%. Los poros se presentan en forma de vacuolas relacionadas con la desgasificación de los carbonatos durante la cocción, mayores que el tamaño medio de las inclusiones y con morfología generalmente elongada y/o subredondeada. Se ha observado porosidad móldica (Figura 21K) y también porosidad lineal, generada por contracción en la cocción. En algunas muestras la porosidad presenta una orientación preferente, desarrollándose de forma paralela a las caras de mayor superficie del ladrillo.

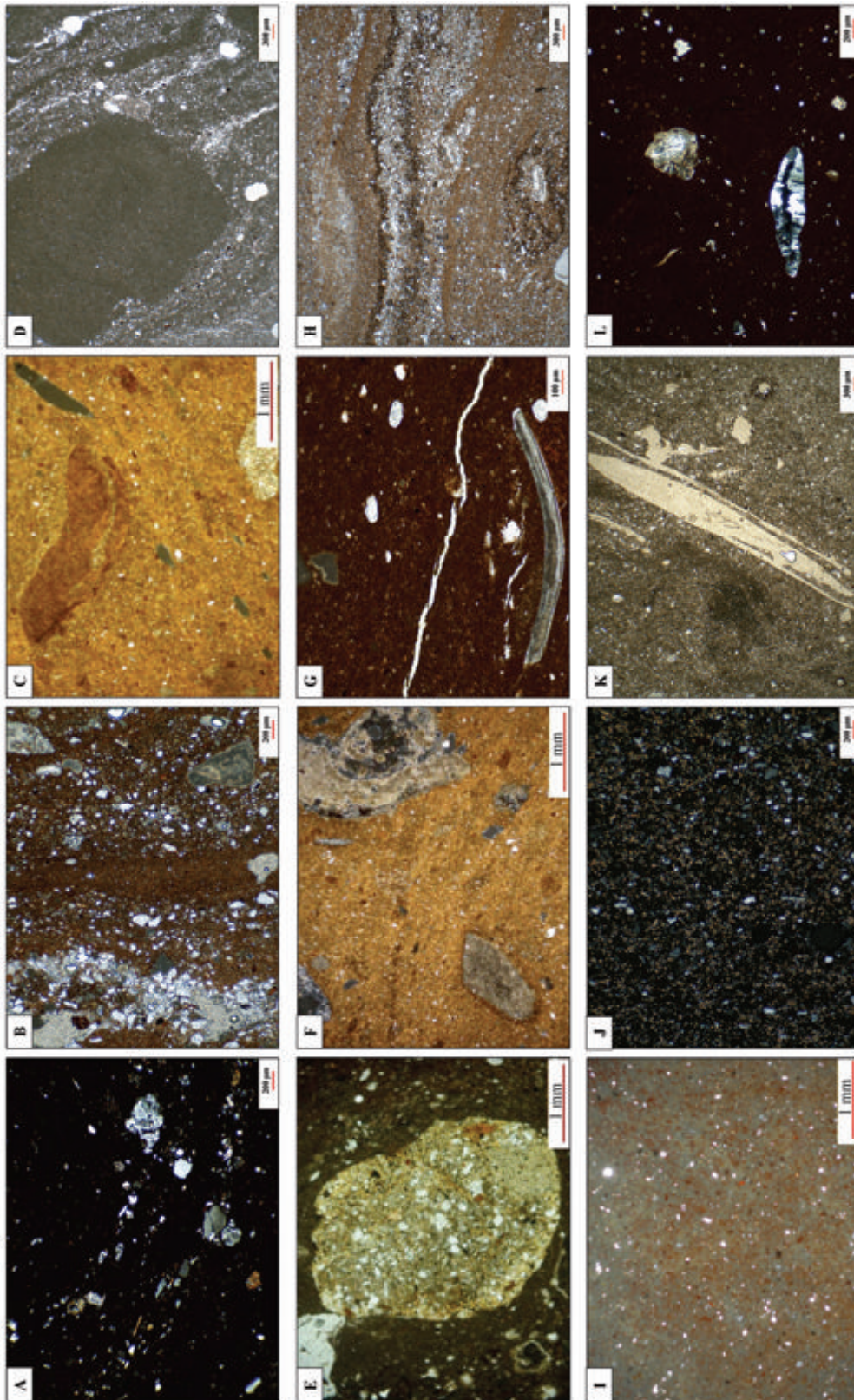


Figura 21. Fotografías tomadas al Microscopio Óptico. A (NC), B (NP): Textura con dos tamaños de grano preferentes; C, D (NP): Pellas arcillosas; E (NP): Fragmento de roca arenítica; F, G (NP): Fragmentos de roca carbonatada. Calcita secundaria tapizando la porosidad; H (NP): Bandeado textural; I (NP), J (NC): Matriz con alto grado de vitrificación. Reacción en la matriz vitrificada; K (NP): Porosidad móldica; L (NC). Yeso tapizando la porosidad. NP (nícoles paralelos), NC (nícoles cruzados).

Es destacable la presencia de grietas y fisuras en el interior y/o envolviendo a las pellas originadas por la contracción de estas masas arcillosas durante la fase de cocción de las piezas (Fort *et al.*, 2007). Además, los poros se encuentran en ocasiones tapizados por carbonato y más comúnmente por yeso con hábito fibroso y/o lenticular, ambos de origen secundario (Figura 21L).

Aunque predomina una cierta homogeneidad en los tres edificios en cuanto a las características petrográficas se refiere, pueden establecerse diferencias composicionales y texturales significativas entre las piezas de uno u otro Monumento.

Respecto a la relación matriz / desgrasantes, la proporción de inclusiones es superior en Sta. María Magdalena que en los otros edificios (Figura 22C, D), encontrándose en el primero en el intervalo entre 5-25% de la superficie analizada. Tanto las muestras de Sta. María de la Huerta como las de San Gil no superan nunca la cantidad de 15% en desgrasantes. Las piezas de Sta. María de la Huerta son las más depuradas, situándose la proporción total de inclusiones entre 2-10% (Figura 22A, B). Por otra parte, en San Gil las inclusiones se distribuyen de forma homogénea, mientras en Sta. María de la Huerta y la Magdalena pueden establecerse en algunas piezas dos tamaños de grano con las características texturales antes descritas.

En cuanto a la mineralogía de las inclusiones, los ladrillos procedentes de San Gil no presentan fragmentos de rocas lutíticas. Además, tanto en San Gil como en Sta. María Magdalena predominan los fragmentos de roca cuarcítica sobre los areníticos mientras que en Sta. María de la Huerta ocurre al contrario.

Respecto a la porosidad, en San Gil no se ha observado precipitación de yeso secundario tapizando los poros, hecho que podría contribuir a una mejor conservación de las piezas, mientras en Sta. María Magdalena su localización queda registrada en un pequeño grupo de ladrillos. En cambio, en Sta. María de la Huerta el yeso secundario es común en todas las muestras analizadas (Figura 22E, F). En general, las piezas de este templo, además de porosidad en forma de vacuolas de desgasificación o porosidad móldica, han desarrollado una alta fisuración (Figura 22G, H).

El estudio mediante MO ha permitido a su vez establecer en cada edificio, distintos tipos petrográficos de muestras (A, B, C1 y C2), con relación a sus características mineralógicas, texturales y cromáticas. En las Tablas 14-16, se resumen los datos de los distintos grupos con la cuantificación de sus componentes establecida por estimación visual bajo el microscopio óptico. Se expresan la mineralogía, los porcentajes de matriz e inclusiones respecto al total de la superficie analizada y los tamaños medio y máximo de las inclusiones en cada grupo. Es preciso reseñar que el límite mínimo de tamaño observado es de 10 μm , mientras que algunos autores incluyen como inclusiones los clastos con diámetro de grano $>15 \mu\text{m}$ (Maggetti, 1982; Pavía, 2006). Se enumeran a su vez las principales características texturales de las pastas y la estimación del grado de vitrificación alcanzado durante la cocción.

El **grupo A** establecido en cada edificio, se caracteriza por presentar una matriz de color rojizo o marrón-rojizo, de composición arcilloso-micácea y comportamiento frente a la luz polarizada de anisótropo a ligeramente anisótropo. Destaca la presencia de un bandeo textural y de abundantes pellas arcillosas en ocasiones con altas concentraciones de óxidos de hierro. La porosidad es abundante y se observan tanto vacuolas de desgasificación con morfología subredondeada y/o elongada, como porosidad móldica. Respecto a esta última, se identifican moldes de fragmentos fósiles de conchas y de partículas vegetales. Es distintivo de este grupo la presencia de fragmentos de roca carbonatada parcialmente descompuestos a nodulizaciones de cal debido al proceso de cocción. En este sentido, el grado de vitificación de las pastas es bajo.

En las pastas que conforman el **grupo B**, la matriz presenta un color que varía de marrón a marrón-rojizo y texturalmente es más homogénea que el grupo anterior. Presenta un comportamiento desde ligeramente anisótropo a pseudoisótropo frente a la luz polarizada y un grado de vitificación también superior al del grupo A. La porosidad es básicamente vacuolar, predominando los poros con morfología elongada, aunque también se observa porosidad móldica. Los fragmentos de rocas carbonatadas observados aparecen parcialmente descompuestos a nódulos de cal.

Las pastas recogidas en el **grupo C** presentan un comportamiento isótropo, una textura homogénea, y un grado de vitificación elevado. No se observan fragmentos de roca carbonatada, únicamente nódulos de cal. Las inclusiones de micas preservan su hábito tabular pero son ópticamente isótropas (relictos) lo cual denota una mayor temperatura de cocción de las pastas que en los grupos A y B. La porosidad es generalmente vacuolar con morfología redondeada y se identifican pequeñas grietas y fisuras.

Este grupo puede ser dividido en dos subgrupos en los templos de Sta. María de la Huerta y Sta. María Magdalena atendiendo a sus variaciones texturales. El **subgrupo C1** presenta una pasta con características pseudoisótropas frente a la luz polarizada mientras que el **subgrupo C2** es semejante al anterior pero el comportamiento óptico de todas sus muestras es isótropo. En Sta. María de la Huerta el grado de vitificación alcanzado por este subgrupo es superior al subgrupo C1.

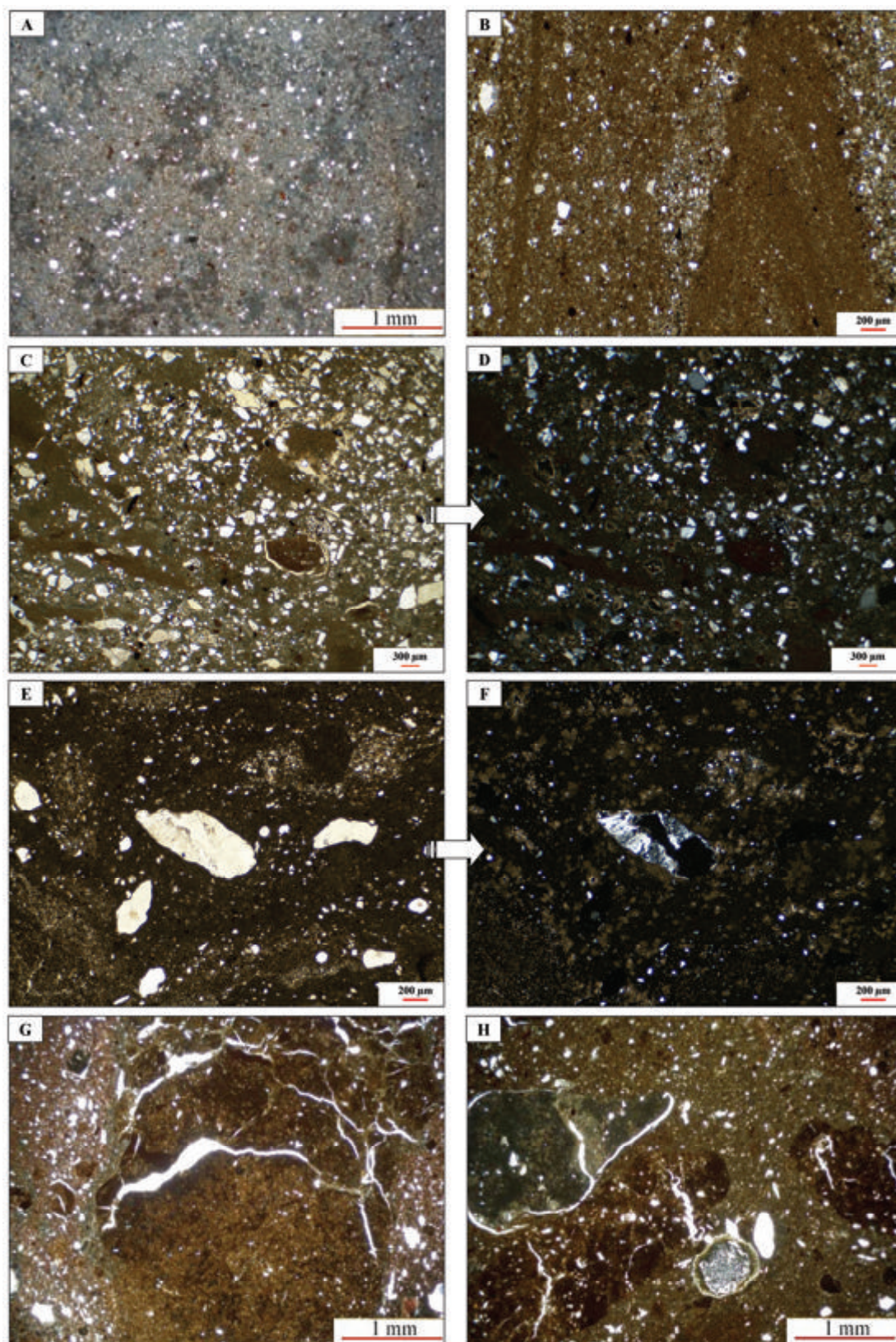


Figura 22. Fotografías tomadas al Microscopio Óptico. A, B (NP): Proporción de desgrasante en muestras de Sta. María de la Huerta y San Gil; C (NP), D (NC): Desgrasantes en Sta. María Magdalena; E (NP), F (NC): Precipitación de yeso tapizando la porosidad en Sta. María de la Huerta; G, H (NP): Desarrollo de fisuración en las piezas de Sta. María de la Huerta. NP (nícoles paralelos), NC (nícoles cruzados).

Muestras	Grupo Petrog.	Color matriz	Mineralogía			Características Texturales		
			Matriz (M)	Inclusiones (I)	Ø Medio Ø Máximo (µm)	Relación M/I (%)	Matriz	Grado Vitrificación
MGL-5 MGL-9 MGL-16 MGL-20	A	Rojo	Arcilloso-micacea OxFe-opacos	Qtz FR.A FR.Q Fto. I FR.L. ↑FR.C - Nódulos de cal Micas deshidrox. Yeso-Calcuta secundaria	50-100 4000	90-97 3-10	Anisótropa Heterogénea: Lig. Bandada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuolar (SR, E) Módica, ↑Fisuración	↓Vitrificación
MGL-1 MGL-3 MGL-17 MGL-22	B	Marrón - Marrón rojizo	Arcilloso-micacea ↑OxFe-opacos	Qtz FR.Q FR.A ± Fto ± FR.L Nódulos de cal Micas deshidrox. Yeso-Calcuta secundaria	25-150 5000	90-98 2-10	Lig. Anisot. - Pseudoisótropa ± Homogénea: Lig. Bandada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuolar (E, SR) ↑Fisuración	↑Vitrificación
MGL-4 MGL-18 MGL-37	C1	Marrón - Marrón oscuro	Arcilloso-micacea OxFe-opacos	Qtz FR.A(Fe) - FR.Q - Fto. FR.L Nódulos de cal Relictos micas Yeso-Calcuta secundaria	25-200 2000	90-97 3-10	Isótropa ± Homogénea: P.A.(Fe) Porosidad: Vacuolar (E, SR) ↑Fisuración	↑↑Vitrificación
MGL-7 MGL-8 MGL-14 MGL-15 MGL-19 MGL-21 MGL-35 MGL-36	C2	Marrón rojizo - Marrón oscuro	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz OxFe-opacos	Qtz FR.A(Fe), I FR.Q I Fto, FR.L. Nódulos de cal Yeso-Calcuta secundaria	25-200 2000	90-98 2-10	Isótropa ± Homogénea: Lig. Bandada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuolar (E, SR) ↑Fisuración	↑↑↑Vitrificación

Tabla 14. Características mineralógicas y texturales de los grupos petrográficos de ladrillos establecidos en el templo de Sta. María de la Huerta. OxFe-opacos: Óxidos de hierro y opacos; Qtz: Cuarzo; Fto: Feldespatos; FR.Q: Fragmentos de roca cuarcítica; FR.A: Fragmentos de roca arenítica; FR.L: Fragmentos de roca lutítica; FR. (Fe): Fragmentos de roca con hierro; FR.C: Fragmentos de roca carbonatada; Micas deshidrox.: Micas deshidroxiladas; Ø: Diámetro; P.A: Pellas de arcilla; P.A (Fe): Pellas de arcilla con hierro; Porosidad vacuolar (E, SR): Porosidad elongada y/o subredondeada.

Muestras	Grupo Petrog.	Color matriz	Mineralogía		Características Texturales		
			Matriz (M)	Inclusiones (I)	Medio Máximo (µm)	Relación M/I (%)	Matriz
MCD-12	A	Rojo	Arcilloso-micacea Ox.Fe-opacos	Qz FR.Q ± Fio, FR.A/Fe, FRL ↑FR.C - Nódulos de cal Micas deshidrox. Yeso-Calcaita secundaria	50-200 700	80 20	Lig. Anisótropa Heterogénea: Lig. Bandada. P.A/Fe Porosidad: Vacuolar (SR, E)
MCD-17 MAGDA-1 MAGDA-2 MAGDA-3 MAGDA-4	B	Marrón rojizo	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox.Fe-opacos	Qz FR.Q ± Fio, FR.A, FRL Nódulos de cal Micas deshidrox. Calcaita secundaria	50-150 1200	75-95 5-25	Lig. Anisot - Pseudoisótropa Heterogénea: Lig. Bandada. P.A/Fe Porosidad: Vacuolar (E, SR). Módica
MCD-4A MGD-21 MGD-4B MGD-22 MGD-20	C1	Marrón rojizo - Marrón oscuro	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox.Fe-opacos	Qz FR.Q ± Fio, FR.A/Fe, FR.L/Fe Nódulos de cal Relieus, Micas Calcaita secundaria	75-150 600	75-85 15-25	Pseudoisótropa-Isótropa ± Homogénea: Lig. Bandada. P.A/Fe Porosidad: Vacuolar (E)
MGD-5 MGD-9 MGD-11 MGD-25 MGD-14	C2	Marrón - Marrón oscuro	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox.Fe-opacos	Qz FR.Q ± Fio, FR.A/Fe, FRL/Fe Nódulos de cal Calcaita secundaria	50-200 4000	75-95 5-25	Isótropa ± Homogénea: Lig. Bandada. P.A/Fe Porosidad: Vacuolar (SR, E)

Tabla 15. Características mineralógicas y texturales de los grupos petrográficos de ladrillos establecidos en el templo de Sta. María Magdalena.

Muestras	Grupo Petrog.	Color matriz	Mineralogía			Características Texturales		
			Matriz (M)	Inclusiones (I)	Ø Medio Ø Máximo (µm)	Relación M / I (%)	Matriz	Grado Vitrificación
SGL-3	A	Marrón rojizo	Arcilloso-micacea ↑Ox, Fe-opacos	Qtz FR, Q ± Fto. ^FR, C – Nódulos de cal Micas deshidrox. Calcita secundaria	75 - 100 800	85 15	Ligeramente Anisótropa Heterogénea: Lig. Bandada Porosidad: Vacuolar (V)	↓Vitrificación
SGL-1 SGL-2 SGL-4	B	Marrón	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox, Fe-opacos	Qtz FR, Q ± Fto, FR, A ³ /Fe; ^Nódulos de cal Relictos Micas Calcita secundaria	50 - 100 600	85 - 90 10 - 15	Pseudoisótropa ± Homogénea Lig. Bandada Porosidad: Vacuolar (E), Moldica	^↑Vitrificación
SGL-5 SGL-6 SGL-7	C	Marrón Marrón oscuro	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox, Fe-opacos	Qtz FR, Q ± Fto, FR, A ³ /Fe; ^Nódulos de cal	50 - 75 500	90 10	Isótropa ± Homogénea Lig. Bandada, P.A Porosidad: Vacuolar (SR, E)	^↑Vitrificación

Tabla 16. Características mineralógicas y texturales de los grupos petrográficos de ladrillos establecidos en el templo de San Gil.

2.4.1.2 Estudio mineralógico del material cerámico antiguo mediante DRX

El estudio mineralógico del material cerámico antiguo corrobora y amplía las observaciones realizadas al MO. De forma general, las fases minerales identificadas mediante DRX, son principalmente cuarzo y en cantidades menores feldespatos, filosilicatos, calcita y yeso. Asimismo, como minerales de neoformación producto del proceso de cocción se han detectado gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), wollastonita (CaSiO_3) y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Esta asociación es frecuente en materiales cerámicos producidos a partir de arcillas ricas en calcio (Peters e Iberg, 1978; Riccardi *et al.*, 1999), e indica un amplio rango térmico para los ladrillos con temperaturas de cocción entre los 800-1100°C, independientemente de otros factores como el tiempo y la atmósfera de cocción.

El cuarzo es el componente predominante en todos los ladrillos, seguido de proporciones menores de feldespatos (tanto feldespato potásico como plagioclasas). Como minerales subordinados aparecen los filosilicatos, el yeso y la calcita.

Los filosilicatos identificados son de tipo illita-moscovita y corresponden a la fase deshidratada de este filosilicato. En las piezas cuya temperatura de cocción ha superado los 950°C ya no se detecta la illita, debido a la pérdida total de su estructura cristalina (Lapiente *et al.*, 1995).

Por su parte, la presencia de yeso es probable que tenga su origen en la infiltración y precipitación de soluciones ricas en sulfato de calcio procedentes del mortero de unión de juntas. Además, es preciso advertir que la identificación de calcita no es significativa para la deducción de la temperatura de cocción alcanzada ya que parte de la calcita detectada mediante DRX es producto de la precipitación secundaria, originada tras la recarbonatación del CaO que procede a su vez de la descomposición de la calcita primaria (Leguey *et al.*, 2001). Su presencia puede inferirse junto con la de recristalización de yeso, por observación de la porosidad de la pieza bajo el MO (Figuras 21 y 22).

A partir de los resultados de DRX, no han sido identificados otros minerales que ejercen un efecto perjudicial en los ladrillos como la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cal (CaO) o la periclase (MgO), producto de la descomposición de carbonatos a temperaturas superiores a 700°C. Además, como mineral accesorio ha sido detectado en la mayor parte de las muestras hematites (Fe_2O_3), cuya presencia aun en bajas proporciones imprime una característica tonalidad rojiza a los ladrillos (Kreimeyer, 1987; Molera *et al.*, 1998).

En la mayor parte de las muestras aparecen fases de alta temperatura del tipo gehlenita y diópsido-wollastonita en proporciones variables de unas muestras a otras. La plagioclasea de tipo anortita es más estable que el feldespato potásico a altas temperaturas y su incremento es más acentuado en las piezas con temperaturas de cocción superiores a 1000°C (Cultrone, 2001). En este caso, no se ha detectado la presencia de otras fases de alta temperatura como pueden ser la espinela

(MgAl_2O_4) o la mullita ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$), que cristaliza a partir de 1000°C y es característica de materias primas arcillosas deficitarias en CaO (Maggetti, 1982; Wolf, 2002).

Por otra parte, en determinadas muestras, la intensidad de las reflexiones, incluso las de las fases más abundantes no es elevada. La forma de los picos y el fondo del difractograma indican que dichas muestras podrían contener una proporción elevada de fases amorfas, no observables por DRX (Rincón *et al.*, 2008).

A partir de los resultados expresados en la Figura 23 han sido establecidas 6 asociaciones mineralógicas características de un intervalo de temperatura de cocción determinado (Tabla 17).

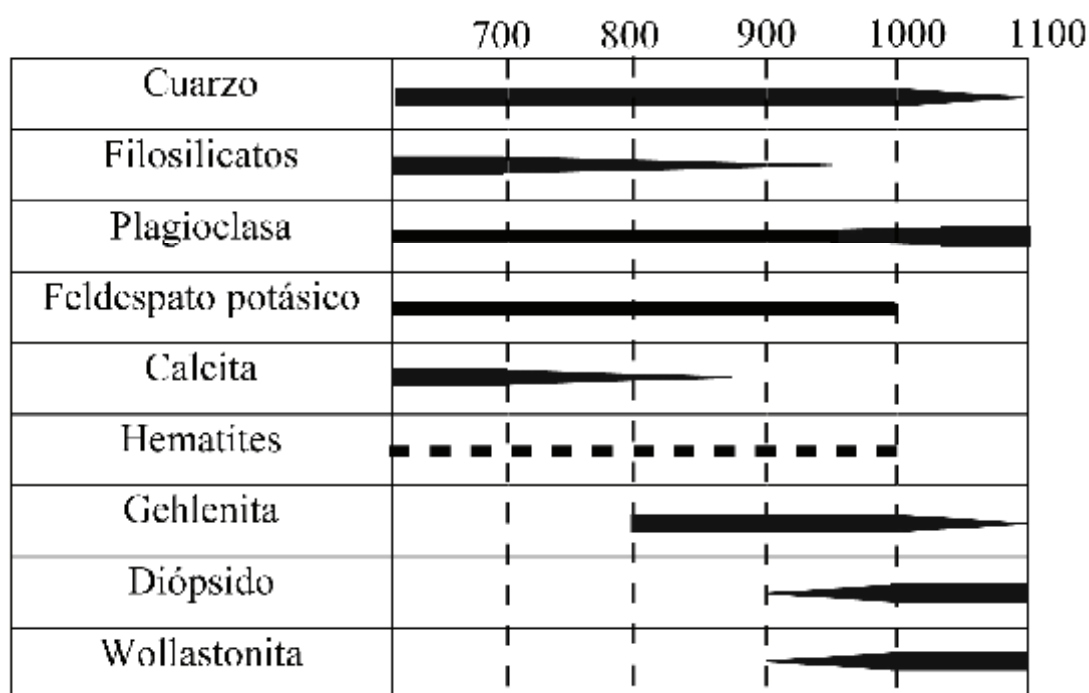


Figura 23. Asociación mineralógica presente en los ladrillos, en cada intervalo de temperatura de cocción.

La presencia o ausencia de determinadas fases mineralógicas se indica con el símbolo ($\pm$). Cuando han sido identificados feldespato potásico y plagioclasa primaria se ha empleado el término (Fto). En las asociaciones de alta temperatura ($>1000^\circ\text{C}$), la plagioclasa es de tipo anortita (An). Además, la identificación de diópsido y wollastonita se ha expresado de forma conjunta, ya que sus intensidades máximas están muy próximas, a $2.99\text{\AA}$ y $2.98\text{\AA}$ respectivamente, tratándose de una región muy compleja en la que pueden coexistir líneas de difracción de otras fases como calcita, gehlenita o feldespatos.

Grupo Mineralógico	Asociación Mineralógica	Tª de Cocción
<i>a</i>	Qtz + Fto + Phy + Cal ± He	<800°C
<i>b</i>	Qtz + Fto + Cal + Geh + Phy ± He	800-900°C
<i>c</i>	Qtz + Fto + Phy + Geh ± Di-Wo ± He	900-950°C
<i>d</i>	Qtz + Fto + Geh ± Di-Wo ± He	950-1000°C
<i>e</i>	Qtz + An + Di-Wo ± Geh ± He	1000°C
<i>f</i>	Di-Wo + Qtz + An ± Geh ± He	1000-1100°C

Tabla 17. Notación de las fases minerales. *Qtz* = Cuarzo, *Fto* = Feldespato potásico-Plagioclasa, *Cal* = Calcita, *He* = Hematites, *Geh* = Gehlenita, *Di-Wo* = Diópsido-Wollastonita, *An* = Anortita, *Phy* = Filosilicatos deshidroxilados (tipo illita-moscovita).

A continuación, se describen las características principales de cada una de las paragénesis minerales establecidas:

(a) *Qtz + Fto + Phy + Cal ± He;* <800°C

Las pastas de este grupo se caracterizan por preservar los filosilicatos de tipo illita-moscovita junto a la calcita primaria y la ausencia de minerales progradados.

(b) *Qtz + Fto + Cal + Geh + Phy ± He;* 800-900°C

En el siguiente grupo la temperatura es relativamente baja ya que perduran los filosilicatos, pero lo suficientemente elevada para que comiencen a formarse fases de alta temperatura, como la gehlenita, que coexiste junto a la calcita primaria.

(c) *Qtz + Fto + Phy + Geh ± Di-Wo ± He;* 900-950°C

En este grupo la asociación mineralógica es similar al anterior, pero en este caso los minerales neoformados son, además de gehlenita, el diópsido y la wollastonita, siempre de forma incipiente. La calcita se ha descompuesto y se detecta solo la fase secundaria, por lo que la temperatura de cocción alcanzada es algo superior.

(d) *Qtz + Fto + Geh ± Di-Wo ± He;* 950-1000°C

A esta temperatura, los silicatos neoformados (gehlenita, diópsido y/o wollastonita) han aumentado su proporción relativa, lo que se corresponde con la pérdida total de cristalinidad de los filosilicatos.

(e) $Qtz + An + Di-Wo \pm Geh \pm He$;

1000°C

La disminución de la intensidad de reflexión del cuarzo y la presencia de wollastonita y/o diópsido en proporciones significativas, junto con la menor proporción relativa de gehlenita y la neoformación de plagioclasa de tipo anortita, indicarían una temperatura en torno a los 1000°C para esta paragénesis mineral.

(f) $Di-Wo + Qtz + An \pm Geh \pm He$;

1000-1100°C

La temperatura de cocción de estas muestras sería algo superior que en el caso anterior (1000-1100°C), ya que la disminución de la intensidad del pico de cuarzo es mucho mayor, pasando a ser las fases mayoritarias diópsido y/o wollastonita. Además, se detectan junto a diópsido-wollastonita y cuarzo proporciones menores de anortita y persiste la gehlenita.

En la Tabla 18 se resumen los distintos grupos mineralógicos establecidos en cada edificio referidos a su asociación mineralógica tanto de fases originales como de neoformación producto del proceso de cocción. Además, se indican las fases secundarias detectadas en las piezas de precipitación posterior a la cocción según las observaciones por MO y la temperatura estimada para cada uno de los grupos.

No todas las asociaciones mineralógicas establecidas están representadas en los tres edificios investigados. En Sta. María de la Huerta, se han diferenciado hasta 5 de los 6 grupos mineralógicos, ocupando en conjunto un rango de temperatura de cocción entre <800 y 1100°C. Es característico el gran número de muestras que presenta el grupo *f*, correspondiente a la mayor temperatura de cocción de los ladrillos (1000-1100°C). En cambio, tanto en San Gil como en Sta. María Magdalena solo se han diferenciado 3 grupos, destacando que ninguno de los ladrillos supera la temperatura de cocción de 1000°C. Las piezas de menor temperatura (<800°C) son las que presentan una proporción más baja en los edificios. Solo constituyen un 7 % del total. Por el contrario los ladrillos con una temperatura de cocción entre 900-1000°C conforman el grupo más representativo, con un 63% del conjunto analizado (Tabla 19).

De la información combinada entre las observaciones petrográficas y las fases cristalinas detectadas por DRX pueden concretarse aspectos sobre la evolución de las distintas fases minerales durante la cocción de las pastas (Igea *et al.*, 2008b) entre las temperaturas de 800 y 1100°C. Las reacciones mineralógicas que se producen durante la cocción han sido estudiadas por diversos autores (Peters e Iberg, 1978; Jordan *et al.*, 1999; Riccardi *et al.*, 1999; Cultrone, 2001) y están influenciadas fundamentalmente por la composición mineralógica de las materias primas, por las condiciones de la atmósfera del horno y la duración del proceso de cocción (Maggetti, 1982).

Edificio	Muestras	Grupo Miner.	Fases Mineralógicas		
			Primaria	Secundaria	Tª Cocción (°C)
STA MARIA DE LA HUERTA	MGL-9 MGL-20	<i>a</i>	Qtz + Fto + Cal + + Phy ± He	Cal-Gp	<800
	MGL-5 MGL-16	<i>b</i>	Qtz + Fto + Cal + + Geh + Phy ± He	Cal-Gp	800-900
	MGL-1 MGLA-5 MGL-3 MGLA-6 MGL-17 MGLA-7 MGL-22	<i>c</i>	Qtz + Fto + Phy + + Geh + Di-Wo ± He	Cal-Gp	900-950
	MGL-4 MGLA-10 MGL-18 MGL-37	<i>e</i>	Qtz + An + Di-Wo ± ± Geh ± He	Cal-Gp	~1000
	MGL-7 MGLA-1 MGL-8 MGLA-2 MGL-14 MGLA-3 MGL-15 MGLA-4 MGL-19 MGLA-8 MGL-21 MGLA-9 MGL-35 MGL-36	<i>f</i>	Di-Wo + Qtz + An ± ± Geh ± He	Cal-Gp	1000-1100
STA MARIA MAGDALENA	MGD-12	<i>a</i>	Qtz + Fto + Phy + Cal ± He	Cal-Gp	<800
	MGD-4A MAGDA-1 MGD-4B MAGDA-2 MGD-17 MAGDA-3 MGD-20 MAGDA-4 MGD-21 MGD-22	<i>d</i>	Qtz + Fto + Geh ± ± Di-Wo ± He	Cal	950-1000
	MGD-5 MGD-15 MGD-9 MGD-23 MGD-11 MGD-25 MGD-14	<i>e</i>	Qtz + An + Di-Wo ± ± Geh ± He	Cal	~1000
SAN GIL	SGL-3	<i>a</i>	Qtz + Fto + Phy + Cc ± He	Cal-Gp	<800
	SGL-1 SGL-2 SGL-4	<i>d</i>	Qtz + Fto + Geh ± ± Di-Wo ± He	Cal-Gp	950-1000
	SGL-5 SGL-6 SGL-7	<i>e</i>	Qtz + An + Di-Wo ± ± Geh ± He	Cal	~1000

Tabla 18. Grupos mineralógicos establecidos y temperatura de cocción estimada, para cada uno de los grupos en los tres templos, atendiendo a su asociación mineralógica. Las temperaturas de cocción han sido estimadas con independencia de otros factores como el tiempo de permanencia de las piezas en el horno o la atmósfera de cocción.

En las Figuras 24-26 se representan los difractogramas de los distintos grupos mineralógicos establecidos en cada edificio en función de la temperatura de cocción estimada.

Rango de temperatura °C	Sta María de la Huerta %	Sta. María Magdalena %	San Gil %	Total %
<800	7	5	14	7
800-900	3	-	-	2
900-950	24	-	-	13
950-1000	-	56	43	24
~1000	14	39	43	26
1000-1100	52	-	-	28

Tabla 19. Comparación de la proporción de ladrillos de cada edificio asignada a cada rango de temperatura, respecto del total de piezas.

La mayor parte de los minerales de la arcilla presentes de forma común en las pastas cerámicas (esmectita, caolinita, clorita) pierden su cristalinidad y se transforman durante la cocción a temperaturas inferiores a 550°C (Cultrone *et al.*, 2001). La descomposición de los filosilicatos de tipo illita, comienza entre los 650 y 700°C (Galán y Aparicio, 2006). A 700°C únicamente permanece el pico a 10Å, que corresponde a la fase deshidratada de la illita (Cultrone, 2001). Conforme aumenta la temperatura y hasta los 950°C (Figuras 24-26), la intensidad de esta reflexión se reduce y la illita va perdiendo progresivamente su cristalinidad, intervalo en el cual bajo el microscopio muestra un comportamiento óptico ligeramente anisótropo, con una débil pero perceptible manifestación de su birrefringencia. Sin embargo, cuando se ha alcanzado una temperatura de al menos 950°C (Figuras 24-26), el colapso de su estructura cristalina, se manifiesta por el comportamiento óptico isótropo de la matriz cerámica (Lapuente y Arantegui, 1999). Los incipientes cristales de neoformación por reacción de transformación de la matriz, resultan prácticamente imperceptibles al microscopio óptico, sin embargo son detectados mediante DRX.

La disociación de los carbonatos con el calor, es otro de los aspectos que ayudan a concretar las condiciones de cocción de las pastas. La calcita se descompone por completo en torno a los 870°C, formando cal (CaO) y desprendiendo CO₂, aunque su disociación comienza a temperaturas inferiores variando en función del tipo de atmósfera oxidante o reductora, y del tiempo que permanece en cocción la pieza cerámica (Lapuente *et al.*, 1995). A temperaturas inferiores a los 850°C, la hidratación del CaO puede ocasionar problemas ya que el proceso involucra un fuerte cambio de volumen por expansión (Lapuente *et al.*, 1995; Cultrone *et al.*, 2001). Así, la calcita detectada por DRX en ladrillos cocidos por encima de 900°C se refiere a la fase secundaria precipitada de forma posterior al proceso de cocción como ha sido verificado mediante MO. Además, la calcita primaria observada bajo MO en determinadas muestras en forma de grumos o nodulizaciones de reacción, ha sufrido también recarbonatación.

Respecto a los minerales progradados del tipo silico-aluminatos cálcicos que son detectados en las muestras en función de la temperatura de cocción, puede destacarse lo siguiente:

-Como indican Peters e Iberg (Peters e Iberg, 1978) la gehlenita se forma por la reacción de illita y calcita a una temperatura superior a 800°C. Esta fase aparece en las muestras con temperaturas entre 800-900°C en todos los templos y disminuye su intensidad a temperaturas superiores a 1000°C (Figuras 24-26).

-Diópsido y wollastonita se detectan de forma incipiente a partir de 900°C y aumentan sus concentraciones conforme aumenta la temperatura de cocción de los ladrillos (Figuras 24-26).

-La anortita se neoforma a temperaturas superiores a 950°C a partir de la transformación de plagioclasa primaria. Para algunos autores, su formación se produce a partir de la reacción de illita, calcita y cuarzo aunque parece ser que a temperaturas superiores a 1000°C, su proporción junto con la de wollastonita podría verse incrementada debido a la destrucción de gehlenita (Capel *et al.*, 1985; Cultrone, 2001). En Sta María de la Huerta, la disminución de la intensidad de la gehlenita a esas temperaturas se produce en consonancia con el aumento de esta fase junto con la de diópsido (Figura 24).

Por otra parte, la intensidad de las reflexiones del cuarzo permanece en general constante, excepto en las muestras de mayor temperatura de Sta. María de la Huerta (1000-1100°C) donde se observa una disminución de los picos de cuarzo pasando a ser la fase mayoritaria el diópsido-wollastonita (Figura 24).

El feldespatos potásico reduce sus concentraciones en las muestras a temperaturas superiores a los 1000°C, a partir de la cual solo es identificada la plagioclasa de tipo anortita. Esto es indicativo de la elevada temperatura de cocción alcanzada en las piezas.

La estimación semicuantitativa de hematites resulta compleja ya que su pico de mayor intensidad (2.69Å), se solapa con reflexiones menores del yeso. Su concentración es escasa en el rango de temperaturas entre 800-950°C y sólo es detectado como indicios a temperaturas superiores (~1000°C), debido a que como indican algunos autores (Maniatis *et al.*, 1981; Molera *et al.*, 1998), su formación se inhibe ya que a esas temperaturas, el hierro queda atrapado en la red de los nuevos silicatos y aluminosilicatos de calcio.

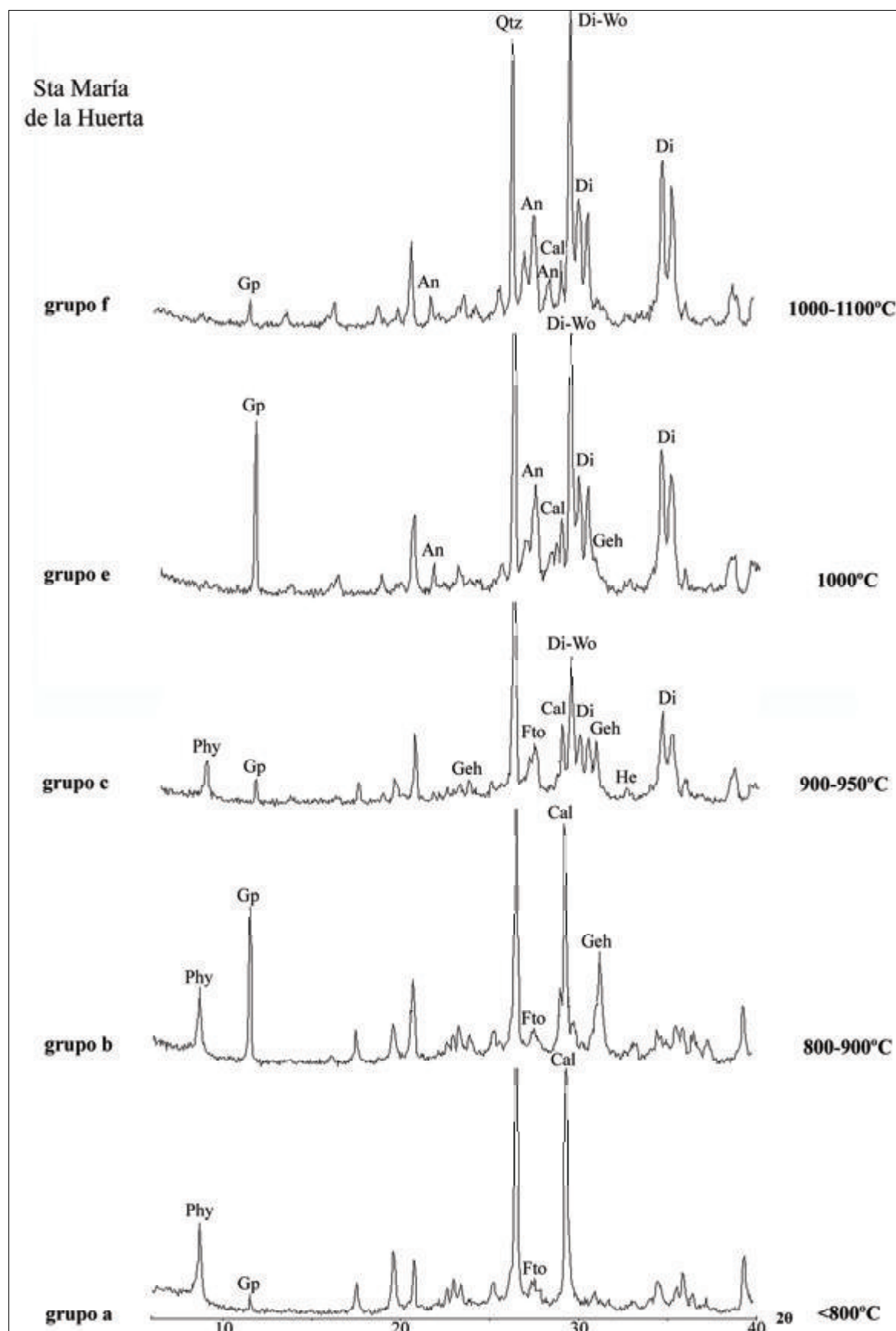


Figura 24. Difractogramas de las muestras de Sta. María de la Huerta que corresponden a los distintos grupos mineralógicos establecidos en base a su temperatura de cocción.

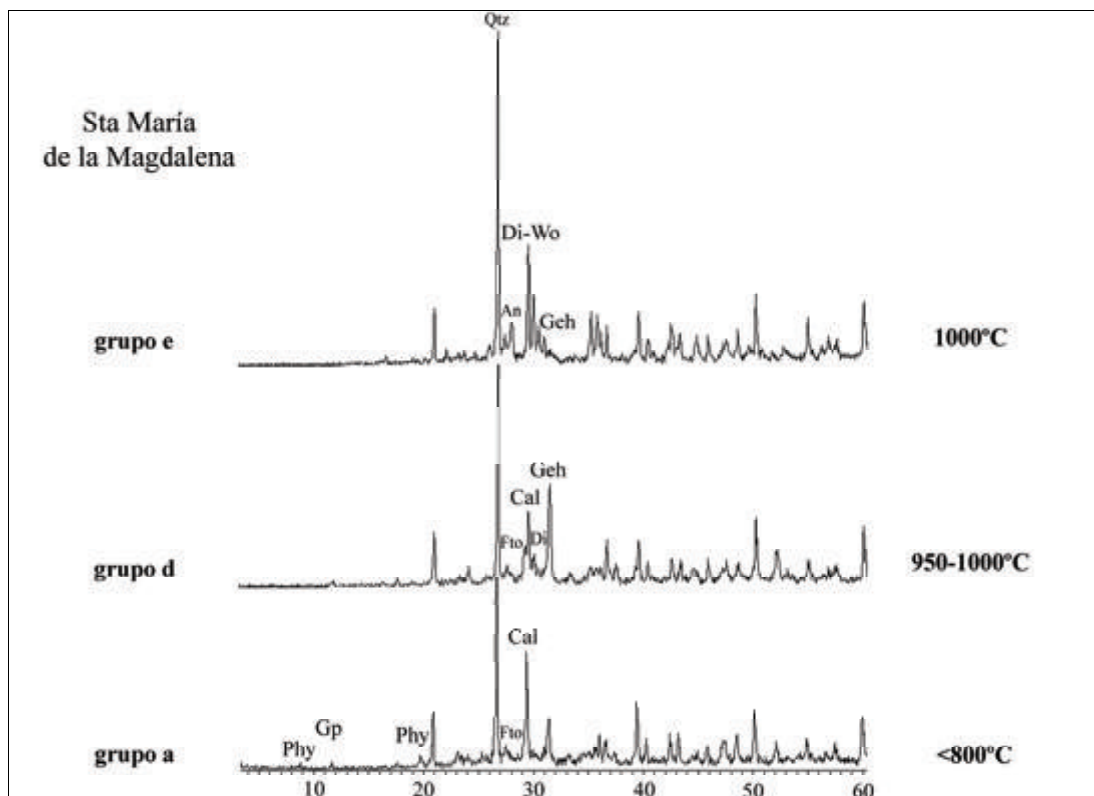


Figura 25. Grupos mineralógicos establecidos en Sta. María Magdalena.

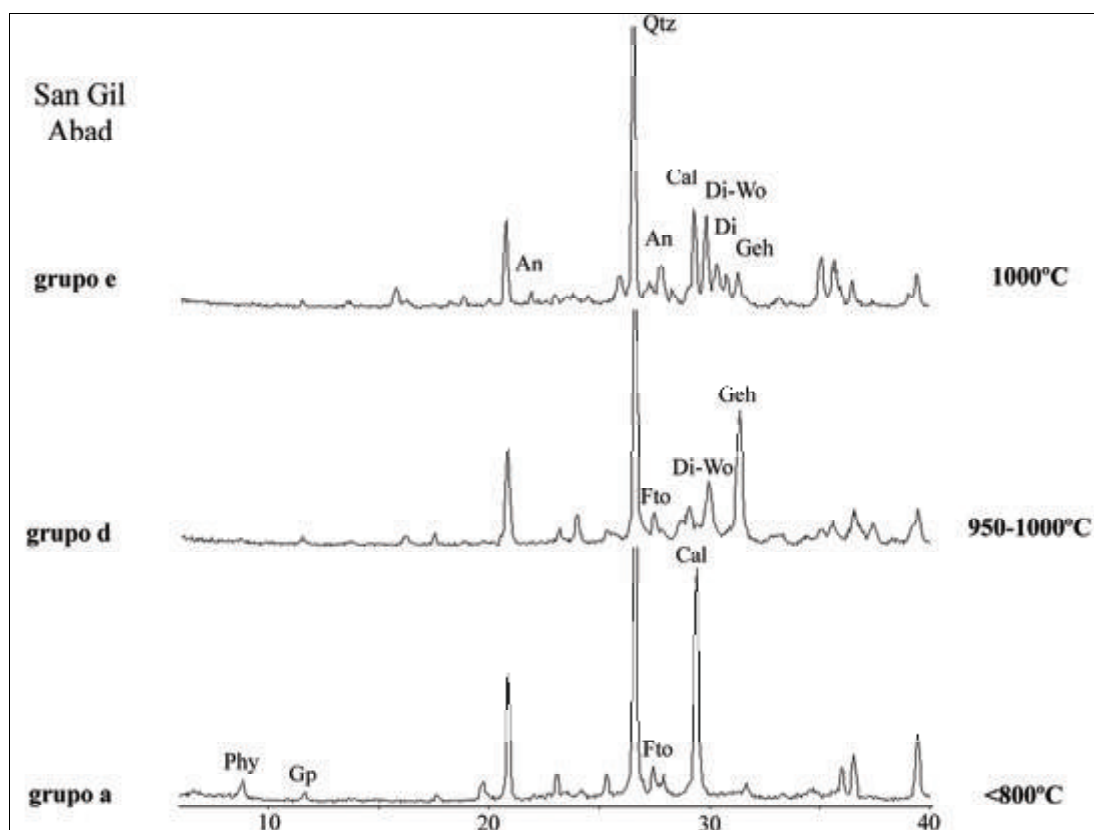


Figura 26. Grupos mineralógicos establecidos en San Gil Abad.

En la Tabla 20 se ha representado el análisis semicuantitativo de los grupos mineralógicos descritos en cada edificio. En general, no se observan grandes diferencias entre conjuntos de cada templo. El cuarzo es el componente mayoritario de todas las pastas, excepto en Sta. María de la Huerta, donde diópsido-wollastonita son la fase mayoritaria del grupo *f*.

Pueden concretarse pequeñas diferencias en las proporciones relativas de gehlenita y diópsido-wollastonita para el intervalo de temperatura entre 800-1000°C (Tabla 20; Figuras 24-26). Así, en Sta. María de la Huerta ya a 800°C es detectada gehlenita en proporciones relativamente abundantes. A partir de 900-950°C, su intensidad disminuye a la vez que aparece la fase diópsido-wollastonita. A mayores temperaturas, conforme va aumentando la proporción de diópsido-wollastonita, se reduce el pico de gehlenita hasta hacerse imperceptible. Por el contrario, en Sta. María Magdalena y San Gil, la proporción de gehlenita se mantiene más alta que la de diópsido-wollastonita en las piezas, hasta temperaturas de 1000°C, a partir de las cuales esta fase disminuye en consonancia con el aumento de diópsido-wollastonita.

Respecto a las fases subordinadas, destacar que el yeso secundario solo está presente en Sta. María Magdalena y San Gil, en los ladrillos cocidos a menor temperatura. En cambio, En Sta. María de la Huerta, el yeso ha sido identificado en todos los grupos en mayor o menor proporción lo que podría condicionar su grado de deterioro.

Edificio	Grupo Miner.	Tª (°C)	Qtz	Fto	Cal	He	Geh	Di-Wo	An	Gp	Phy
STA MARIA DE LA HUERTA	<i>a</i>	<800	+++	++	++	+	-	-	-	+	++
	<i>b</i>	800-900	+++	++	++	+	++	-	-	++	+
	<i>c</i>	900-950	+++	++	+	+	+	+	-	+	+
	<i>e</i>	~1000	+++	-	+	I	I	++	+	++	-
	<i>f</i>	1000-1100	++	-	+	I	I	+++	++	+	-
STA MARIA MAGDALENA	<i>a</i>	<800	+++	++	++	I	-	-	-	+	+
	<i>d</i>	950-1000	+++	+	+	+	++	I	-	-	-
	<i>e</i>	~1000	+++	-	I	I	+	++	+	-	-
SAN GIL	<i>a</i>	<800	+++	++	++	I	-	-	-	+	+
	<i>d</i>	950-1000	+++	+	I	+	++	+	-	I	-
	<i>e</i>	~1000	+++	-	+	I	+	++	+	-	-

Tabla 20. Estimaciones relativas a Qtz = Cuarzo, Fto = Feldespato potásico-Plagioclasa, Cal = Calcita, He = Hematites, Geh = Gehlenita, Di-Wo = Diópsido-Wollastonita, An = Anortita, Phy = Filosilicatos deshidroxilados (tipo illita-moscovita). Proporciones relativas: +++: mayoritario; ++: abundante; +: escaso; I: indicios; -: ausente.

2.4.1.3 Análisis dilatométrico del material cerámico antiguo

El estudio dilatométrico ha aportado de forma complementaria, información cualitativa a la de técnicas analíticas como MO y DRX, respecto de la composición mineralógica de los ladrillos y de la temperatura a la cual han sido cocidas las piezas.

Para el estudio, ha sido seleccionada al menos una muestra de cada grupo mineralógico previamente establecido en cada uno de los edificios. En las Tablas 21-23, se recogen todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica y los tipos de reacciones mineralógicas que las generan. A continuación, se describen las curvas dilatométricas representativas de los diferentes grupos mineralógicos.

Sta. María de la Huerta

En los dilatogramas de los **grupos a** y **b** se observa una gran contracción en el primer tramo de la curva que puede ser atribuida a procesos de deshidratación del yeso presente en las muestras (Figura 27). Esta contracción es más acusada y ocupa un mayor intervalo de temperatura (25-300°C) en el *grupo a*. Ambos conjuntos presentan a partir de esa temperatura una dilatación debido a la presencia de componentes illítico-micaceos. Este aumento de la curva de dilatación es más o menos acentuado dependiendo del contenido en este tipo de filosilicatos y de la presencia de cuarzo en las muestras, que genera un realce de la curva a temperaturas en torno a los 575°C, por la transformación de cuarzo_α en cuarzo_β (Fernández-Muro, 1967). En el intervalo entre 750-850°C se produce una fuerte contracción originada por la descomposición de los carbonatos (López-Arce, 2004). En ninguno de los dos casos la temperatura de cocción ha superado los 900°C (incluso los 800°C para el *grupo a*) ya que en torno a los 900°C se genera una gran contracción debida al colapso de la estructura arcillosa (Figura 27).

En la curva del análisis dilatométrico del **grupo c**, se aprecia en algunas muestras una pequeña contracción por deshidratación del yeso contenido en los poros. En torno a 200-300°C, puede observarse una contracción por la presencia de cristobalita, tanto más pronunciada, tanto más rica en cristobalita sea la muestra (Fernández-Muro, 1967) (Figura 27). A partir de 400°C es destacable un ligero aumento de la pendiente por aumento de la dilatación de la muestra debido a procesos de deshidroxilación de illita-moscovita. En algunas piezas se observa a su vez una pequeña dilatación que tiene lugar en el rango de temperatura entre 550-600°C atribuida a la transformación polimórfica del cuarzo. En la curva no se aprecia descomposición de los carbonatos aunque si se observa un aumento en la pendiente de la misma a partir de 900°C relacionada con el aumento de fases de alta temperatura de silicatos cálcicos (López-Arce, 2004). La temperatura de cocción para este grupo se encuentra en torno a los 900°C, pudiendo detectarse en algunas muestras, pequeñas contracciones en la curva dilatométrica en torno a 850°C por descomposición de carbonatos de origen secundario (Figura 27).

Edificio	Grupo Miner.	Variación térmica	Intervalo T ^a	Tipo Reacción
STA MARIA DE LA HUERTA	<i>a - b</i>	Contracción	25-300	Deshidrat. Yeso
		Dilatación	350-500	Deshidrox Illita-Moscovita
		Dilatación	550-600	Transformación $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
		Contracción	750-850	Descomp. Calcita primaria
		Contracción	~900	Colapso Estructura filosilicatos
	<i>c</i>	Contracción	25-150	Deshidrat. Yeso
		Contracción	200-300	Transformación Cristob. _{α} $\rightarrow$ Q_{β}
		Dilatación	450-500	Deshidrox. Illita-Moscovita
		Dilatación	550-600	Transformación $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
		Contracción	850	Descomp. Calcita secundaria
		Dilatación	>900	Form. Min. progradados
	<i>e-f</i>	Dilatación	550-600	Transformación $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
		Dilatación	>900	Form. Min. progradados

Tabla 21. Resultados del análisis dilatométrico en cada uno de los grupos mineralógicos previamente establecidos para los ladrillos de Sta. María de la Huerta.

La temperatura de cocción de las muestras que forman parte de los **grupos e-f** ha alcanzado e incluso superado los 1000°C. La mayor parte de los dilatogramas correspondientes no presentan variaciones debidas a transformaciones arcillosas o a la descomposición de carbonatos primarios. Las curvas de calentamiento, como la de la Figura 27, prácticamente se superponen por lo que puede concretarse que no ha habido variaciones significativas en su estructura (Sánchez, 2007). Únicamente pueden distinguirse en ocasiones pequeñas dilataciones en torno a 550-600°C originadas por bajas proporciones de cuarzo en las muestras o relacionadas con el aumento de minerales progradados a partir de 900°C.

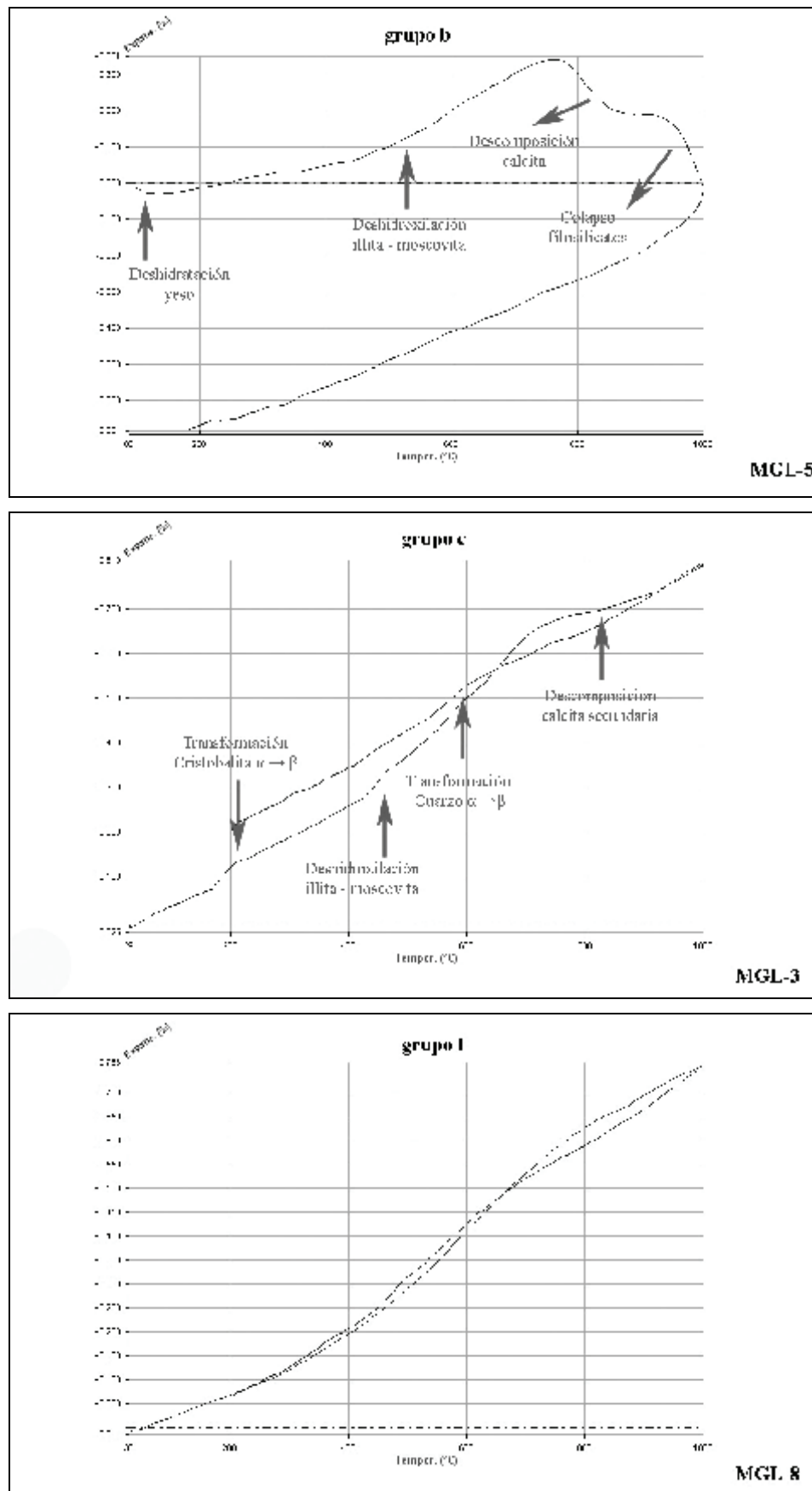


Figura 27. Dilatogramas correspondientes a muestras representativas de cada grupo mineralógico establecido en Sta. María de la Huerta.

Sta. María Magdalena

En la curva del análisis termodilatométrico del **grupo a** se observa en la Figura 28 que en la zona de calentamiento (25-75°C) aparece una curva cóncava, debido a la pérdida de la humedad natural contenida en la muestra (Sánchez, 2007). Entre 75 y 300°C se evidencia una enorme contracción, debido a procesos de deshidratación del yeso como ya se había observado en el *grupo a* de Sta. María de la Huerta.

A partir de esta temperatura la muestra comienza a dilatar, y entre 400-500°C experimenta un aumento de la dilatación por la pérdida de grupos hidroxilo de la illita-moscovita. A una temperatura algo superior (550-600°C) se produce una ligera variación en la dilatación por la transformación polimórfica del cuarzo.

Además, los carbonatos en forma de calcita están presentes en proporciones relativamente elevadas, lo cual ha sido inferido por la gran contracción observada entre 750°C y 900°C. A partir de esta temperatura la curva muestra de nuevo una progresiva dilatación con el incremento de la temperatura relacionado con el aumento de fases de neoformación de tipo silicato cálcico, formadas por la descomposición de la calcita junto con aportes de aluminosilicatos.

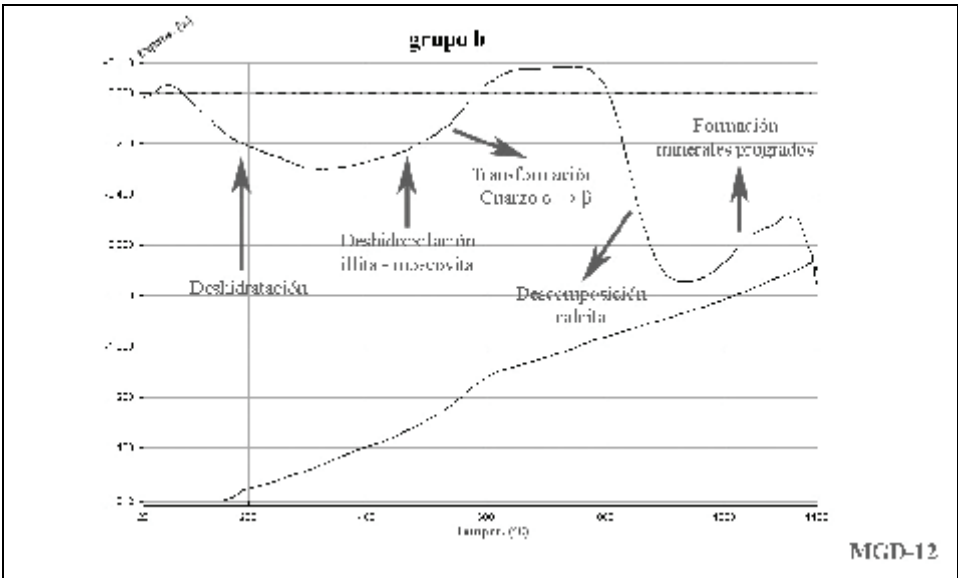
Por su parte, el análisis termodilatométrico ha permitido estimar una temperatura de cocción para los **grupos d-e** superior a 950°C. En algunas muestras de estos grupos se observan pequeñas contracciones o dilataciones (25-160°C), correspondientes a procesos de pérdida de humedad natural o deshidratación de yeso.

El siguiente cambio en la curva de cocción se debe a la transformación polimórfica del cuarzo (550-600°C), apreciable en todas las muestras. Es destacable la ausencia de dilatación correspondiente a la deshidroxilación de illita-moscovita, aunque este cambio podría estar enmascarado por el alto contenido en cuarzo de las piezas, el mayor de los tres templos analizados.

A partir de 750°C las curvas dilatométricas varían de unas piezas a otras pudiendo distinguirse 2 tipos básicos; uno en el cual se observa una gran contracción entre la citada temperatura y 900°C correspondiente a la descomposición de calcita secundaria, seguido de una dilatación más o menos acentuada causada por la formación de silicatos cálcicos (Figura 28). El otro tipo de curvas se caracterizan por un gran paralelismo y no se identifican a altas temperaturas cambios significativos (Figura 28), por lo que estas muestras habrían alcanzado temperaturas algo superiores a 1000°C.

Edificio	Grupo Miner.	Variación térmica	Intervalo Tª	Tipo Reacción
STA MARIA MAGDALENA	a	Dilatación	25-75	Pérdida Humedad
		Contracción	75-300	Deshidrat. Yeso
		Dilatación	400-500	Deshidrox. Illita-Moscovita
		Dilatación	550-600	Transformación $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
		Contracción	750-850	Descomp. Calcita primaria
		Dilatación	>900	Form. Min. Progradados
	d-e	Dilatación-Contracción	25-160	Pérdida Humedad Deshidrat. Yeso
		Dilatación	550-600	Transformación $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
		Contracción	750-900	Descomp. Calcita secundaria
		Dilatación	>900	Form. Min. progradados

Tabla 22. Resultados del análisis dilatométrico en cada uno de los grupos mineralógicos previamente establecidos para los ladrillos de Sta. María de la Magdalena.



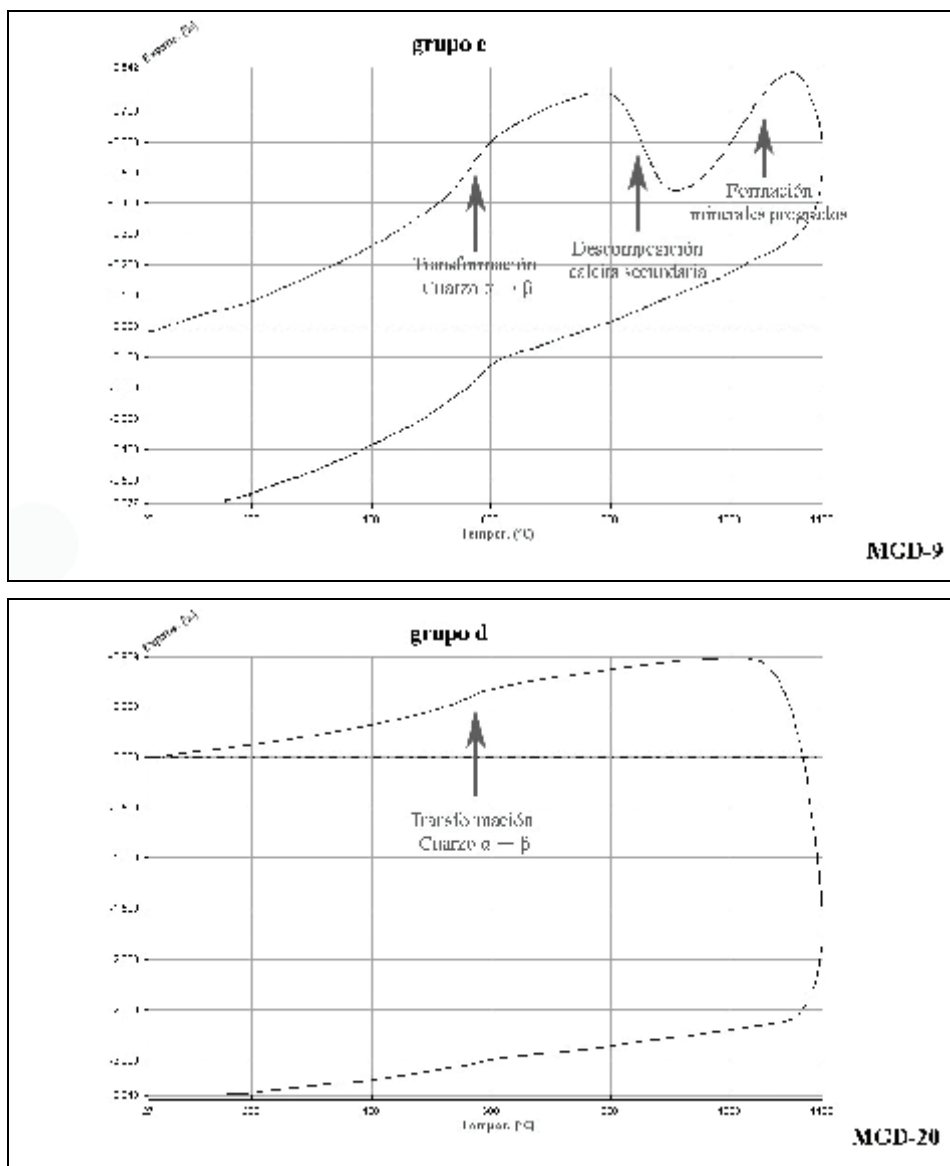


Figura 28. Dilatogramas correspondientes a muestras representativas de cada grupo mineralógico establecido en Sta. María de la Magdalena.

San Gil

El **grupo a** de este edificio presenta una curva de cocción con una primera dilatación por debajo de los 100°C, correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra. En torno a 450°C se observa un aumento en la dilatación atribuido a la deshidroxilación de la illita-moscovita seguida de otra leve dilatación a una temperatura algo superior (550°C) por la presencia de cuarzo (Figura 29). No han sido detectados en el análisis dilatométrico cambios a mayor temperatura como contracciones causadas por los carbonatos, por lo que podría considerarse a través de esta técnica una temperatura de cocción menor de 950°C. La detección de calcita primaria mediante MO y DRX permite estimar una temperatura de cocción para este grupo algo menor.

Como ocurre en Sta. María de la Magdalena, los *grupos d-e* pueden agruparse en una temperatura de cocción superior a 950°C. No se aprecian cambios en la curva de dilatométrica hasta los 550-600°C, por la transformación polimórfica del cuarzo (Figura 29). En algunas muestras se observa además una leve contracción a 850°C por pequeñas cantidades de carbonato secundario que es seguida de un aumento en la dilatación por formación de minerales progradados.

Edificio	Grupo Miner.	Variación térmica	Intervalo T ^a	Tipo Reacción
SAN GIL	a	Dilatación	25-75	Pérdida Humedad
		Dilatación	450-500	Deshidrox. Illita-Moscovita
		Dilatación	550-600	Transformación Q _α → Q _β
	d-e	Dilatación	550-600	Transformación Q _α → Q _β
		Contracción	850	Descomp. Calcita secundaria
		Dilatación	>900	Form. Min. progradados

Tabla 23. Resultados del análisis dilatométrico en cada uno de los grupos mineralógicos previamente establecidos para los ladrillos de San Gil.

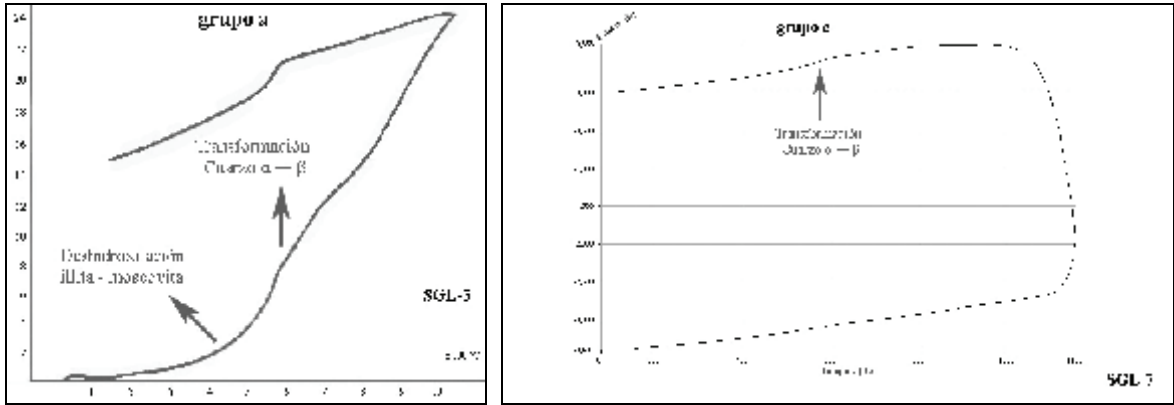


Figura 29. Dilatogramas correspondientes a muestras representativas de cada grupo mineralógico establecido en San Gil.

2.4.1.4 Estudio microestructural y análisis del grado de vitrificación mediante SEM-EDX

El análisis mediante SEM-EDX ha permitido detectar cambios texturales significativos fundamentalmente entre las piezas de los edificios cocidas a distintas temperaturas. Estas variaciones de la microestructura de las muestras se han observado principalmente en las relaciones de contacto entre los granos y en el grado de sinterización de la matriz. En la Figura 30, pueden observarse microfotografías representativas de piezas de baja (<800°C) y de alta temperatura de cocción (1000-1100°C) respectivamente, representativas de cada uno de los edificios. Estas seis microfotografías ilustran la evolución de la microestructura con el incremento de la cocción:

- En las muestras cocidas a <800°C todavía se conserva el hábito laminar de los filosilicatos. La textura es heterogénea y rugosa (Figura 30A, B, C). La interconexión entre las partículas es bastante limitada y a esta temperatura la morfología de los poros de pequeñas dimensiones es fundamentalmente irregular y angulosa.
- En las muestras con una temperatura de cocción en torno a 1000-1100°C (Figura 30D, E, F), la textura es bastante uniforme. Los contactos son difusos debido a la deformación de la matriz arcillosa y los granos tienden a unirse entre sí. El análisis mediante EDX de la matriz de estos ladrillos presenta una típica composición elemental con Si, Al y cantidades menores de Ca, Mg, y K (Figura 31). Los poros de menor tamaño pueden presentar formas elipsoidales o subredondeadas y bordes lisos.

Ambos grupos de muestras presentan muy escasa proporción de inclusiones entre las que destaca el cuarzo como mineral predominante.

El grado de vitrificación está estrechamente relacionado con la mayor o menor cocción de las piezas (Wolf, 2002; Setti *et al.*, 2006). Experimentalmente, distintos autores (Tite y Maniatis, 1975; Tite *et al.*, 1982; Freestone y Middleton, 1987) han comprobado que conforme aumenta la temperatura, la interconexión de las partículas permite que la vitrificación se vaya haciendo más extensa y provoca a su vez una reducción en la porosidad.

Comparando con las piezas aquí estudiadas podemos indicar que a bajas temperaturas (<800°C), como es lógico, no hay evidencias de vitrificación. En la mayor parte de las muestras, que presentan un rango de temperatura de cocción entre 800-1000°C, el grado de sinterización es incipiente. En estos ladrillos se identifican zonas de soldadura entre las partículas arcillosas, que provocan la densificación de la matriz de las pastas (Figura 30E) y se ha observado el desarrollo de la característica estructura celular definida por (Tite y Maniatis, 1975) (Figura 31). Por último, sólo en determinadas piezas cocidas en torno a 1000-1100°C, la vitrificación se observa nítidamente. En algunas de estas muestras, la fusión parcial de los granos minerales en zonas puntuales de la matriz es significativa (Figura 30F).

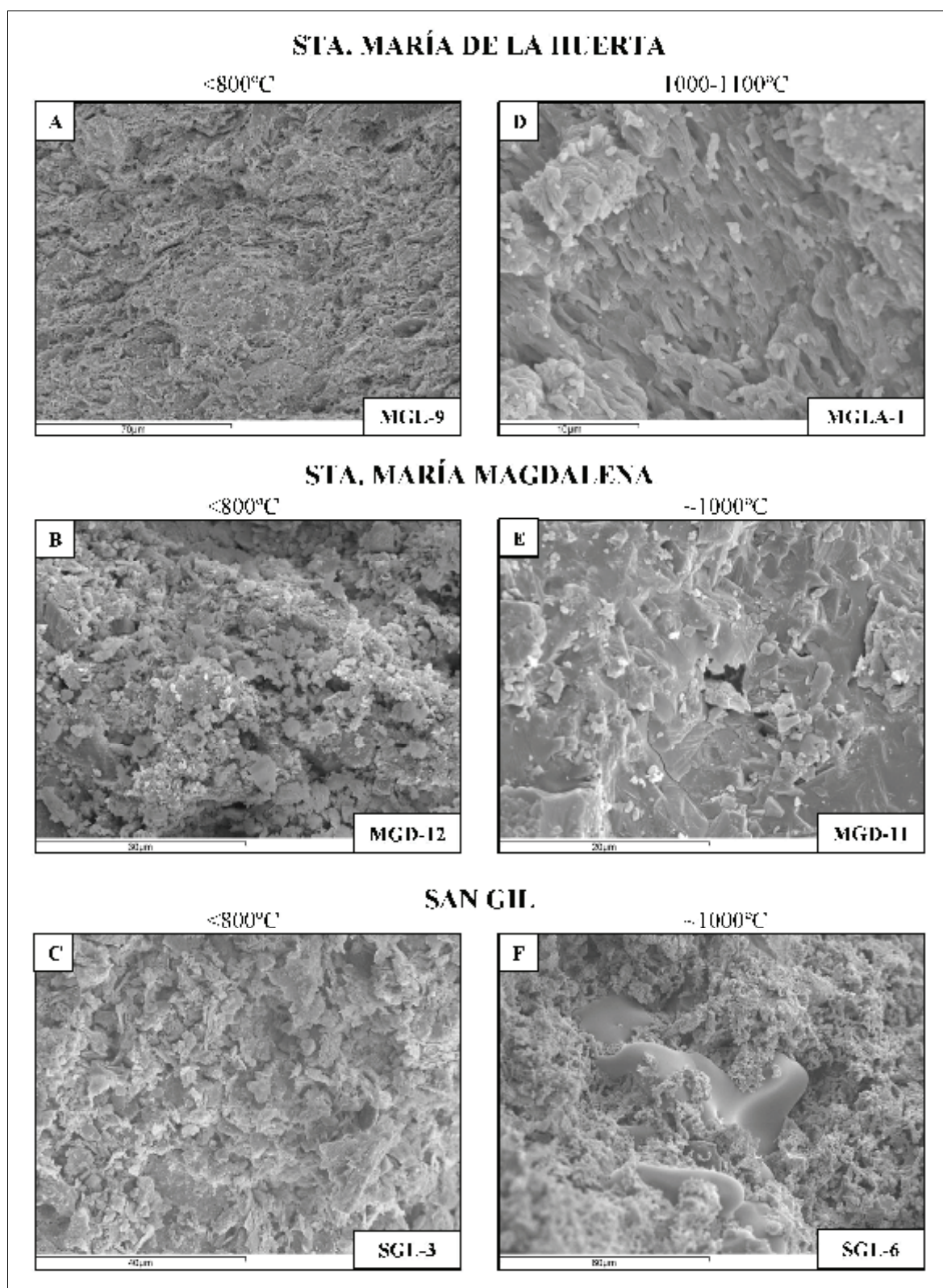


Figura 30. Microfotografías de SEM (electrones secundarios) de muestras de ladrillo correspondientes a cada uno de los edificios en las que se ilustra la microestructura en ladrillos con distinta temperatura de cocción.

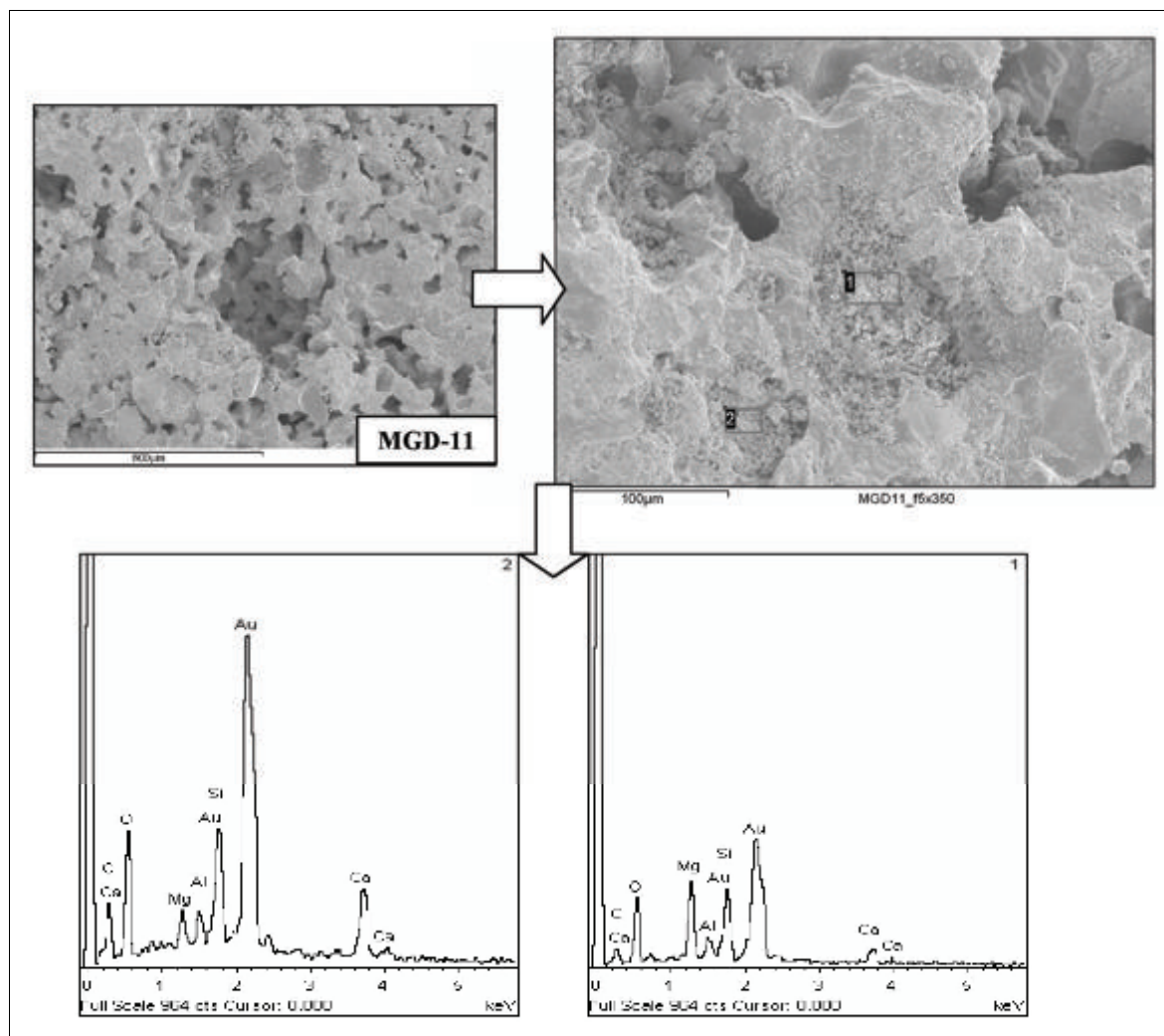


Figura 31. Microfotografías de SEM (electrones secundarios) de la muestra MGD-11 (~1000°C). Se observa la característica estructura celular definida por (Tite y Maniatis, 1975). El análisis mediante EDX de la matriz de esta pieza presenta una composición elemental con Si, Al, Ca, Mg, y K.

Por otra parte, mediante esta técnica se ha puesto de manifiesto la presencia de minerales relacionados con la precipitación secundaria en la porosidad de las piezas. Así, los carbonatos de tipo calcita con distintos hábitos y morfologías son abundantes en algunas muestras (Figura 32). La precipitación de esta calcita secundaria se produce generalmente en la porosidad de desgasificación generada por la descomposición de carbonatos primarios como ya había sido corroborado al microscopio petrográfico.

También destaca como mineral de precipitación secundaria en la porosidad el yeso, en ocasiones con un tamaño superior al milímetro. La cristalización de yeso secundario en los poros es más evidente en las muestras de Sta. María de la Huerta (Figura 33).

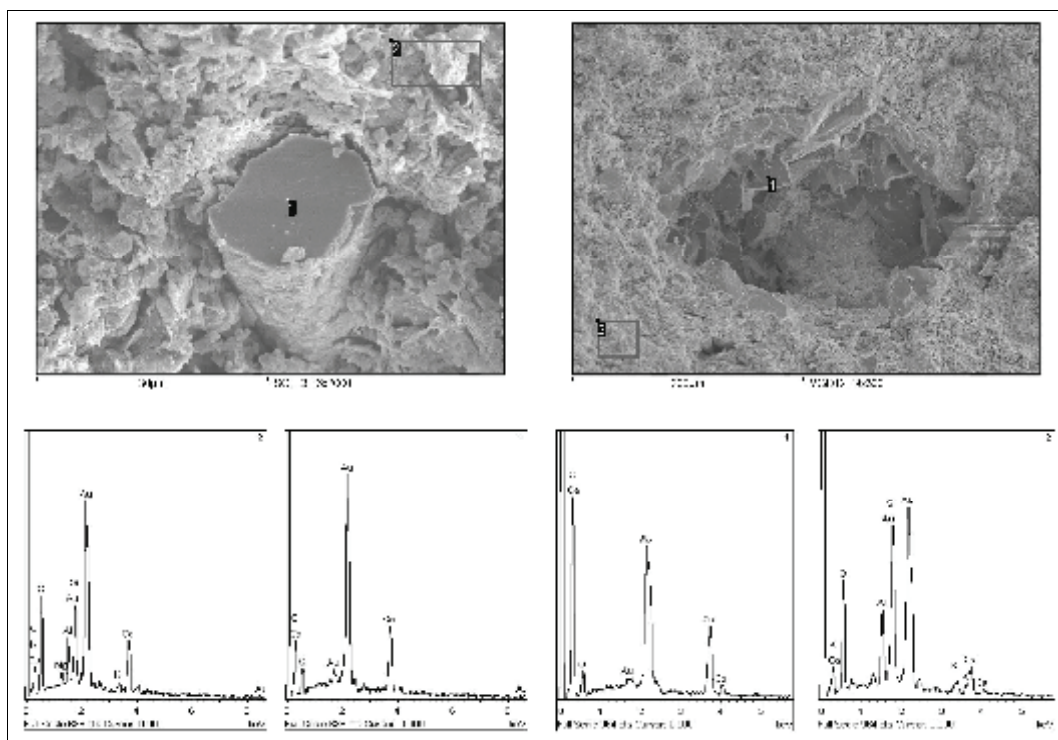


Figura 32. Microfotografías de SEM (electrones secundarios) de las muestras SGL-3 y MGD-12 respectivamente, con una temperatura de cocción $<800^{\circ}\text{C}$. Cristales de carbonato (SGL-3) y precipitación de calcita secundaria en la porosidad de la pieza (MGD-12).

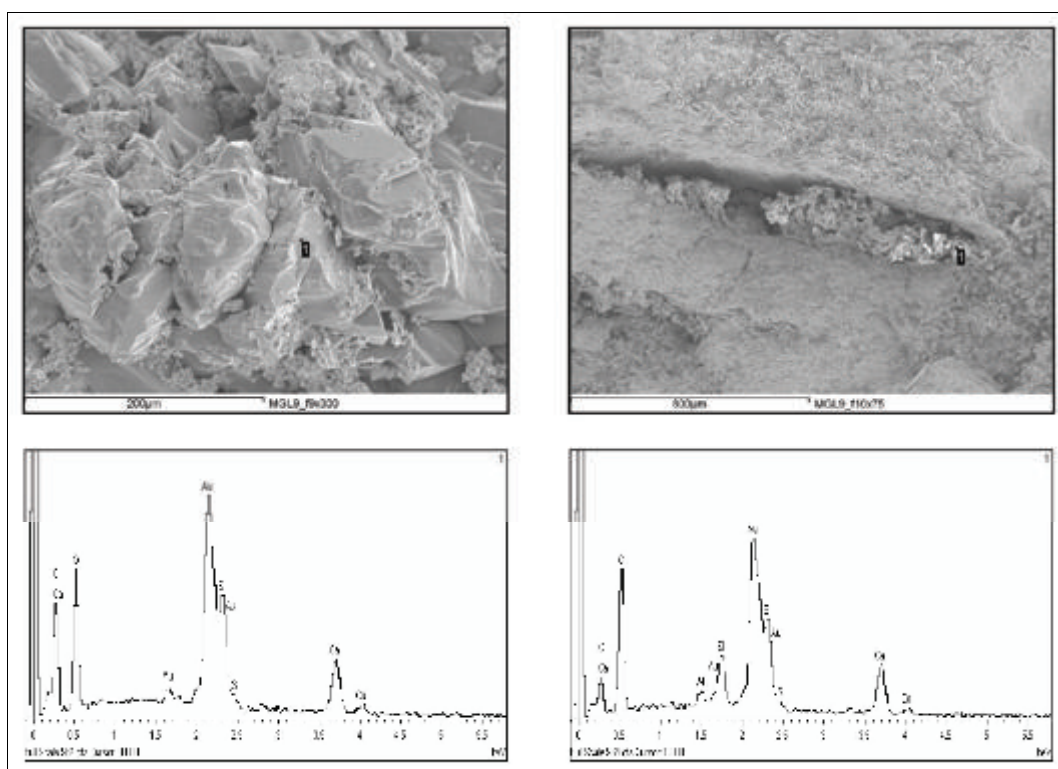


Figura 33. Microfotografías de SEM (electrones secundarios) de la muestra MGL-9. Se observa precipitación de yeso secundario (izqda) y localizado en la porosidad de la pieza (dcha).

2.4.1.5 Análisis químico

Los resultados del análisis químico mediante ICP-OES de elementos mayoritarios (%), minoritarios (%) y determinados elementos traza (ppm) se recoge en las Tablas 24-25. Para el estudio, ha sido seleccionada al menos una muestra de cada grupo mineralógico previamente establecido a partir de los rangos de temperatura de cocción estimada en los edificios.

En conjunto, estas tablas muestran las concentraciones cuantitativas determinadas en un total de 16 muestras cerámicas, para los siguientes elementos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 , Ba, Ni, Sr, Zr, Y, Nb y Sc. Se indica así mismo la pérdida por calcinación de cada muestra (P.C).

El conjunto de ladrillos presenta una relativa uniformidad composicional, dentro de la variación normal de un producto cerámico antiguo. Se trata de muestras con un contenido en SiO_2 que varía entre el 34-54%, Al_2O_3 entre 8.5-17% y medio en Fe_2O_3 , en torno al 4.5%. Presentan un elevado contenido en calcio (14-21%), y un contenido en magnesio, exceptuando Sta María de la Huerta, relativamente bajo (<3.5%), por lo que puede indicarse que los tres tipos de ladrillos fueron manufacturados usando materias primas arcillosas y/o margosas ricas en calcio.

Las mayores variaciones entre piezas de los distintos templos se producen en la pérdida por calcinación (P.C) (Tabla 24), estrechamente relacionada con la pérdida en distintos elementos volátiles (H_2O , CO_2 , materia orgánica). Esta variabilidad resulta lógica si tenemos en cuenta los resultados del estudio mineralógico ya que la P.C está directamente relacionada con la temperatura de cocción. De esta manera, es mucho mayor en las muestras de los grupos mineralógicos de <800°C, con mayor presencia de fases volátiles (calcita y/o yeso, etc) y disminuye en los grupos de mayor temperatura, >900°C, con mayor proporción en silicatos cálcicos que tienen una P.C bastante baja.

Al representar la composición de los ladrillos en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 34), se observa que está situada en el campo de compatibilidad del cuarzo-wollastonita-gehlenita-anortita, es decir, en zonas del sistema bastante ricas en calcio. Todas las muestras se sitúan en un intervalo de variación composicional pequeño, aunque se revelan determinadas diferencias composicionales entre las piezas de cada edificio pudiendo establecerse dos grupos principales; por un lado las muestras de Sta. María de la Huerta que presentan un menor contenido relativo en SiO_2 y algo superior en Al_2O_3 y por el otro las de los otros dos templos.

La mayor similitud entre las piezas de Sta. María Magdalena y San Gil, podría estar relacionada con el empleo para su fabricación de una materia prima de características semejantes o con yacimientos de arcilla comunes, como era de esperar debido a la próxima ubicación de estos dos edificios.

Sta. Maria de la Huerta				Sta. Maria Magdalena				San Gil			
T (°C)	<800	900-950	1000-1100	<800	950-1000	~1000	<800	950-1000	~1000		
Muestra	MGL-9	MGL-1	MGL-17	MGL-12	MGL-22	MGL-13	MGL-14	MGL-11	MGL-15		
SiO ₂ (%)	38.37	42.19	41.71	47.63	46.37	47.63	46.37	58.10	57.49		
Al ₂ O ₃ (%)	15.19	16.06	15.91	17.14	17.40	17.14	17.40	10.57	11.72		
Fe ₂ O ₃ (%)	4.77	4.99	5.02	5.36	5.49	5.36	5.49	3.84	4.19		
MgO (%)	4.07	5.57	4.75	5.48	5.51	5.48	5.51	2.07	2.22		
CaO (%)	14.63	14.49	14.59	16.69	16.63	16.69	16.63	17.47	18.50		
Na ₂ O (%)	0.47	0.76	0.89	1.08	1.08	1.08	1.08	0.44	0.49		
K ₂ O (%)	4.53	4.93	4.54	3.08	3.93	3.08	3.93	2.32	2.47		
TiO ₂ (%)	0.54	0.57	0.58	0.65	0.55	0.65	0.60	0.66	0.66		
P ₂ O ₅ (%)	0.13	0.17	0.13	0.15	0.16	0.15	0.16	0.12	0.12		
MnO (%)	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07		
C ₂ O ₃ (%)	0.010	0.015	0.015	0.016	0.018	0.016	0.018	0.019	0.023		
Ba (ppm)	444	444	473	529	540	529	540	385	393		
Ni (ppm)	36	48	51	56	50	56	42	27	28		
Sr (ppm)	661	701	847	939	854	939	670	564	547		
Zr (ppm)	98	111	109	130	129	130	31	275	264		
Y (ppm)	19	21	21	24	24	24	24	26	27		
Nb (ppm)	10	16	11	17	13	17	11	10	12		
Sc (ppm)	12	3	13	14	14	14	12	9	6		
P.C (%)	16.9	9.9	11.5	2.4	2.4	2.4	13.6	4.1	1.9		

Tabla 24. Resultado de los análisis químicos de elementos mayores, menores y traza de las piezas seleccionadas en cada edificio a partir de los rangos de temperatura de cocción más característicos.

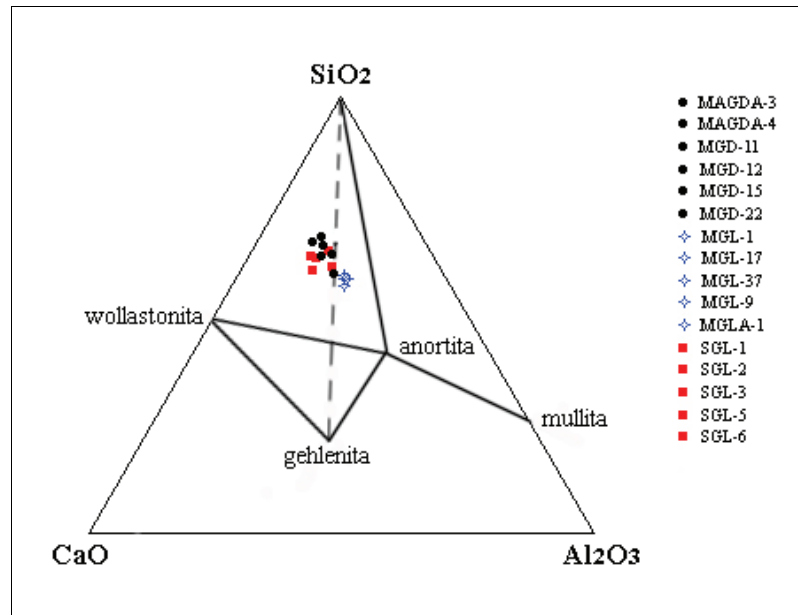


Figura 34. Representación de la composición química del conjunto de los ladrillos en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el que se observan los campos de compatibilidad de distintas fases minerales.

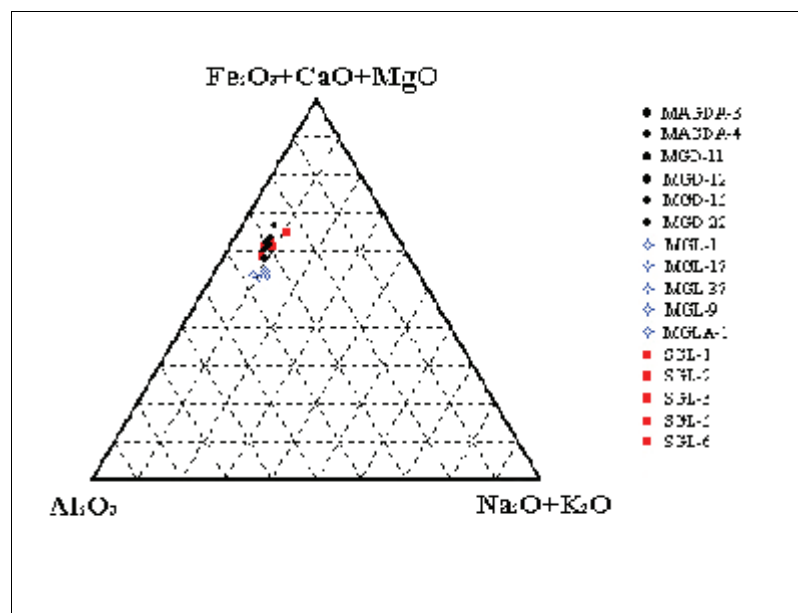


Figura 35. Representación de las muestras analizadas en el diagrama triangular $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$.

En la Tabla 25 se resume el valor medio y la desviación estándar de la composición química en cada uno de los edificios analizados. Diferencias significativas pueden encontrarse en el contenido en determinados elementos mayores, como el % de SiO_2 (~40%), menor en Sta María de la Huerta que en los otros dos edificios (~50%), en el contenido de Al_2O_3 , mayor (~15% frente a 11.5%), o en el % de MgO y K_2O que prácticamente se ven duplicados en las piezas de este edificio respecto a las de Sta María Magdalena y San Gil.

En la Figura 35 está representado el diagrama triangular ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) a partir del % en peso, para las muestras analizadas. En este caso las diferencias entre Sta. María de la Huerta y los otros dos templos analizados son más significativas que en el diagrama ($\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$), fundamentalmente debido al menor valor de la suma de los elementos $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$.

	Edificios					
	Sta. María de la Huerta <i>n</i> = 5	Desv. estándar	Sta. María Magdalena <i>n</i> = 6	Desv. estándar	San Gil <i>n</i> = 5	Desv. estándar
SiO₂ (%)	43.25	3.75	52.04	5.53	49.32	3.59
Al₂O₃ (%)	16.34	0.92	11.58	1.70	11.57	2.03
Fe₂O₃ (%)	5.13	0.29	4.11	0.58	4.15	0.74
MgO (%)	5.08	0.65	2.30	0.53	2.29	0.33
CaO (%)	15.42	1.14	17.36	1.11	18.60	2.14
Na₂O (%)	0.86	0.25	0.47	0.11	0.95	0.26
K₂O (%)	4.20	0.72	2.60	0.47	2.39	0.43
TiO₂ (%)	0.60	0.05	0.62	0.04	0.62	0.08
P₂O₅ (%)	0.15	0.02	0.12	0.01	0.12	0.02
MnO (%)	0.06	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01
Cr₂O₃ (%)	0.01	0.003	0.013	0.006	0.02	0.004
Ba (ppm)	486.00	45.99	385.50	45.09	382.60	96.47
Ni (ppm)	48.20	7.43	30.83	6.40	33.80	7.09
Sr (ppm)	794.40	107.20	633.83	79.78	548.20	85.22
Zr (ppm)	115.40	13.79	219.67	53.63	194.20	30.38
Y (ppm)	21.80	2.17	25.17	1.94	24.80	2.86
Nb (ppm)	13.40	3.05	10.83	1.47	11.40	1.67
Sc (ppm)	13.20	0.84	10.00	1.41	9.80	1.79
P.C (%)	8.62	6.24	8.52	4.54	9.70	6.57

Tabla 25. Concentraciones medias y desviación estándar de los elementos químicos analizados en los distintos edificios.

Usando la metodología de los diagramas de correlación de composición (Figura 36), se han agrupado las muestras analizadas según diversas zonas composicionales. Así, en los distintos diagramas de contenido ha podido comprobarse que todas las muestras se encuentran en una zona cercana de composición y que pueden establecerse los mismos grupos que en los diagramas triangulares.

Considerando los elementos traza analizados (Tabla 25), se repiten las diferencias establecidas a partir del estudio de la composición de los elementos mayoritarios y minoritarios; Las mayores variaciones se concentran en elementos como el Ba, Sr y Zr; Sta. María de la Huerta presenta un mayor contenido en Ba y Sr y menor en Zr que Sta. María Magdalena y San Gil, con valores muy similares entre ellas, y que se concentran formando un grupo unitario.

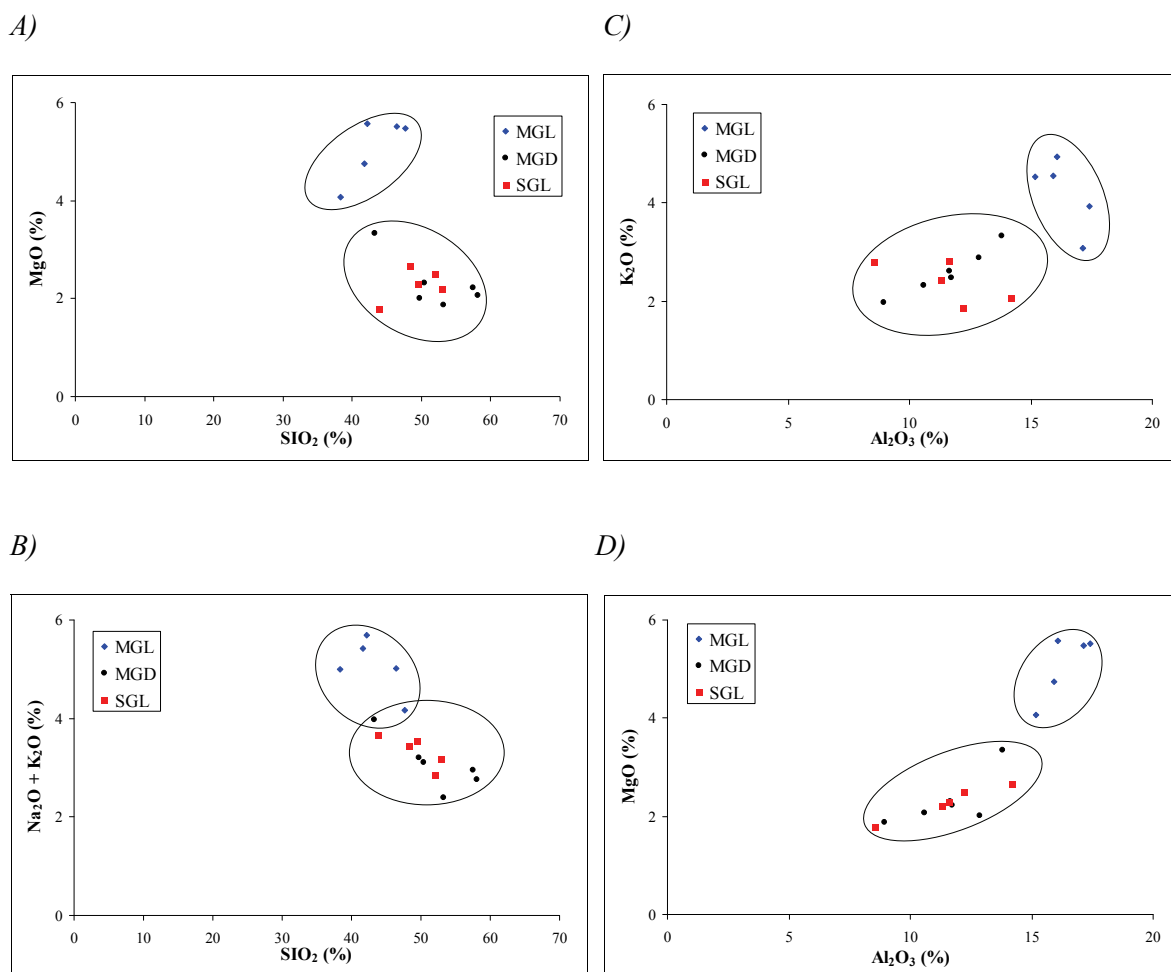


Figura 36. Diagramas de correlación de la composición de los ladrillos analizados. A) MgO - SiO₂. B) Na₂O+K₂O - SiO₂. C) K₂O - Al₂O₃. D) MgO - Al₂O₃. (% en peso en todos los casos).

A continuación, se describen las características composicionales que presentan las distintas piezas de cada templo. El objetivo es establecer diferencias y similitudes en la composición elemental no sólo entre grupos mineralógicos del mismo edificio sino también entre distintos templos así como su relación con la temperatura de cocción.

Sta. María de la Huerta

La muestra MGL-9, con una temperatura de cocción $<800^{\circ}\text{C}$, se caracterizan por presentar el contenido más bajo de SiO_2 ($<40\%$) de todos los ladrillos analizados. Los ladrillos agrupados en temperaturas de cocción superior, $900-950^{\circ}\text{C}$ y $1000-1100^{\circ}\text{C}$ respectivamente, superan el valor de 40% en SiO_2 (Tabla 24).

Por otra parte, la pérdida por calcinación mostrada por la agrupación de $<800^{\circ}\text{C}$ es bastante elevada, lo cual sin duda está relacionado con el alto contenido en CaCO_3 , como ha quedado corroborado mediante la observación de abundantes fragmentos de rocas carbonatadas mediante MO. La composición inicial de estos fragmentos en el conjunto de ladrillos de Sta. María de la Huerta pudo ser tanto calcítica como dolomítica, lo cual se corresponde con los altos valores relativos de MgO ($>4\%$) que doblan a los de los otros edificios. En este sentido, existen arcillas explotables con proporciones abundantes de calcita y dolomita, en una situación relativamente cercana al edificio, que pudieron servir como materia prima. Estas arcillas corresponderían a sedimentos de edad terciaria de relleno de la Cuenca del Ebro (García *et al.*, 1990). Estos datos se podían prever también por el contenido en dióxido de silicio en DRX. La pérdida por calcinación es menor para los otros dos grupos mineralógicos ($900-950^{\circ}\text{C}$, $1000-1100^{\circ}\text{C}$, respectivamente), en concordancia con la menor proporción de fragmentos carbonatados observados en estas muestras.

En conjunto, estas piezas destacan por su mayor contenido relativo en Al_2O_3 y el valor relativamente alto de K_2O ($>3\%$) (Tabla 25), que podrían estar relacionados con la mayor abundancia relativa de desgrasantes de feldespato potásico y moscovita respecto a las muestras de los otros edificios.

Sta. María Magdalena

Las muestras de este templo presentan una gran homogeneidad y no se observan variaciones significativas en la composición respecto a la temperatura de cocción alcanzada. La principal diferencia se ve reflejada en la pérdida por calcinación (P.C), ya que los grupos de $<800^{\circ}\text{C}$ y $950-1000^{\circ}\text{C}$ respectivamente, se sitúan en valores en torno al 10% , mientras que las muestras agrupadas $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ no superan el 4% .

Como ya se ha comentado anteriormente, junto con las piezas de San Gil presentan menor contenido relativo en MgO y Al_2O_3 y mayor en SiO_2 , CaO y K_2O , que las muestras de Sta. María de la Huerta. La similitud composicional entre los ladrillos de estos dos templos solamente se

desequilibra en el contenido en Na_2O , superior en San Gil (0.95%) que en Sta. María Magdalena (0.47%) (Tabla 25).

San Gil

El grupo mineralógico de $<800^\circ\text{C}$, presenta variaciones respecto a los otros dos grupos, $950-1000^\circ\text{C}$ y $\sim 1000^\circ\text{C}$, muy similares composicionalmente. En este sentido, el primer grupo se diferencia en las proporciones siempre menores, de elementos como el SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 o el MgO lo cual se ve favorecido por la gran diferencia respecto a la pérdida por calcinación, en torno al 21% en este grupo, y que no supera el 9% en los grupos de mayor temperatura de cocción (Tabla 24).

Por otro lado, con los datos obtenidos a través del análisis químico, se han utilizado distintas técnicas exploratorias de análisis estadístico multivariante (análisis clúster y análisis de componentes principales), en la evaluación de los datos composicionales obtenidos mediante ICP-OES. Estos análisis, se han realizado a partir de la transformación logarítmica de las concentraciones elementales, con el fin de compensar las diferencias de magnitud, entre los valores de los distintos elementos. El objetivo es establecer grupos de muestras cerámicas con un perfil químico similar y contrastarlos con los constituidos a partir de las distintas técnicas de análisis utilizadas en la investigación (Igea *et al.*, 2008b).

Los resultados del análisis estadístico corroboran y amplían las agrupaciones y las variaciones composicionales establecidas en el material cerámico. El análisis clúster, utilizando la distancia euclídea al cuadrado y el método de aglomeración del centroide, proporciona un dendrograma en el que pueden apreciarse dos grandes agrupaciones compuestas por las piezas de de los templos de San Gil y la Magdalena por un lado y las de Sta. María de la Huerta por el otro (Figura 37). Dentro del primer grupo podrían ser considerados 2 subgrupos con pequeñas variaciones composicionales. El subgrupo mayoritario englobaría a 9 de los 11 ladrillos considerados, mientras que por el contrario dentro del otro subgrupo solo se encontrarían una pieza de cada edificio (MGD-22 y SGL-3) (Figura 37). Por su parte, el segundo conjunto forma un grupo más homogéneo compuesto por las cinco muestras corerpondientes a Sta. María de la Huerta.

Esta situación se refleja igualmente en el análisis de componentes principales, realizado con la finalidad de contrastar los resultados del análisis clúster. En este análisis, los tres primeros factores explican casi el 83% de la variación total de datos. Con respecto al primer factor (45.7% de la variación), distintos elementos se correlacionan positivamente con él, Al_2O_3 , Fe_2O_3 MgO , Ni ó Sc , mientras que de manera negativa, lo hacen el SiO_2 , CaO y Zr . En el segundo componente, que explica un 30.3% de variación, son el TiO_2 , MnO , Y , SiO_2 y CaO algunos de los elementos que se correlacionan de forma positiva, mientras que sólo en los casos del K_2O y MgO , la correlación es negativa. Por último, en el tercer componente, que sólo explica un 6.8% de la variación, los

elementos Sr, Nb, Cr_2O_3 ó P_2O_5 se correlacionan positivamente, en tanto el Na_2O o el Ba lo hacen de forma negativa (Tabla 26).

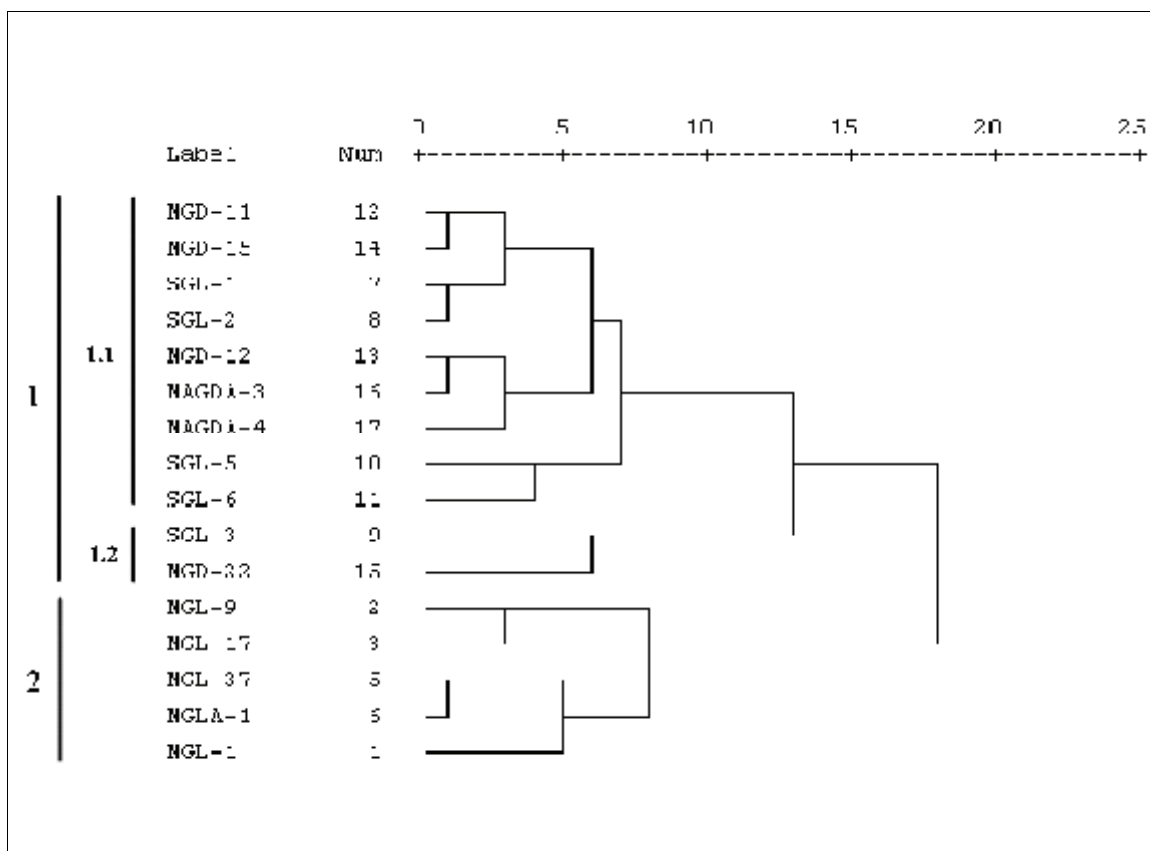


Figura 37. Dendrograma establecido a partir del tratamiento estadístico de los datos en el que se representan dos agrupaciones principales de muestras. Grupo 1: piezas de San Gil y la Magdalena; Grupo 2: piezas de Sta. María de la Huerta.

Si observamos la gráfica de la Figura 38, en la que se han representado las muestras analizadas según los dos factores principales, puede concluirse que a partir de este análisis pueden establecerse dos grupos principales corroborando los resultados del análisis clúster. De todos modos, las agrupaciones presentan algunas variaciones con respecto al análisis anterior. Las piezas de Sta. María de la Huerta ya no pueden ser tratadas como una agrupación homogénea. La muestra MGL-9 se distancia del grupo por su menor contenido porcentual en la mayoría de los componentes, sobre todo en Na_2O . En el otro grupo, más mayoritario, el ladrillo SGL-3 presenta las mayores dispersiones. Esta muestra junto a MGD-22 habían sido subdivididas en el análisis clúster en un mismo subgrupo. Ambas presentan un menor contenido relativo en Al_2O_3 y MgO que la agrupación mayoritaria. Además, como se observa en la figura, la pieza MAGDA-4 participa de características composicionales intermedias entre ambos grupos principales.

Componente	Autovalores iniciales		
	Total	% varianza	% acumulado
1	8.228	45.713	45.713
2	5.449	30.271	75.984
3	1.225	6.808	82.792
4	0.97	5.387	88.179
5	0.691	3.841	92.020
6	0.544	3.021	95.042
7	0.485	2.694	97.736
8	0.173	0.963	98.699
9	0.087	0.484	99.183
10	0.07	0.39	99.573
11	0.033	0.181	99.754
12	0.022	0.124	99.877
13	0.012	0.067	99.945
14	0.008	0.046	99.991
15	0.001	0.008	99.998
16	0	0.002	100.000
17	2.72E-17	1.51E-16	100.000
18	-1.69E-16	-9.39E-16	100.000

	Factor		
	1	2	3
<i>SiO₂</i>	-0.673	0.674	0.179
<i>Al₂O₃</i>	0.949	0.277	0.001
<i>Fe₂O₃</i>	0.864	0.428	-0.164
<i>MgO</i>	0.875	-0.301	-0.004
<i>CaO</i>	-0.573	0.616	0.238
<i>Na₂O</i>	0.474	0.15	-0.594
<i>K₂O</i>	0.772	-0.511	0.183
<i>TiO₂</i>	-0.09	0.958	-0.14
<i>P₂O₅</i>	0.731	0.495	0.276
<i>MnO</i>	-0.185	0.867	-0.205
<i>Cr₂O₃</i>	-0.05	0.553	0.266
<i>Ba</i>	0.779	0.49	-0.211
<i>Ni</i>	0.864	0.417	0.006
<i>Sr</i>	0.605	0.117	0.566
<i>Zr</i>	-0.852	0.405	0.089
<i>Y</i>	-0.383	0.863	-0.194
<i>Nb</i>	0.426	0.569	0.323
<i>Sc</i>	0.928	0.318	-0.018

Tabla 26. *Análisis de componentes principales. Izqda: Varianza total en relación a los componentes extraídos. Dcha) Matriz de los tres componentes principales extraídos.*

Por último, debe destacarse que las cuatro muestras (MGL-9, MGD-22, MAGDA-4 y SGL3, respectivamente) con mayor dispersión respecto a los 2 grupos principales son a su vez las que mayor pérdida por calcinación presentaban variando entre 11-21% total.

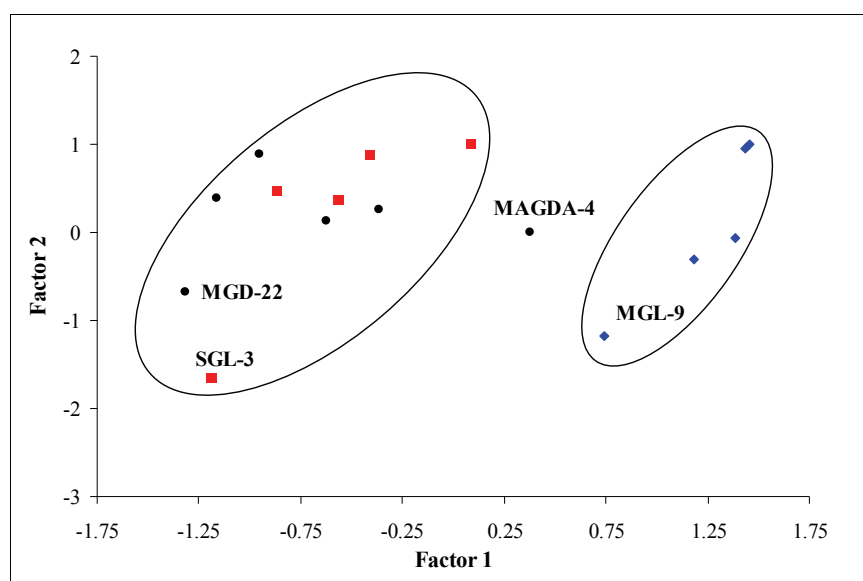


Figura 38. *Análisis de componentes principales. Representación de las muestras de cada templo y sus agrupaciones, según los dos factores principales.*

2.4.2 Caracterización petrográfica-mineralógica química y textural de los ladrillos de restauración

En este apartado se describe la caracterización petrográfica-mineralógica y química de los ladrillos de restauración analizados. Se realiza una comparación con los históricos para así destacar las variaciones composicionales y texturales que se identifican entre las distintas piezas cerámicas.

2.4.2.1 Petrografía de los ladrillos de restauración

En la Tabla 27, se resumen las características principales de los ladrillos de restauración con la cuantificación de sus componentes por estimación visual bajo el microscopio óptico. Las observaciones realizadas ponen de manifiesto variaciones composicionales y diferencias texturales significativas respecto a los ladrillos históricos, como veremos a continuación.

Entre ambos tipos de piezas existe una cierta similitud en la naturaleza de las inclusiones: el cuarzo sigue siendo una de las fases principales seguido en cantidades menores por los feldespatos (feldespato potásico y plagioclasa). Junto a estos minerales, en los ladrillos de restauración hay que añadir como característica principal proporciones muy abundantes de fragmentos de chamota con tonalidades pardo-rojizos como desgrasantes (Figuras 39-40).

Los fragmentos líticos, a diferencia con los ladrillos históricos son muy abundantes y pueden consistir en agregados mono y policristalinos de cuarzo, feldespatos, micas o matriz arcillosa. Estos agregados constituyen fragmentos de rocas fundamentalmente areníticas y en menor medida cuarcíticas y lutíticas, aunque también han sido identificadas en algunos ladrillos fragmentos de rocas ígneas e incluso metamórficas. Además, destacan en todas las muestras estudiadas las nodulizaciones de cal producto de la descomposición de fragmentos de roca carbonatada. En la porosidad de estos nódulos puede observarse la presencia de cristalización de calcita de origen secundario por recarbonatación del CaO.

Las inclusiones de micas han preservado su hábito original durante el proceso de cocción aunque pueden presentar un comportamiento óptico isótropo. Son minoritarias y se encuentran dispersas en la matriz de algunos ladrillos. Como minerales accesorios se han identificado turmalina, zircón o apatito. Al contrario que en las históricas, debe destacarse que en estas muestras no se han observado pellas arcillosas u otras inhomogeneidades que tienen su origen en la deficiente preparación de las materias primas durante el proceso de fabricación.

En cuanto a la matriz arcilloso-micácea presenta siempre un comportamiento óptico isótropo frente a la luz polarizada y desarrollo de un alto grado de vitrificación. Además, se han observado proporciones variables de óxidos de hierro y minerales opacos con una distribución heterogénea en la matriz. Estas características texturales de la matriz de las pastas son similares a las presentadas por el grupo petrográfico C, diferenciado en los ladrillos históricos.

Edificio	Muestras	Tipo Restauración	Color	Mineralogía			Características texturales		
				Matriz (M)	Inclusiones (I)	Ø Medio Ø Máximo (µm)	Relación M/I	Matriz	Grado Vitrificación
Sta. María de la Huerta	MGLAr-1	1	Marrón	Arcilloso-micacea ↑Ox.Fe-opacos	Qtz - Cha - FR.A/(Fe) ± FR.Q, Fto, FR.L ↓Nódulos de cal Relictos de micas Calcita secundaria	50-200 250-1000 3200	70-80 20-50	Isótropa Homogénea Porosidad: Vacuolar (SR, E)	↑↑Vitrificación
	MGLAr-2								
	MGLAr-3								
	MGLAr-4								
	MGLAr-5								
Sta. María Magdalena	MAGDAr-1	1	Marrón	Arcilloso-micacea ↑Reacción matriz ↑Ox.Fe-opacos	Qtz - Cha - FR.A/(Fe) ± FR.Q, Fto, FR.L Nódulos de cal Relictos de micas Calcita secundaria	75-200 400-1500 >3000	70-75 25-30	Isótropa Homogénea Porosidad: Vacuolar (E, SR)	↑↑Vitrificación
	MAGDAr-2								
	MAGDAr-2-1	2	Marrón - Marrón rojizo	Arcilloso-micacea Ox.Fe-opacos	Cha Qtz - FR.I ± Fto (Mag), FR.Q, FR.A/(Fe), FR.M ↑Nódulos de cal ↑Relictos de micas Calcita secundaria	50-100 500->2000 ~6000	60 - 70 30 - 40	Isótropa Homogénea Porosidad: Vacuolar (E, SR)	↑↑Vitrificación
	MAGDAr-2-2								
	MAGDAr-2-3								

Tabla 27. Características mineralógicas y texturales de los grupos petrográficos establecidos para cada tipo de ladrillo de restauración analizado. OxFe-opacos: Óxidos de hierro y opacos; Qtz: Cuarzo; Fto: Feldespatos; FR.Q: Fragmentos de roca cuarcítica; FR.A: Fragmentos de roca arenítica; FR.L: Fragmentos de roca lutítica; FR. A (Fe): Fragmentos de roca arenítica con hierro; FR.I: Fragmentos de roca ígnea; FR.M: Fragmentos de roca metamórfica; Cha: Chamotas; Ø: Diámetro; Porosidad vacuolar (E, SR): Porosidad elongada y/o subredondeada.

Bajo el MO, la porosidad es baja en comparación con los ladrillos históricos y presenta forma de vacuolas de desgasificación con morfología subredondeada. Es característica la presencia de grietas y fisuras asociadas a los fragmentos de chamota.

Por otra parte, pueden establecerse diferencias texturales entre ambos tipos de material cerámico con respecto a la granulometría, selección de tamaños y relación matriz / desgrasante. El desgrasante puede llegar al 30-40% del total, valores netamente superiores a los del ladrillo histórico (5-25%), aunque la mayor diferencia la encontramos en el tamaño de las inclusiones mayoritarias, sobre todo en los desgrasantes de chamota cerámica y los fragmentos de roca. El tamaño medio de grano de estas inclusiones está situado entre las fracciones de arena media (0.25-2 mm) y grava (>2 mm). Se han observado granos que pueden alcanzar los 6 mm de diámetro. Además de presentar una menor selección de tamaño de grano, la distribución de las inclusiones en las muestras de restauración es siempre bimodal: por un lado un tamaño de grano más grueso (entre arena media-grava) que es el predominante, con fragmentos de rocas y sobre todo de chamotas y, por el otro, un tamaño de grano más fino correspondiente a limo grueso-arena fina (0.062-0.25 mm) formado preferentemente por el cuarzo monocristalino, feldespatos y algunos fragmentos de chamota.

Por otra parte, la caracterización petrográfica llevada a cabo en cada uno de los ladrillos ha permitido diferenciar dos tipos de restauración en Sta María Magdalena y un único tipo en Sta María de la Huerta (Tabla 27). Las variaciones más acusadas entre estos tipos de ladrillo se producen en algunas propiedades texturales como el tamaño medio de grano o la relación matriz/desgrasante.

Estas observaciones realizadas al MO requieren ser complementadas con otras técnicas analíticas (DRX, Análisis químicos) a la hora de discriminar grupos de muestras de restauración, como veremos en apartados posteriores.

Sta. María de la Huerta (MGLAr-) y Sta. María Magdalena (MAGDArI-)

Las características petrográficas de los ladrillos de restauración correspondientes a Sta. María de la Huerta son muy similares a las de las muestras de Sta María Magdalena (*MAGDArI-*), por lo que han sido agrupados en un mismo tipo petrográfico (*Tipo I*) (Figura 39).

Se caracterizan por presentar una matriz isótropa con proporciones considerables de óxidos de hierro y minerales opacos que están distribuidos de forma heterogénea. Su grado de vitrificación es alto.

Las inclusiones están constituidas mayoritariamente por fragmentos de chamota junto con cuarzo monocristalino y fragmentos de rocas areníticas y cuarcíticas y, en proporciones inferiores, de fragmentos de rocas lutíticas, nódulos de cal y feldespatos (feldespato potásico y plagioclasas)

(Figura 39). Las micas de tipo moscovita están presentes en proporciones variables. La morfología de las inclusiones varía de angulosa a subredondeada, para los fragmentos de chamota y el cuarzo monocrystalino y de subangulosa a subredondeada, para las demás inclusiones.

La proporción de inclusiones no supera el 30% de la superficie analizada además de presentar una selección de tamaño baja. En la distribución de las inclusiones pueden distinguirse dos modas principales: un tamaño de grano grueso (arena media-gruesa) predominante, representado por los fragmentos de rocas areníticas y cuarcíticas y, sobre todo, por las chamotas y un tamaño de grano fino, correspondiente a limo grueso-arena fina, formado preferentemente por el cuarzo monocrystalino, los feldespatos y diversos fragmentos de chamota.

Sta. María Magdalena (MAGDAr2-)

Este tipo petrográfico (*Tipo 2*) de muestras cerámicas presenta diferencias texturales significativas respecto al anteriormente descrito (Figura 40). La relación matriz / desgrasantes es distinta con una proporción de desgrasante algo superior, variando entre el 30-40% de la superficie analizada. El tamaño de las inclusiones está muy poco seleccionado con tamaños tan dispares como el limo grueso y la grava. Además, el tamaño medio de grano es más grueso, si cabe, en este grupo de ladrillos ya que varía entre la arena gruesa-grava (0.5 mm->2 mm), siendo muy abundantes las inclusiones de tamaño superior a los 2 mm.

Respecto a la naturaleza de las inclusiones, un 90% del total pueden ser clasificados como fragmentos de chamota similares a los observados en los otros ladrillos de restauración, pero con un tamaño medio de grano superior, situado entre la arena gruesa-grava (Figura 40A, B). Debido a su gran tamaño ha sido posible diferenciar entre sus componentes granos de cuarzo, monocrystalino, fragmentos de roca e incluso nodulizaciones de cal (Figura 40E, F). En el 10% restante son destacables los fragmentos de rocas ígneas de tipo granítico con tamaño arena, compuestos por plagioclasa, micas parcialmente oxidadas y cuarzo monocrystalino (Figura 40C, D). En menor medida, se identifican inclusiones de plagioclasa y nodulizaciones de cal (con tamaños entre el limo grueso y la arena fina) (Figura 40G, H). Como accesorios se han observado micas de tipo moscovita y biotita, fragmentos de rocas cuarcíticas y fragmentos de rocas metamórficas pizarrosas.

El comportamiento óptico de la matriz frente a la luz polarizada es isótropo, mostrando un alto grado de vitrificación. Se han observado proporciones inferiores de óxidos de hierro respecto a la otra tipología de ladrillo de restauración, y minerales opacos con una distribución heterogénea en la matriz.

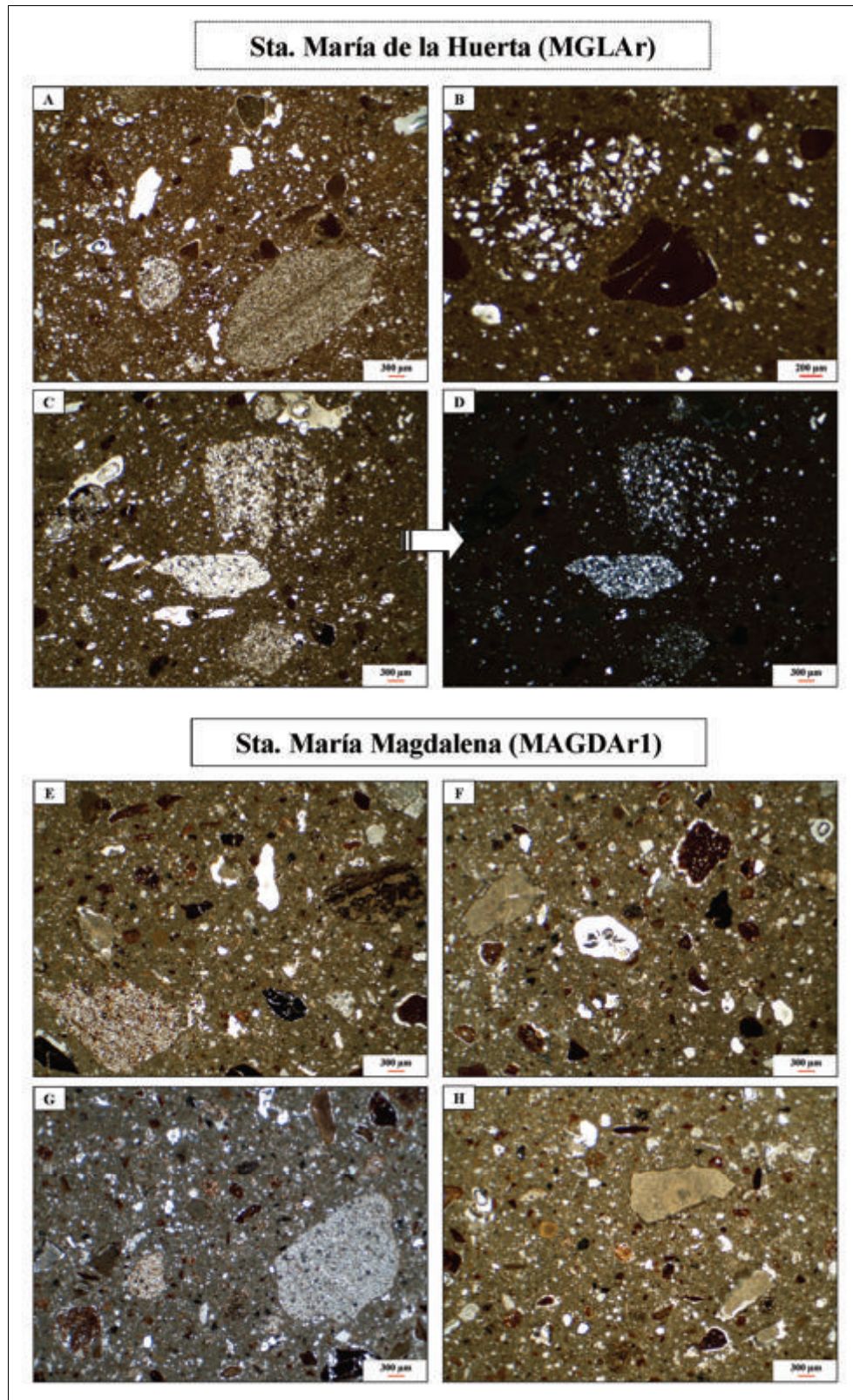


Figura 39. Fotografías tomadas al Microscopio Óptico. A, B, C (NP), D (NC): Aspecto general de las muestras MGLAr-. Se identifican distintos tipos de desgrasante entre los cuales destacan fragmentos de roca cuarcíticos y areníticos y fragmentos de chamotas. E, F, G, H (NP): Aspecto general de las muestras MAGDAr1-. Se identifican desgrasantes muy similares a las muestras MGLAr-. NP (nícoles paralelos), NC (nícoles cruzados).

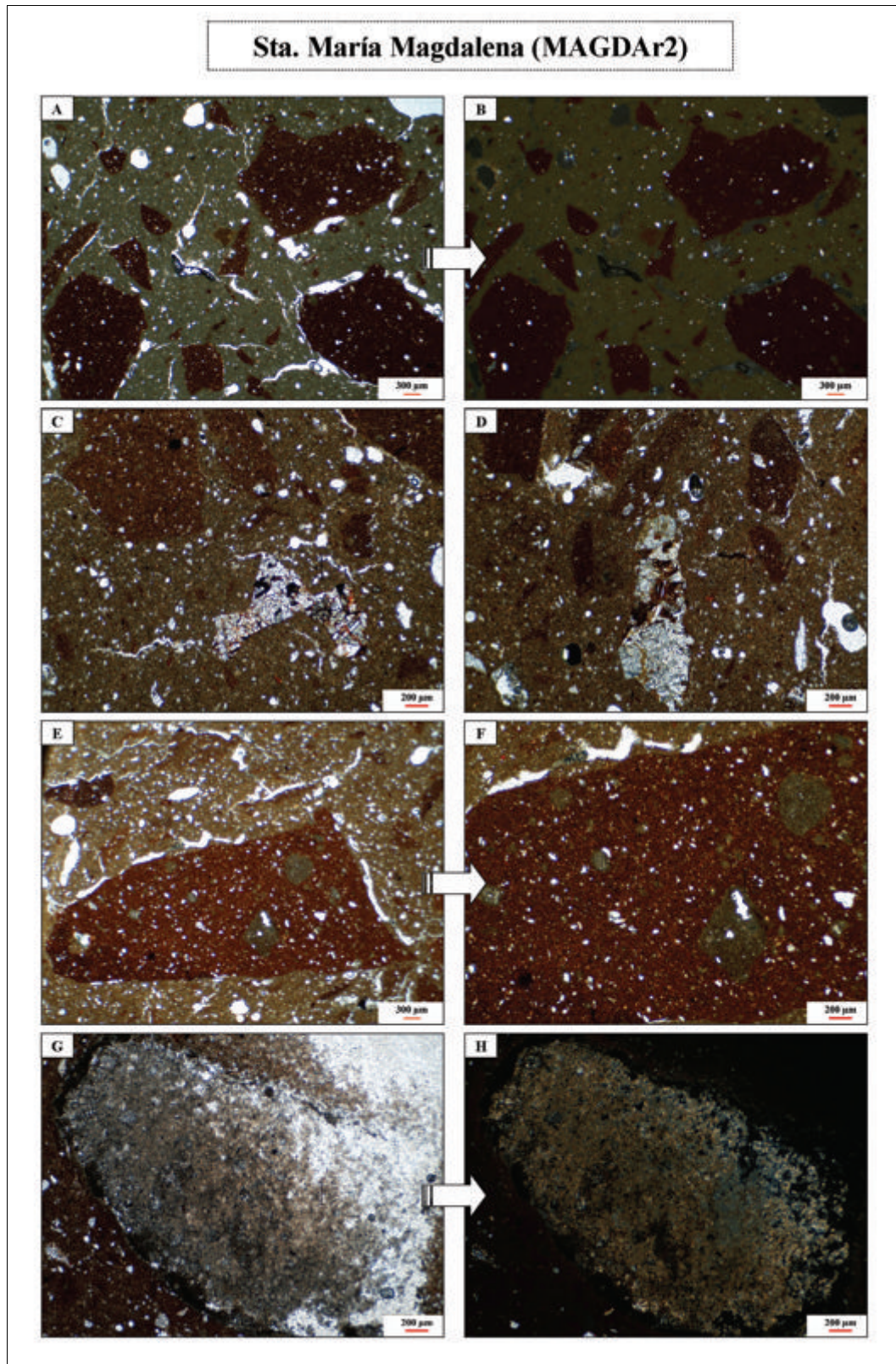


Figura 40. Fotografías tomadas al Microscopio Óptico. A (NP), B (NC). Aspecto general de las muestras MAGDAr2-, con los fragmentos de chamota como principal desgrasante. C, D (NP). Distintos fragmentos de roca ígnea identificados. E, F (NP). Fragmento de chamota característico con presencia de distintos tipos de inclusiones. G (NP), H (NC). Nódulo de cal de grandes dimensiones. NP (nícoles paralelos), NC (nícoles cruzados).

2.4.2.2 Estudio mineralógico de los ladrillos de restauración mediante DRX

El estudio mineralógico mediante DRX ha permitido destacar la gran uniformidad existente entre las distintas piezas de restauración y la semejanza con los ladrillos históricos, en relación a su asociación mineralógica y a la temperatura de cocción.

De acuerdo con las asociaciones establecidas para el conjunto de los ladrillos históricos, en el material de restauración han sido diferenciadas únicamente las siguientes paragénesis minerales:

(d) $Qtz + Fto + Geh \pm Di-Wo \pm He$; $950 - 1000\ ^\circ C$

(e) $Qtz + An + Di-Wo \pm Geh \pm He$; $1000^\circ C$

El cuarzo y en menor medida los feldespatos son los componentes principales de los distintos grupos mineralógicos. Destaca la presencia en la paragénesis mineral de estas piezas de fases de neoformación producto del proceso de cocción como gehlenita, diópsido, wollastonita y anortita y, a diferencia con los ladrillos históricos, la ausencia de filosilicatos. Además, como minerales accesorios han sido detectados en la mayor parte de las muestras hematites (Fe_2O_3) y calcita de origen secundario por recarbonatación del CaO, como ha sido corroborado por observación bajo el microscopio óptico.

En la Tabla 28 se describen las características de los grupos mineralógicos diferenciados en cada edificio con indicación de las fases secundarias detectadas en las piezas y la temperatura de cocción estimada para cada uno de los grupos.

Edificio	Muestras	Grupo Miner.	Fases Mineralógicas		
			Primaria	Secundaria	Tª Cocción (°C)
Sta. María de la Huerta	MGLAr-1 MGLAr-2 MGLAr-3 MGLAr-4 MGLAr-5	<i>e</i>	$Qtz + An + Di-Wo \pm Geh \pm He$	Cal	~1000
Sta. María Magdalena	MAGDAr1-1 MAGDAr1-2	<i>d</i>	$Qtz + Fto + Geh \pm Di-Wo \pm He$	Cal	950-1000
	MAGDAr2-1 MAGDAr2-2 MAGDAr2-3	<i>e</i>	$Qtz + An + Di-Wo \pm Geh \pm He$	Cal	~1000

Tabla 28. Temperatura de cocción estimada para cada uno de los ladrillos de restauración y grupos mineralógicos establecidos en comparación con las piezas históricas.

La temperatura de cocción estimada es alta y el rango térmico no es tan amplio como en los ladrillos históricos sino que se concreta entre los 950 y 1000°C. Este rango de cocción coincide con la mayor representación de piezas en los templos de Sta. María Magdalena y San Gil con más del 85% del total con ladrillos históricos con esa temperatura de cocción (Tabla 19).

En este rango de temperatura, la presencia de silicatos neoformados se corresponde con la total desaparición de los filosilicatos. Sin embargo, pueden concretarse pequeñas diferencias entre las fases progradadas detectadas en uno y otro grupo mineralógico. Así, en el **grupo d** establecido sólo en Sta. María Magdalena es detectada gehlenita en proporciones relativamente abundantes, mientras que la formación de diópsido-wollastonita se produce de manera incipiente. En cambio en las piezas correspondientes al **grupo e** la proporción de estas últimas fases es mayor, en detrimento de la gehlenita y es característica la neoformación de plagioclasa de tipo anortita.

2.4.2.3 Análisis dilatométrico de los ladrillos de restauración

El estudio dilatométrico ha sido realizado en las 10 muestras de ladrillo de restauración seleccionadas para el estudio, respecto a los grupos mineralógicos previamente descritos.

En la Tabla 29 se recogen todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica y los tipos de reacciones mineralógicas que las generan. A continuación se describen las curvas dilatométricas representativas de los distintos grupos mineralógicos.

Las 5 piezas de restauración procedentes de Sta. María de la Huerta (*MGLAr-*) forman parte del **grupo e** y presentan una curva dilatométrica muy similar. La temperatura de cocción de las muestras se situaría en torno a los 1000°C. En el primer tramo de las curvas de calentamiento sólo pueden distinguirse pequeñas dilataciones en torno a 550-600°C originadas por distintas proporciones de cuarzo. En algunas muestras, pueden observarse pequeñas contracciones en la curva dilatométrica en torno a 850°C por descomposición de calcita de origen secundario. A partir de esta temperatura, la curva muestra de nuevo una progresiva dilatación con el incremento de la temperatura relacionado con el aumento de fases de alta temperatura de tipo silicato cálcico, formadas a partir de la descomposición de la calcita junto con aportes de aluminosilicatos (Figura 41).

En cuanto a los ladrillos de restauración correspondientes a Sta. María Magdalena por una parte, las muestras *MAGDAr1-* se engloban dentro del **grupo d**. En sus dilatogramas se observa una ligera dilatación en torno a 575°C, por la transformación de cuarzo_α en cuarzo_β (Figura 41). Como ocurría en algunas piezas de Sta. María de la Huerta, pueden observarse pequeñas contracciones en la curva dilatométrica en torno a 850°C relativas a carbonato secundario. La temperatura de cocción

se sitúa entre los 950 y 1000°C, observándose un aumento en la pendiente de la misma a partir de los 900°C, relacionada con el aumento de minerales progradados (Figura 41).

Edificio	Grupo Miner.	Variación térmica	Intervalo T ^a	Tipo Reacción
Sta. María de la Huerta	<i>e</i>	Dilatación	550-600	Transformación Q _α → Q _β
		Contracción	850	Descomp. Calcita secundaria
		Dilatación	>900	Form. Min. progrados
Sta. María Magdalena	<i>d</i>	Dilatación	550-600	Transformación Q _α → Q _β
		Contracción	850	Descomp. Calcita secundaria
		Dilatación	>900	Form. Min. progrados
	<i>e</i>	Dilatación	550-600	Transformación Q _α → Q _β
		Dilatación	>900	Form. Min. progrados

Tabla 29. Resultados del análisis dilatométrico en cada uno de los grupos mineralógicos previamente establecidos para los ladrillos de restauración.

Por otra parte, las tres muestras *MAGDAr2*- forman parte del **grupo e** y presentan una curva dilatométrica muy similar a los ladrillos de restauración de Sta. María de la Huerta (*MGLAr*-). En sus dilatogramas únicamente pueden observarse leves dilataciones en torno a 550-600°C originadas por pequeñas proporciones de cuarzo, aunque en la curva de la muestra *MAGDAr2-3* es perceptible un aumento de la pendiente a partir de 900°C, relacionada con el aumento de fases de alta temperatura de silicatos cálcicos (Figura 41).

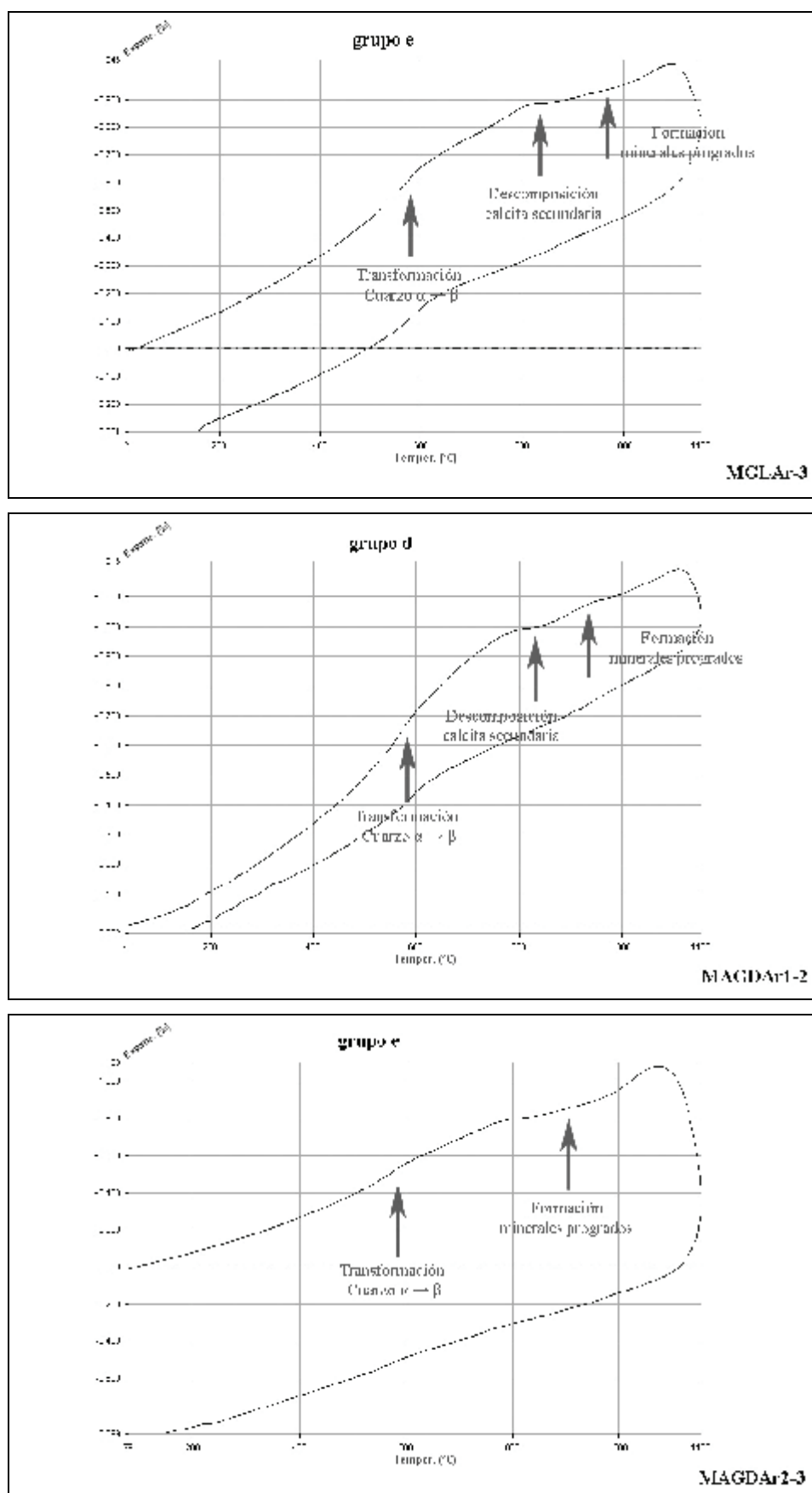


Figura 41. Dilatogramas correspondientes a muestras representativas de cada grupo mineralógico establecido para los distintos ladrillos de restauración.

2.4.2.4 Análisis químico

El análisis químico mediante ICP-OES ha sido realizado en una muestra representativa de cada tipo de ladrillo de restauración seleccionado. Los resultados se recogen en la Tabla 30.

Ladrillos de Restauración			
Edificio	Sta. María Magdalena		Sta María de la Huerta
<i>Muestra</i>	<i>MAGDAr1-1</i>	<i>MAGDAr2-2</i>	<i>MGLAr-5</i>
SiO₂ (%)	47.47	48.43	52.38
Al₂O₃ (%)	12.98	17.61	17.34
Fe₂O₃ (%)	5.06	6.49	5.65
MgO (%)	4.28	3.35	2.78
CaO (%)	20.71	15.52	15.03
Na₂O (%)	0.42	0.97	0.89
K₂O (%)	3.82	3.55	3.61
TiO₂ (%)	0.64	0.74	0.7
P₂O₅ (%)	0.15	0.14	0.14
MnO (%)	0.09	0.08	0.08
Cr₂O₃ (%)	0.013	0.019	0.017
Ba (ppm)	520	474	574
Ni (ppm)	39	58	41
Sr (ppm)	423	437	700
Zr (ppm)	184	139	165
Y (ppm)	26	27	27
Nb (ppm)	9	11	13
Sc (ppm)	12	17	14
P.C (%)	4.1	2.9	1.1

Tabla 30. Resultado del análisis químico de elementos mayores, menores y traza de las piezas seleccionadas correspondientes a los distintos tipos de ladrillos de restauración.

Son muestras que presentan una cierta homogeneidad composicional con un contenido en SiO₂ que varía entre el 47-52%, Al₂O₃ entre 13-17% y de Fe₂O₃, entre el 5-6%. Además, el contenido en CaO (15-20%) es elevado y relativamente bajo en MgO (<5%).

El análisis químico no evidencia diferencias significativas entre ladrillos de restauración e históricos ya que puede concluirse que ambos tipos fueron manufacturados usando materias primas arcillosas ricas en calcio. Si observamos la Figura 42 que representa la composición química media

de los elementos principales de los distintos ladrillos tanto históricos como de restauración, puede apreciarse que la mayor diferencia química es la pérdida por calcinación (P.C), más elevada en el material cerámico antiguo (~10%) que en las piezas de restauración (<3%).

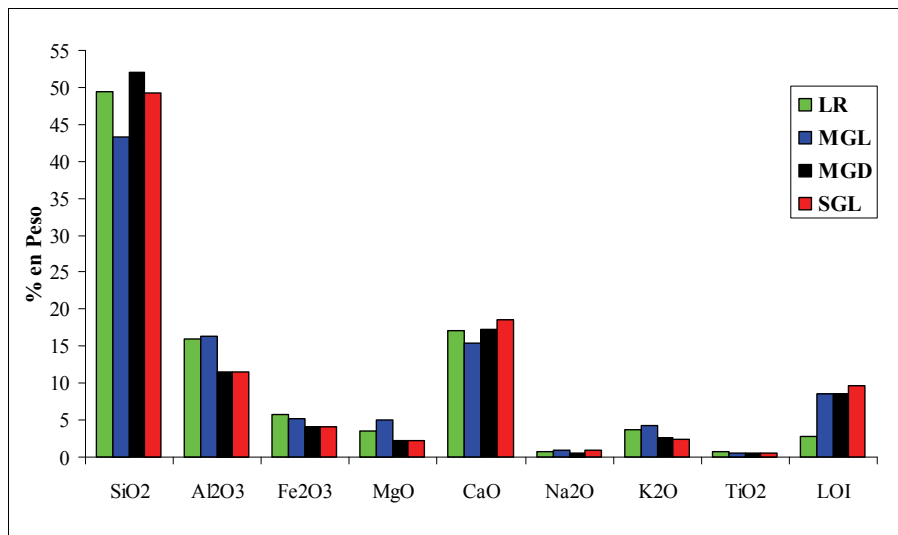


Figura 42. Composición química de los ladrillos de restauración y de las piezas históricas de cada Monumento. Valores medios (elementos principales, peso %).

Representando en un diagrama triangular característico ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$) la composición de todas las muestras seleccionadas, puede observarse como los ladrillos de restauración entran dentro del campo de variabilidad composicional de las piezas antiguas (Figura 43).

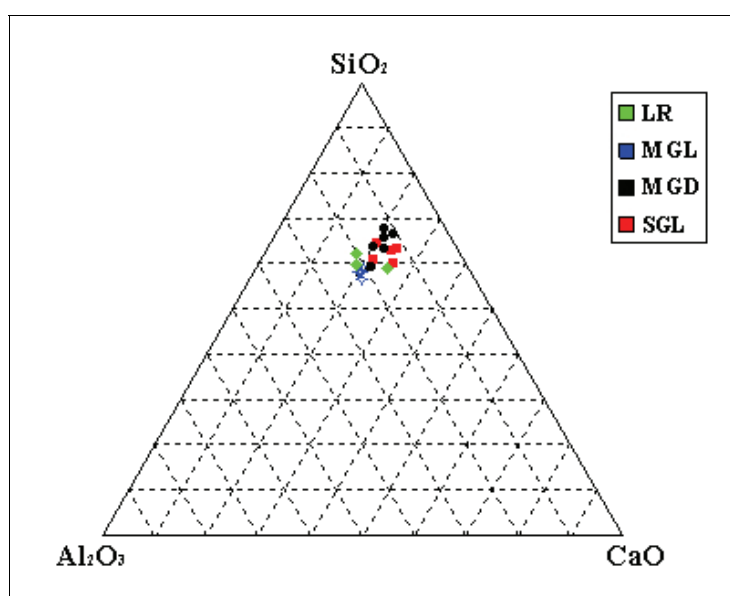


Figura 43. Representación de las muestras analizadas en el diagrama triangular $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.

Asimismo, a partir del empleo de diagramas concretos de correlación (Figura 44), se confirma que las muestras MAGDAr2-2 y MGLAr-5 se encuentran en una zona muy cercana de composición, mientras que MAGDAr1-1 presenta una mayor dispersión por su bajo contenido relativo en Al_2O_3 y Na_2O y alto en CaO y MgO , respectivamente.

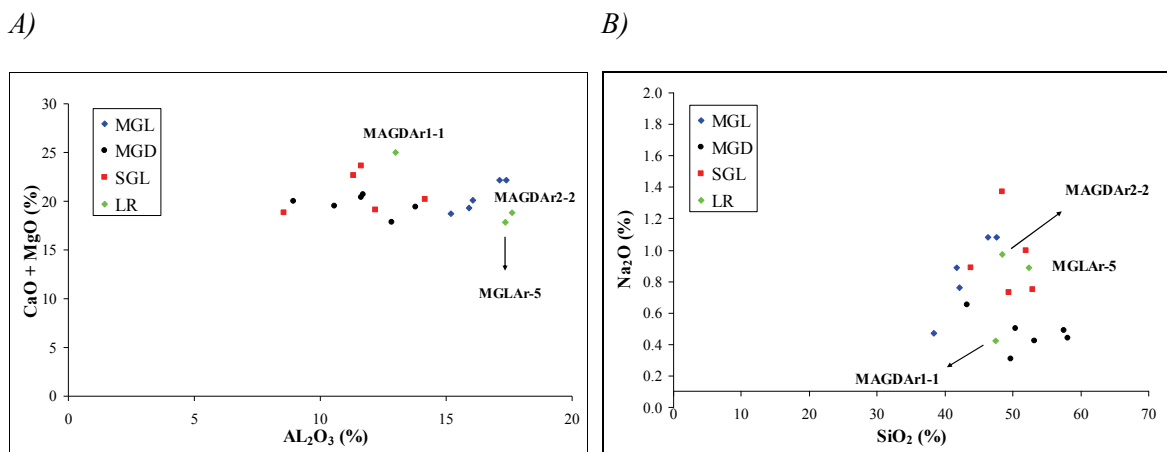


Figura 44. Diagramas de correlación de composición de los ladrillos analizados. A) $CaO + MgO - Al_2O_3$, B) $Na_2O - SiO_2$. (% en peso en ambos casos).

Por otra parte, el tratamiento estadístico mediante análisis clúster y análisis de componentes principales se ha repetido introduciendo esta vez las variables composicionales de las tres muestras de restauración.

Los resultados para el análisis clúster han proporcionado un dendrograma en el que pueden apreciarse de nuevo dos grandes agrupaciones pero con ligeras variaciones respecto al que solo ocupaba a los materiales históricos; la muestra MAGDAr1-1 se engloba dentro del primer grupo compuesto por las piezas antiguas de Sta. María Magdalena y San Gil, mientras que las muestras MAGDAr2-2 y MGLAr-5 lo hacen dentro del segundo grupo, ocupado por los ladrillos de Sta. María de la Huerta (Figura 45).

Una variación importante es la presencia en este último grupo de la muestra MAGDA-4, perteneciente a la iglesia de la Magdalena. Además, puede dividirse en 2 subgrupos como puede observarse en la Figura 45. En el primer subgrupo se englobarían las piezas MGL-9, 17 y MAGDA-4, mientras los dos ladrillos de restauración (MAGDAr2-2, MGLAr-5), se agruparían a su vez en el otro subgrupo, junto a las muestras MGL-1, 37 y MGLA-1.

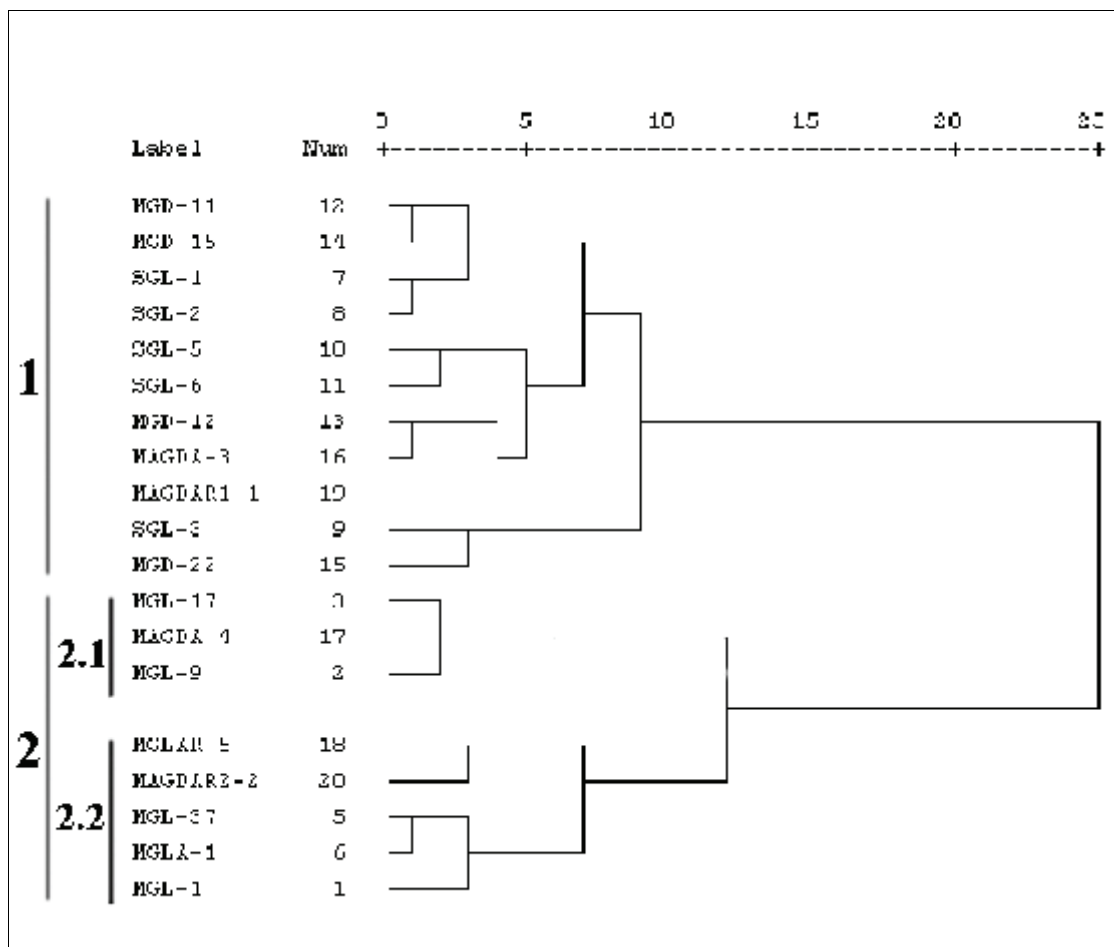


Figura 45. Dendrograma establecido a partir del tratamiento estadístico de los datos en el que se representan dos agrupaciones principales de muestras. La muestra MAGDAR1-1 se engloba dentro del primer grupo compuesto por las piezas de Sta. María Magdalena y San Gil, mientras que MAGDAR2-2 y MGLAR-5 lo hacen dentro del segundo grupo, ocupado por los ladrillos de Sta. María de la Huerta.

En el análisis de componentes principales se han considerado cuatro factores principales que explican el 85% de la variación total de datos (Tabla 31). De forma conjunta, los dos primeros factores se correlacionan con la mayor parte de los elementos principales; SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, TiO₂ o MnO. Únicamente el Na₂O presenta una buena correlación negativa con el factor 4. De otro modo los elementos traza Ba, Ni, Zr, Y y Sc muestran afinidad por los dos primeros factores mientras que Sr y Nb lo hacen con el tercer componente.

En la gráfica de la Figura 46, en la que se han representado las muestras analizadas según los dos factores principales, pueden establecerse dos grupos principales que confirman con ligeras variaciones, los resultados del análisis clúster. Las piezas de Sta. María de la Huerta ya no pueden ser tratadas como una agrupación homogénea. La muestra MGL-9 se distancia del grupo por su menor contenido porcentual en la mayoría de los componentes, sobre todo en Na₂O.

<i>Componente</i>	Autovalores iniciales		
	<i>Total</i>	% <i>varianza</i>	% <i>acumulado</i>
<i>1</i>	7.413	41.184	41.184
<i>2</i>	5.451	30.281	71.465
<i>3</i>	1.464	8.133	79.598
<i>4</i>	1.066	5.922	85.520
<i>5</i>	0.78	4.335	89.855
<i>6</i>	0.612	3.403	93.258
<i>7</i>	0.428	2.376	95.634
<i>8</i>	0.34	1.891	97.525
<i>9</i>	0.151	0.841	98.366
<i>10</i>	0.106	0.59	98.955
<i>11</i>	0.069	0.383	99.339
<i>12</i>	0.059	0.326	99.665
<i>13</i>	0.041	0.23	99.895
<i>14</i>	0.011	0.061	99.956
<i>15</i>	0.005	0.025	99.982
<i>16</i>	0.002	0.009	99.991
<i>17</i>	0.001	0.008	99.999
<i>18</i>	0	0.001	100.000

	Factor			
	1	2	3	4
<i>SiO₂</i>	0.468	0.817	0.215	0.011
<i>Al₂O₃</i>	0.792	0.141	0.003	0.012
<i>Fe₂O₃</i>	0.898	0.343	-0.241	0.007
<i>MgO</i>	0.731	-0.514	0.032	0.011
<i>CaO</i>	-0.455	0.634	0.165	0.189
<i>Na₂O</i>	0.505	0.016	0.004	-0.805
<i>K₂O</i>	0.676	-0.58	-0.118	0.265
<i>TiO₂</i>	0.255	0.933	-0.104	-0.065
<i>P₂O₅</i>	0.778	0.311	0.178	0.39
<i>MnO</i>	0.144	0.857	-0.317	0.187
<i>Cr₂O₃</i>	0.148	0.575	0.261	-0.244
<i>Ba</i>	0.815	0.361	-0.103	0.079
<i>Ni</i>	0.907	0.238	0.065	-0.074
<i>Sr</i>	0.371	-0.22	0.74	0.188
<i>Zr</i>	-0.763	0.557	0.108	0.037
<i>Y</i>	-0.069	0.954	-0.149	-0.005
<i>Nb</i>	0.448	0.311	0.696	-0.112
<i>Sc</i>	0.93	0.238	-0.16	0.029

Tabla 31. Análisis de componentes principales. Izqda: Varianza total en relación a los componentes extraídos. Dcha: Matriz de los cuatro componentes principales extraídos.

En el otro grupo más mayoritario, el ladrillo SGL-3 presenta las mayores dispersiones. Esta muestra junto a MGD-22 habían sido subdivididas en el análisis clúster en un mismo subgrupo. Ambas presentan un menor contenido relativo en Al_2O_3 y MgO que la agrupación mayoritaria. Por último, debe destacarse que las tres muestras (MGL-9, MGD-22, SGL3, respectivamente) con mayor dispersión respecto a los 2 grupos principales son a su vez las que mayor pérdida por calcinación presentaban variando entre 11-21% total.

Como conclusión a este apartado, podemos indicar que los ladrillos de restauración presentan una composición química similar, que agruparía los dos tipos petrográficos establecidos a partir de diferencias fundamentalmente texturales, mediante la caracterización llevada a cabo al MO.

Asimismo, los resultados obtenidos confirman que estos ladrillos entran dentro del rango de variación composicional de las piezas históricas. Las mayores diferencias observadas entre unas piezas y otras, se detectan en la pérdida por calcinación. En este sentido, la mayor dispersión de los valores obtenidos en las piezas antiguas, se corresponde con su amplio rango de temperatura de cocción (<800-1100°C).

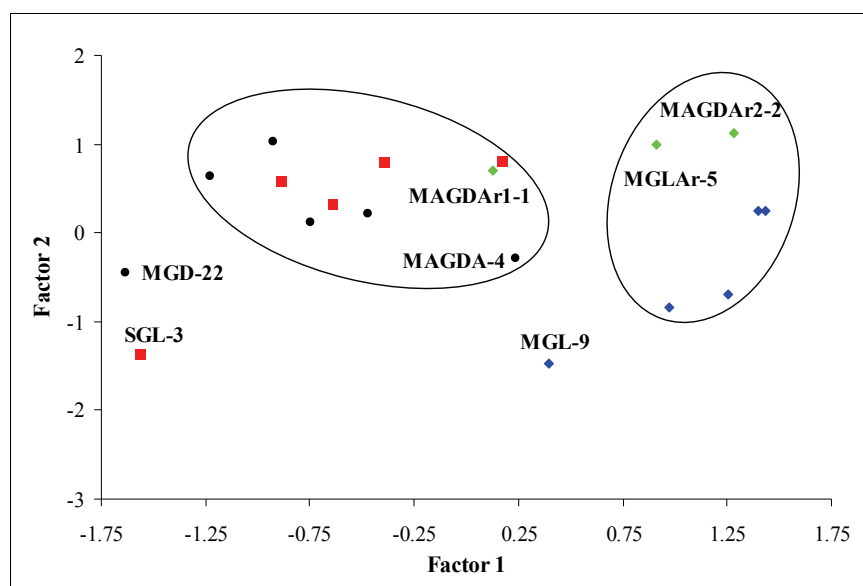


Figura 46. *Análisis de componentes principales. Representación de las muestras de restauración junto con las piezas históricas de cada templo y sus agrupaciones, según los dos factores principales.*

2.4.3 Determinación de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad del material cerámico antiguo

En este apartado se analizan los resultados de los ensayos hídricos (absorción-desorción libre de agua y succión de agua por capilaridad), del estudio mediante porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) y de los ensayos de resistencia mecánica a compresión del conjunto de ladrillos históricos. Además se pretende conocer cuales son las características (petrográficas, mineralógicas, texturales) que influyen en la modificación de sus propiedades físico-mecánicas, establecer relaciones directas entre estas propiedades del material y su durabilidad así como realizar una valoración del estado de alteración de las piezas mediante ensayos de envejecimiento acelerado.

2.4.3.1 Propiedades hídricas

Las propiedades hídricas ayudan a entender el comportamiento de los materiales cerámicos frente a los fluidos, y la forma de absorber o de evaporar dichos fluidos. La caracterización de las propiedades relacionadas con la circulación, ganancia o pérdida de fluidos en el ladrillo es de gran importancia de cara a valorar la durabilidad del material en función de su sistema poroso. El agua es un elemento básico en dicha caracterización ya que la mayoría de los procesos de alteración ya sean de tipo físico, químico o biológico, dependen de la entrada y circulación de agua en el interior de los materiales porosos (Charola y Lazzarini, 1986). Además, los distintos ensayos hídricos resultan de vital importancia para valorar su durabilidad ya que, por ejemplo, variaciones en el sistema poroso afectan directamente a la resistencia frente a la alteración de estos materiales (Mallidi, 1996; Cultrone *et al.*, 2004).

A continuación, consideraremos por separado las propiedades hídricas de los ladrillos de cada edificio investigado; humedad natural (H) densidad real (D_R) y aparente (D_A), coeficiente de saturación (CS), porosidad abierta (P_A), absorción (AI), desorción (D_{24h}) de agua y succión de agua por capilaridad (S), han sido los parámetros determinados. La mayor parte de estos factores, con gran influencia en la caracterización del sistema poroso, se demostrará que son dependientes entre sí. Todos los parámetros hídricos analizados, están representados en las Tablas 32 (a, b, c).

Los valores de densidad real varían entre 2.14 y 2.57 g/cm³ para todos los ladrillos históricos. Las muestras con mayor diferencia entre los resultados de densidad real y aparente, son las que presentan mayor porosidad en todos los edificios (Tablas 32). La porosidad es alta y se sitúa en el rango entre el 30-40% para más del 80% las piezas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores para ladrillos históricos (Caro, 1994; Esbert *et al.*, 1997; Fort *et al.*, 2007).

Muestra	H (%)	AI (%)	CS (%)	D _{24h} (%)	S (g/cm ² x min)	P _A (%)	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)
MGL-1	2.0	25.7	97.8	29.0	0.41	38.7	2.53	1.55
MGL-3	2.8	25.6	100.0	30.5	0.39	40.0	2.53	1.52
MGL-4	1.7	28.5	97.5	28.0	0.36	40.3	2.45	1.46
MGL-7	0.3	32.9	96.0	35.1	0.60	44.4	2.57	1.43
MGL-8	0.5	29.3	95.3	26.8	0.44	40.1	2.42	1.45
MGL-9	3.7	22.3	98.0	33.6	0.13	34.7	2.45	1.60
MGL-14	2.0	25.3	95.3	33.0	0.44	34.5	2.20	1.44
MGL-16	5.2	19.2	100.0	22.6	0.08	31.3	2.38	1.64
MGL-17	6.4	15.1	100.0	34.4	0.18	26.6	2.33	1.71
MGL-18	4.0	20.8	98.8	45.1	0.50	33.4	2.36	1.57
MGL-19	2.5	23.3	100.0	24.8	0.33	35.8	2.39	1.53
MGL-21	1.7	25.2	100.0	29.9	0.36	37.6	2.39	1.49
MGL-22	5.3	20.6	100.0	32.8	0.31	34.3	2.40	1.58
MGL-35	0.9	25.9	98.4	26.4	0.43	38.2	2.43	1.50
MGL-36	0.3	25.2	94.8	29.4	0.38	36.1	2.41	1.54
MGL-37	1.3	27.7	97.1	19.2	0.45	39.6	2.46	1.49
MGLA-1	0.6	29.1	97.1	22.9	0.54	40.4	2.44	1.45
MGLA-2	0.5	27.2	97.8	25.7	0.46	39.4	2.46	1.49
MGLA-3	0.2	7.5	92.4	51.0	0.07	13.5	2.28	1.97
MGLA-4	1.3	27.4	97.2	22.0	0.40	39.7	2.51	1.51
MGLA-5	1.7	24.7	97.8	27.3	0.15	36.3	2.36	1.51
MGLA-6	0.7	28.0	97.5	22.7	0.33	40.1	2.47	1.48
MGLA-7	1.6	26.4	97.9	21.7	0.38	39.2	2.53	1.54
MGLA-8	2.9	24.1	100.0	24.9	0.28	37.8	2.47	1.54
MGLA-9	0.2	26.8	95.7	20.6	0.34	38.0	2.43	1.50
MGLA-10	0.4	28.4	96.7	20.8	0.25	40.0	2.48	1.49

Tabla 32a. Parámetros hídricos de los ladrillos de Sta. María de la Huerta.

Notación para las Tablas 32a, b, c. H = Contenido en humedad; AI = Absorción libre de agua; CS = Coeficiente de Saturación; D_{24h} = Tasa de desorción de agua (24h); S = Tasa de succión por capilaridad; P_A = Porosidad accesible al agua; D_R = Densidad real; D_A = Densidad aparente.

Muestra	H (%)	AI (%)	CS (%)	D _{24h} (%)	S (g/cm ² xmin)	P _A (%)	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)
SGL-1	0.6	36.4	97.5	51.1	0.66	43.5	2.34	1.32
SGL-2	0.9	35.2	96.8	39.6	0.51	42.6	2.34	1.34
SGL-3	3.1	22.3	100.0	53.3	0.42	29.2	2.22	1.57
SGL-4	0.4	41.3	91.4	42.7	0.92	46.7	2.35	1.25
SGL-5	0.5	29.3	95.8	42.2	0.75	38.4	2.29	1.41
SGL-6	0.7	25.1	96.0	45.8	0.65	33.8	2.24	1.48

Tabla 32b. Parámetros hídricos de los ladrillos de San Gil.

Muestra	H (%)	AI (%)	CS (%)	D _{24h} (%)	S (g/cm ² xmin)	P _A (%)	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)
MGD-4A	--	22.9	99.7	42.7	0.32	33.8	2.22	1.47
MGD-4B	--	24.8	98.4	36.9	0.26	35.2	2.22	1.44
MGD-5	--	29.6	98.1	27.9	0.60	38.8	2.23	1.36
MGD-9	--	25.9	94.8	34.4	0.37	35.4	2.27	1.47
MGD-11	--	9.4	93.5	78.4	0.16	15.3	2.21	1.87
MGD-12	--	21.0	100.0	44.0	0.13	34.4	2.48	1.63
MGD-14	--	30.4	95.3	41.3	0.63	39.0	2.26	1.38
MGD-15	--	6.8	92.3	65.8	0.13	11.8	2.22	1.96
MGD-17	--	24.9	98.3	47.0	0.25	36.4	2.34	1.49
MGD-21	--	25.0	94.8	51.2	0.50	33.6	2.14	1.42
MGD-22	--	24.3	97.4	52.8	0.18	34.9	2.24	1.46
MGD-23	0.7	22.3	95.2	41.0	0.35	31.8	2.21	1.51
MGD-25	1.1	23.4	96.8	44.2	0.38	30.8	1.97	1.37
MAGDA-1	2.2	25.2	99.5	32.1	0.26	37.0	2.36	1.49
MAGDA-2	1.2	28.2	96.5	21.8	0.39	37.7	2.24	1.40
MAGDA-3	3.4	25.5	99.0	28.4	0.10	37.8	2.42	1.51
MAGDA-4	2.9	24.9	99.4	34.2	0.14	36.5	2.34	1.49

Tabla 32c. Parámetros hídricos de los ladrillos de Sta. María de la Magdalena.

Los valores más altos de densidad aparente ($\sim 1.9 \text{ g/cm}^3$) corresponden con los datos de porosidad más baja (en torno al 10%), que han sido obtenidos únicamente en tres piezas correspondientes a las iglesias de Sta. María de la Huerta (MGLA-3) y la Magdalena (MGD-11, 15). En el lado contrario, se sitúan varias piezas pertenecientes a la iglesia de San Gil con porosidad superior al 40% (Tablas 32).

Por su parte, el coeficiente de saturación a las 48 horas nunca es inferior al 90% e incluso un grupo de ladrillos alcanza la completa saturación de sus poros. Los valores más bajos en este parámetro corresponden a las probetas con menor porosidad abierta (Tablas 32). En general, los resultados del coeficiente de saturación junto con la alta porosidad abierta estimada, indican que la mayor parte de las muestras presenta gran conectividad de su sistema poroso. A su vez, la elevada porosidad está estrechamente relacionada con la capacidad natural de absorción de agua de las piezas, como veremos a continuación.

Absorción-Desorción de agua

En los materiales cerámicos es frecuente que la mayor parte del agua sea absorbida en los primeros minutos de contacto sólido-agua, debido a que el agua inicialmente rellena los poros más grandes, causando un rápido incremento en la absorción.

La tasa de absorción es un parámetro indicativo de la porosidad de la pieza y esta influenciada por características propias del proceso de elaboración como son la composición de la materia prima arcillosa, el moldeo de la pasta o su grado de cocción. Respecto a la temperatura de cocción, la capacidad de absorción de agua por parte de los ladrillos disminuye en general, al aumentar la temperatura debido en parte a la formación de una mayor proporción de fase vítrea, que provoca la disminución de la porosidad.

Tan importante es que el agua no se introduzca en el material o si lo hace que sea lentamente, como que la eliminación del agua absorbida se realice de forma rápida. El ensayo de desorción permite determinar la capacidad que tiene un material de perder el agua por evaporación una vez que se han alcanzado las condiciones de saturación. El proceso de secado de los materiales es complejo y en él intervienen distintos factores entre los que destacan las características del sistema poroso y las condiciones ambientales (temperatura, presión, humedad relativa).

El ensayo de absorción sigue un patrón similar en todas las muestras analizadas (Figura 47). Las curvas de absorción muestran la existencia de rectas con distintas pendientes, que se corresponden con la existencia de familias de poros de diferente tamaño. En la primera hora de inmersión de las probetas, la absorción es muy rápida y constante, produciéndose entre el 60-90% del total. En esta etapa se produce el llenado de los grandes poros y los más accesibles al agua. Durante la segunda etapa, la absorción es más lenta y pausada. La duración de esta parte del ensayo puede llegar a varios días y en ella se produce el llenado de los microporos cuyo acceso al agua es más dificultoso, hasta la completa saturación del sistema. Los resultados obtenidos indican una alta porosidad con presencia de macroporos bien comunicados en la mayor parte de las muestras, que confieren al material una elevada capacidad de absorción de agua.

El proceso de secado es muy variable entre los ladrillos de los distintos templos y la tasa de desorción se sitúa en las primeras 24 horas en el rango entre 19-78% de pérdida de agua respecto del total absorbido (Tablas 32). Las gráficas de desorción muestran la evolución en el tiempo del contenido en humedad de los materiales (Figura 47). Pueden diferenciarse al menos dos fases de secado en las piezas. La fase inicial (24-48h), es la etapa de secado más rápido y la evaporación tiene lugar en la película de agua más externa. En la segunda etapa, la velocidad de secado es mucho menor y el proceso es cada vez más lento, produciéndose la evaporación en el interior del material.

Las gráficas de la Figura 47, presentan una comparación de la absorción-desorción media de las piezas de los tres monumentos. Las mayores tasas de absorción las presentan los ladrillos que proceden de la Iglesia de San Gil, con valores que superan de media el 30%. El comportamiento al proceso de absorción-desorción en las piezas de la Madgdalena y Sta. María de la Huerta es muy similar.

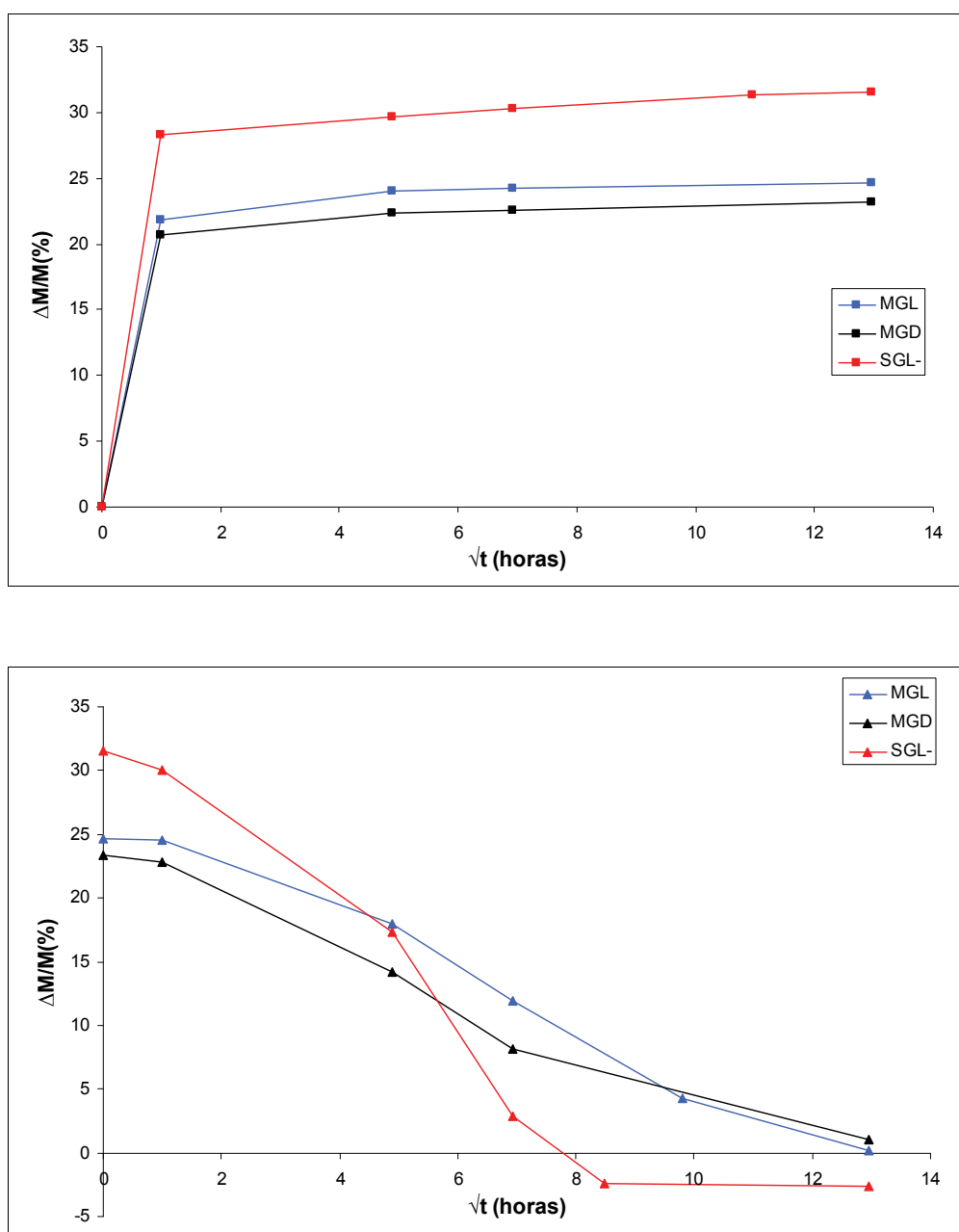


Figura 47. Variación de peso por absorción (arriba) y desorción (abajo) libre de agua de los ladrillos de cada templo, versus el tiempo. MGL: Sta. María de la Huerta; MGD: Sta. María Magdalena; SGL: San Gil.

La absorción total en estos templos se sitúa en el rango entre el 20-25% al finalizar del ensayo. La curva de desorción de los ladrillos de San Gil presenta una pendiente más acusada durante las primeras 24-48 horas. Esta curva alcanza valores negativos mucho antes de finalizar el ensayo, lo que indica una pérdida de material tras su permanencia en agua, o alguna mínima rotura de las probetas durante el ensayo. Las curvas de desorción de agua son similares entre los ladrillos de Sta. María de la Huerta y La Magdalena y respecto a las piezas de San Gil, presentan una pendiente menos acusada y una velocidad de secado mayor. En este sentido, un mayor tiempo de permanencia de la humedad en el sistema poroso es un factor desfavorable frente a los procesos de alteración que sufren estos materiales.

Considerando las variaciones en el comportamiento a la absorción-desorción de agua de los ladrillos, se han establecido agrupaciones de las muestras en los edificios a partir de rangos de absorción y desorción definidos para una mejor comprensión de los datos (Tabla 33).

Así, en Sta. María de la Huerta puede establecerse un grupo (*MGAL-3*) que engloba la mayor parte de las muestras (85% del total) en el rango de absorción entre el 20-30%. Tan sólo dos muestras, MGL-16, 17, se sitúan por debajo del 20% de absorción (*MG-AL2*). Además, dos muestras toman valores extremos de los resultados del ensayo; MGLA-3 lo hace por debajo del 10% (*MG-AL1*) y MGL-7 por encima del 30% (*MG-AL4*), respectivamente.

Edificio	Agrupación	Rango (% <i>Al</i>)	<i>Al_m</i> (%)	<i>D.T</i>	<i>Dm</i> _(24h) (%)	<i>D.T</i>
Sta. María de la Huerta	MG-AL1	<10	7.5	--	51.0	--
	MG-AL2	10-20	17.2	2.9	28.5	8.3
	MG-AL3	20-30	25.8	2.4	27.1	5.8
	MG-AL4	>30	32.8	--	35.1	--
Sta. María Magdalena	MAGD-AL1	<10	8.1	1.8	72.1	8.9
	MAGD-AL2	20-30	24.9	2.2	38.2	9.5
	MAGD-AL3	>30	30.4	--	41.3	--
San Gil	SGL-AL1	20-30	25.5	3.6	47.1	5.7
	SGL-AL2	>30	37.6	3.3	28.7	4.8

Tabla 33. Agrupaciones de las muestras de cada edificio establecidas atendiendo a rangos de absorción y desorción media definidos. *D. T*: Desviación típica.

Si observamos la grafica de absorción de la Figura 48, las cuatro agrupaciones presentan una rápida absorción al finalizar la primera hora de inmersión en agua, con una pendiente mayor para

los dos grupos con una mayor absorción total (*MG-AL3*, *MG-AL4*). Posteriormente, la pauta de absorción es lenta hasta llegar al equilibrio por saturación.

Como refleja la curva de absorción de *MG-AL2* (Figura 48), inicialmente la absorción es más alta en esta segunda etapa que en los otros grupos, para luego estabilizarse de forma asintótica hasta la finalización del ensayo. La identificación de una fase intermedia de absorción en este grupo, denota la existencia de una familia de capilares finos de tamaño intermedio entre los macroporos que son rellenados en la fase inicial, y los poros más inaccesibles que son saturados en la última fase del ensayo.

De otra forma y según la gráfica de la Figura 48 son los ladrillos con mayor absorción de agua (*MG-AL3*, *MG-AL4*) los que presentan una mayor pendiente en la curva de desorción, sobre todo en las primeras 24 horas del ensayo, que se corresponde con la evaporación de la macroporosidad de las piezas. Por el contrario, tanto *MG-AL1* como *MG-AL2* muestran una pauta de desorción similar, de menor pendiente y más continua, llegando en este caso *MG-AL2* a retener agua al finalizar el ensayo.

Si observamos la tasa de desorción media, (Tabla 33), es el grupo de menor absorción total (*MG-AL1*), el que más rápidamente evapora el agua, con un valor superior al 50% a las 24 horas de comienzo del ensayo.

Por otra parte, la Figura 48 revela que las piezas de la Magdalena presentan un comportamiento a la absorción-desorción similar a las de Sta María de la Huerta. Han sido diferenciados 3 grupos de absorción: De nuevo, el rango entre el 20-30% (*MAGD-AL2*), agrupa el mayor número de muestras (82%). La muestra MGD-14, se sitúa ligeramente por encima del 30% (*MAGD-AL3*) y sólo dos piezas, MGD-11, 15, se agrupan en un rango inferior al 10% (*MAGD-AL1*) de absorción total. En este caso, la tasa de desorción de *MAGD-AL1* supera el 70% de evaporación total a las 24 horas de comienzo del ensayo (Tabla 33).

Por último, a partir de los resultados obtenidos en San Gil, han podido establecerse dos grupos de ladrillos. La mitad de las muestras (SGL-3, 5, 6) se sitúan entre el 20-30% (*SGL-AL1*) de absorción mientras que la otra mitad (SGL-1, 2, 4) presentan la mayor absorción de todas los ladrillos ensayados, con un valor medio superior al 37% de absorción total (*SGL-AL2*) (Tabla 33). Las curvas de absorción-desorción de ambos grupos son similares (Figura 48). Las muestras presentan valores anómalos tras finalizar el ensayo de desorción ya que su peso es menor que el de partida, posiblemente por pérdida de material durante el transcurso del ensayo.

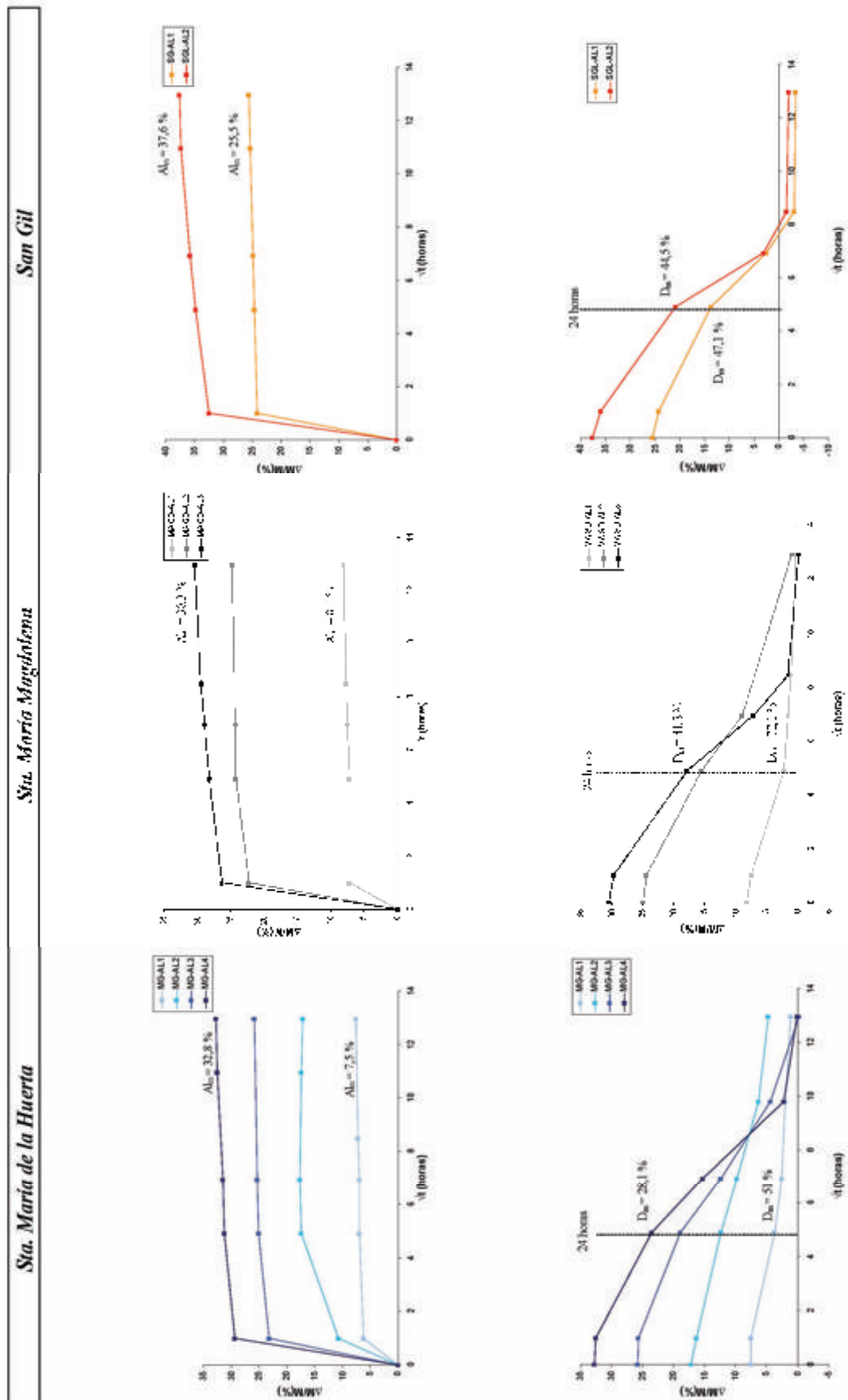


Figura 48. Variación de peso por absorción (arriba) y desorción de agua (abajo) versus el tiempo, para los grupos de muestras establecidos en cada edificio. AL_m : Absorción libre media; D_m : Desorción libre media.

Succión de agua por capilaridad

La succión de agua por capilaridad puede definirse como la cantidad de agua absorbida mediante inmersión parcial de un ladrillo inicialmente seco, en un período corto de tiempo (1 min) (Norma UNE-EN 772-11). En las Tablas 32 se indica el coeficiente de capilaridad (S), (masa de agua absorbida por unidad de superficie y tiempo), de las muestras a partir del ensayo de succión por capilaridad.

Los valores de succión capilar en ladrillos antiguos según referencias bibliográficas, son generalmente elevados y se sitúan entre 0.05-0.35 g/cm²/min (Esbert *et al.*, 1997). Comparando con estos datos, el valor medio obtenido de S es similar para las iglesias de Sta María de la Huerta y Sta. María Magdalena y se encuentra en torno a 0.3 g/cm²/min, situándose dentro de este rango. En cambio las piezas correspondientes a San Gil duplican este valor presentando un coeficiente de 0.65 g/cm²/min.

Las probetas que tienen mayor coeficiente de capilaridad (MGL-7; MGD-14; SGL-4, respectivamente), son las que presentan mayor porosidad abierta, mayor diferencia entre los valores de densidad real y aparente y corresponden a las muestras con mayor tasa de absorción libre de agua, en los respectivos edificios (Tablas 32). Se comprobará, en los datos de distribución de tamaño de la porosidad, que lógicamente está asociada a un alto porcentaje de microporosidad. La relación inversa se cumple en Sta. María de la Huerta y San Gil. Los ladrillos con la menor porosidad, con una distribución de tamaño bimodal y con los valores más bajos de absorción libre de agua (MGLA-3; SGL-3), son los que presentan una succión por capilaridad también más baja (Tablas 32).

Si nos centramos en Sta. María Magdalena, en este edificio existe un pequeño grupo de muestras (MGD-11, 12, 15, MAGDA-3, 4), con una succión también muy baja, en torno a 0.1 g/cm²/min. De entre éstas, MGD-11 y MGD-15, cumplen la relación expuesta y presentan los menores valores de absorción de agua y porosidad abierta. Por el contrario, en las otras piezas estos parámetros se agrupan en valores más altos. Su bajo coeficiente de succión capilar puede tener una influencia directa con el volumen de poros comunicados entre sí y con la distribución del tamaño de los poros. Como es sabido, para un mismo valor de porosidad, la cantidad de agua absorbida por succión capilar será mayor en los ladrillos que presenten un mayor porcentaje de poros finos.

Por otra parte, cabe destacar que según la normativa vigente (UNE-67019/96; pliego RL-88), el límite de succión de agua para ladrillos de fabricación actual, en ningún caso deberá ser superior a 0.45 g/cm²/min. La práctica de sumergir brevemente en agua los ladrillos antes de su colocación es aconsejable en cualquier caso e imprescindible si la succión es superior a 0.15 g/cm²/min (Norma UNE-67019/96), para evitar la deshidratación del mortero que puede ocasionar problemas de penetración de agua a través de las fábricas.

En la Figura 49, se ha representado el histograma de frecuencias con los rangos de S correspondientes al conjunto de las muestras históricas. El rango de valores de S para estos ladrillos antiguos es algo superior al estimado por (Esbert *et al.*, 1997), sobre todo para las piezas de San Gil, que presentan valores superiores a $0.35 \text{ g/cm}^2/\text{min}$.

Por otro lado y atendiendo al límite máximo de succión por capilaridad para ladrillos modernos (UNE-67019/96; pliego RL-88) en torno al 25% del total de las muestras supera el $0.45 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ y no podrían ser utilizadas en obras de fábrica de ladrillo actuales (Figura 49).

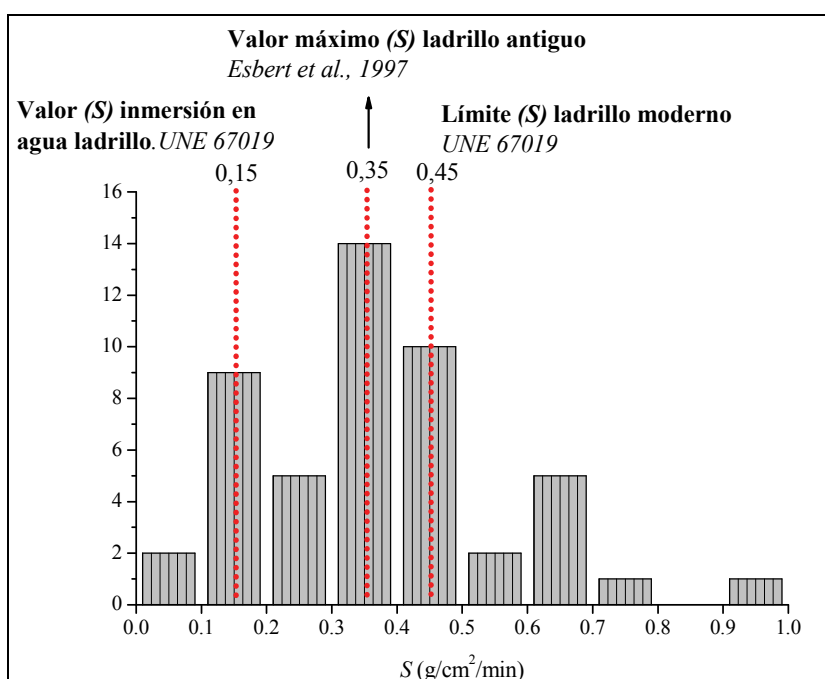


Figura 49. Histograma de frecuencias con los distintos rangos del coeficiente de capilaridad para el conjunto de muestras de ladrillo histórico ensayadas.

De los resultados obtenidos a partir de los ensayos hídricos en el conjunto de las piezas históricas, podemos destacar lo siguiente:

- En las iglesias de Sta. María de la Huerta y la Magdalena, el comportamiento de los ladrillos frente a los ensayos de absorción-desorción, es muy similar. En estos edificios más del 80% de las muestras presentan un rango de absorción de agua situado entre el 20-30% que se corresponden con los altos valores de porosidad obtenidos. Por su parte, la tasa de absorción de agua es superior en los ladrillos correspondientes a San Gil.
- Como indican distintos autores (De la Torre, 1995; Cultrone, 2001; Bauluz *et al.*, 2003) una temperatura de cocción elevada en los ladrillos, está relacionada con una menor porosidad y

absorción de agua y a su vez con una mayor rapidez de evaporación de agua durante el ensayo de desorción.

En esta investigación se ha comprobado que este comportamiento no es generalizado, y se sigue únicamente en determinados ladrillos de las iglesias de Sta María de la Huerta y la Magdalena. Así, las muestras que presentan menor absorción de agua al finalizar el ensayo (grupos *MG-ALI* y *MAGD-ALI*, respectivamente), son piezas a las que anteriormente se había estimado una temperatura de cocción más elevada (1000-1100°C). El ensayo de desorción, presenta una relación directa con la temperatura, en estas piezas. Los ladrillos que menor absorción de agua presentan son los que también más rápidamente la pierden (*MG-ALI* y *MAGD-ALI*). Como puede observarse en la Tabla 33, la tasa de evaporación a las 24 horas se iguala para los demás grupos de desorción.

Para valorar de la relación entre la temperatura de cocción y la configuración del sistema poroso de los ladrillos antiguos, se puede concluir que será necesario analizar la influencia a este respecto de otros parámetros como la distribución del tamaño de poro, la tecnología de fabricación o el estado de conservación de las piezas.

- Por último, los resultados de succión por capilaridad están íntimamente relacionados con los de absorción y a su vez con la porosidad abierta y su distribución de tamaños, destacando que más del 75% de los ladrillos antiguos cumplen la normativa vigente establecida para ladrillos modernos.

Porosimetría de intrusión de Mercurio (PIM)

Esta técnica ha sido empleada de forma complementaria a los ensayos hídricos en el estudio del sistema poroso de los ladrillos, e informa sobre la porosidad accesible y su distribución en función del tamaño de los poros.

Debe tenerse en cuenta que los resultados mediante esta técnica se obtienen sobre una muestra relativamente pequeña (1x1x1 cm), que en ocasiones puede no ser representativa en ladrillos muy heterogéneos. Las diferencias entre los valores de porosidad y densidades obtenidos por los diferentes métodos (ensayos hídricos o PIM) en esta investigación, podrían explicarse en cierto modo por la heterogeneidad de estos materiales. Además, cabe indicar que según (Cultrone, 2001), los valores de estos parámetros suelen ser más altos cuando se estiman por PIM, para materiales de construcción.

Asumiendo estos posibles errores, la PIM se ha revelado como una técnica complementaria para la medida de la porosidad e imprescindible para conocer la distribución de tamaños de poro, permitiendo la caracterización comparativa entre los ladrillos de los distintos templos.

Porosidad

En las Tablas 34 (a, b, c) se resumen los resultados de porosidad, distribución de tamaño de poros (macro- y microporosidad, diámetro medio de poro) y densidades real y aparente, para las muestras de todos los templos.

Los valores de porosidad obtenidos mediante PIM para las piezas de Sta María de la Huerta y la Magdalena son similares, confirmando los resultados de los ensayos hídricos. En ambos edificios los ladrillos se agrupan de forma mayoritaria entre el 35-55% de porosidad (Tablas 34a, c).

Muestra	D_R (g/cm ³)	D_A (g/cm ³)	P_{PIM} (%)	MP (>5μm) (%)	mp (<5μm) (%)	D_p (μm)
MGL-1	2.53	1.47	42.0	4.9	95.1	0.41
MGL-3	2.48	1.42	42.6	4.6	95.4	0.34
MGL-4	2.78	1.44	48.2	4.2	95.8	0.61
MGL-7L	2.66	1.36	48.9	5.5	94.5	1.15
MGL-8L	2.53	1.35	46.7	7.2	92.8	0.80
MGL-9	2.20	1.60	27.3	8.5	91.5	0.05
MGL-14	2.57	1.48	42.3	7.5	92.5	0.60
MGL-15	2.60	1.58	39.2	7.0	93.0	0.98
MGL-16	2.51	1.62	35.4	7.2	92.8	0.01
MGL-17	2.63	1.87	29.0	7.0	93.0	0.18
MGL-18	2.30	1.49	35.3	6.7	93.3	0.87
MGL-19L	2.37	1.41	40.5	5.5	94.5	0.82
MGL-20	2.41	1.93	19.9	11.1	88.9	0.01
MGL-21	2.54	1.41	44.6	6.2	93.8	1.01
MGL-22	2.62	1.50	42.8	7.7	92.3	0.58
MGL-35	2.44	1.59	34.9	7.0	93.0	0.81
MGL-36	3.34	1.95	41.6	4.0	96.0	0.24
MGL-37	1.98	1.24	37.4	7.3	92.7	0.73
MGLA-1	3.15	1.67	47.1	6.2	93.8	1.02
MGLA-2	2.31	1.35	41.5	7.2	92.8	0.70
MGLA-3	2.72	2.16	20.6	48.0	52.0	3.84
MGLA-4	2.89	1.65	42.9	7.0	93.0	1.10
MGLA-5	2.69	1.50	44.5	7.6	92.4	0.38
MGLA-6	2.74	1.57	42.7	4.2	95.6	0.29
MGLA-7	2.90	1.51	47.9	4.8	95.2	0.57
MGLA-8	2.60	1.44	44.5	6.5	93.5	0.58
MGLA-9	2.73	1.43	47.5	5.1	94.9	0.82
MGLA-10	3.18	1.61	49.3	4.9	95.1	0.46

Tabla 34a. Resultados del análisis de porosimetría de mercurio de los ladrillos de Sta. María de la Huerta.

Notación para las tablas 34a, b, c. D_R = densidad real; D_A = densidad aparente; P_{PIM} = porosidad total; MP = % de macroporosidad (>5μm); mp = % de microporosidad (<5μm); D_p = diámetro medio de los poros.

Muestra	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)	P _{PIM} (%)	MP (>5μm) (%)	mp (<5μm) (%)	D _P (μm)
SGL-2	2.75	1.30	52.9	5.3	94.7	1.03
SGL-3	2.03	1.35	33.6	13.1	86.8	0.61
SGL-4	2.73	1.22	55.3	6.3	93.8	1.73
SGL-5	1.44	0.96	33.3	11.9	88.1	1.84
SGL-6	2.87	1.48	48.5	4.9	95.1	1.46
SGL-7	2.20	1.48	32.4	66.4	33.5	11.54

Tabla 34b. Resultados del análisis de porosimetría de mercurio de los ladrillos de San Gil.

Muestra	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)	P _{PIM} (%)	MP (>5μm) (%)	mp (<5μm) (%)	D _P (μm)
MGD-4A	2.51	1.48	40.9	14.3	85.6	1.53
MGD-4B	2.77	1.46	47.4	14.7	85.3	1.81
MGD-5	2.78	1.33	52.2	6.5	93.4	2.19
MGD-9	2.44	1.39	43.0	10.6	89.4	1.70
MGD-11	2.56	1.77	30.9	72.1	27.9	12.23
MGD-14	2.35	1.31	44.1	28.4	71.6	2.99
MGD-15	2.81	2.11	25.0	84.2	15.7	19.69
MGD-17	2.57	1.59	38.0	9.5	90.6	1.16
MGD-20	3.39	1.50	55.6	19.8	80.1	2.52
MGD-21	2.84	1.37	51.9	12.6	87.4	1.81
MGD-22	2.62	1.46	44.3	9.7	90.4	1.38
MGD-23	2.52	1.54	39.0	29.9	70.2	2.47
MGD-25	2.44	1.52	38.0	5.8	94.2	1.36
MAGDA-1	2.47	1.50	39.1	5.0	94.9	0.97
MAGDA-2	3.33	1.52	54.5	14.6	85.3	1.67
MAGDA-3	2.30	1.81	21.3	9.6	90.2	0.54
MAGDA-4	2.37	1.32	44.2	4.5	95.5	0.52

Tabla 34c. Resultados del análisis de porosimetría de mercurio de los ladrillos de Sta. María Magdalena.

Del conjunto de estas muestras, en torno al 15% presentan una porosidad inferior al 30% y únicamente dos ladrillos pertenecientes a Sta María de la Huerta (MGL-20, MGLA-3), se sitúan en torno al 20%. Respecto a MGL-20, que presenta el menor dato de porosidad mediante esta técnica (19.9%), cabe indicar que en esta muestra no pudieron ser realizados los respectivos ensayos hídricos por falta de material.

Por último, en San Gil pueden establecerse dos grupos atendiendo a sus valores de porosidad (Tabla 34c); uno en torno al 30% y el otro con valores superiores al 48%. Es de este edificio de donde procede la pieza SGL-4, con mayor porosidad analizada, en torno al 55%.

Distribución de tamaño de poro

Como se observa en las Tablas 34, los resultados obtenidos mediante esta técnica en cuanto a la distribución de tamaño de poro (fracciones de macro y microporosidad y diámetro medio de poro) presentan una gran similitud entre los distintos edificios.

Así, puede establecerse un grupo que engloba a la gran mayoría de los ladrillos analizados y que se caracteriza por un gran porcentaje de microporosidad ($<5\mu\text{m}$) (*Grupo A*). Esta fracción de poros supera siempre el valor de 87% en las iglesias de Sta. María de la Huerta y San Gil, pudiendo ser ligeramente inferior en algunas muestras de Sta. María Magdalena (~70%) (Tablas 34).

Por su parte, el rango de variación del diámetro medio de poro es por lo general pequeño (Tablas 34); en Sta María de la Huerta predominan los poros con un tamaño medio entre 0.2-1 μm , presentando sólo determinadas muestras un diámetro inferior a 0.1 μm . El tamaño medio de poro es ligeramente superior en Sta. María Magdalena y San Gil (0.5-2.5 μm).

Las variaciones más significativas respecto a la distribución de tamaño de poro se encuentran en un grupo mucho más restringido de muestras (*Grupo B*) correspondientes a los tres edificios (MGLA-3, MGD-11, MGD-15, SGL-7). La diferencia más notable respecto al grupo mayoritario, es que en estos ladrillos la fracción de macroporosidad representa entre el 48-84% del total, dominando sobre la de microporos. Presentan valores de diámetro medio de poros superiores al menos a 3 μm y que pueden alcanzar como ocurre en Sta María Magdalena y San Gil, un valor superior a 10 μm (Tablas 34). Además, estos ladrillos tienen valores de porosidad comparativamente inferiores a los presentados por el grupo mayoritario ($<32\%$).

En las Figuras 50-51 se representan los diagramas porométricos de ladrillos representativos de los dos grupos de muestras, en cada edificio. También se han realizado los correspondientes histogramas de frecuencia que confirman estas agrupaciones.

Las curvas porométricas del grupo mayoritario (*Grupo A*), se caracterizan por presentar una población principal de microporos ($\sim 1\mu\text{m}$) y una segunda moda con un pequeño porcentaje de poros situado en el intervalo entre 100-200 μm , rango que corresponde a la fracción de macroporosidad (Figura 50).

Por su parte, en los diagramas porométricos del *Grupo B* se identifican varias poblaciones de tamaño de poro. Como se observa en la (Figura 51), dominan los macroporos entre 10-100 μm , aunque el porcentaje de microporos $<0.1\mu\text{m}$ puede ser elevado en las muestras.

Los resultados obtenidos mediante PIM confirman que la mayor parte de los ladrillos presentan una porosidad entre 35-55% y una distribución de tamaño de poro en la que domina la fracción de microporosidad ($<5\mu\text{m}$). Las variaciones observadas entre las piezas del mismo edificio y/o entre los distintos templos investigados, están relacionadas con factores relativos a la tecnología de fabricación y al estado de conservación de las muestras cerámicas.

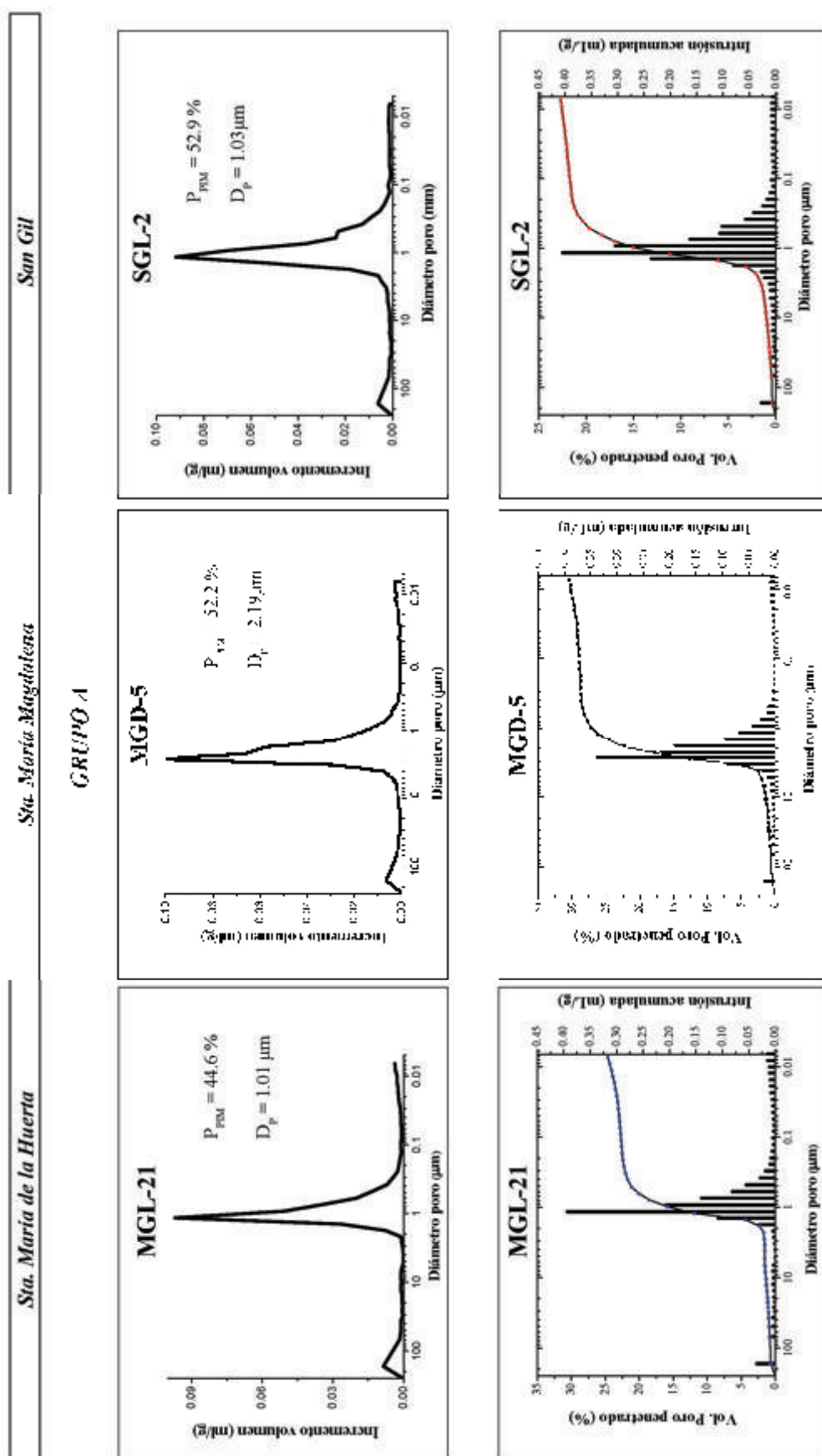


Figura 50. Curvas porométricas representativas e histogramas de distribución del diámetro de acceso a los poros. Muestras de ladrillo correspondientes al Grupo A.

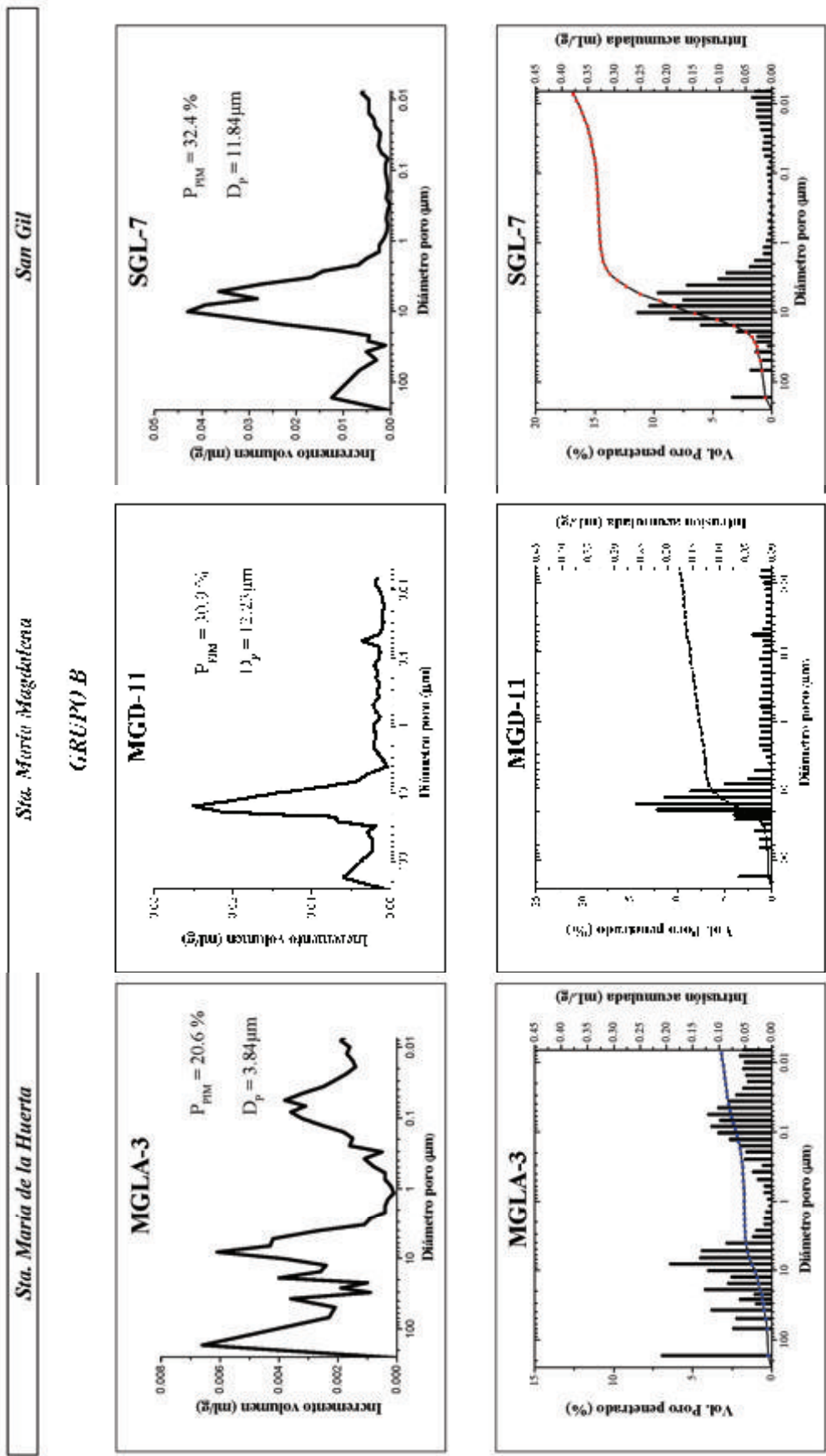


Figura 51. Curvas porométricas representativas e histogramas de distribución del diámetro de acceso a los poros. Muestras de ladrillo correspondientes al Grupo B.

Respecto a la tecnología de fabricación, las variaciones en la configuración del sistema poroso de los ladrillos pueden corresponder a ligeras diferencias en la granulometría de las materias primas, en las técnicas de moldeo utilizadas o en la abundancia relativa y distribución de determinadas inclusiones (carbonatos, materia orgánica) capaces de hacer variar las propiedades hídricas de los materiales durante el proceso de cocción. En este sentido, es destacable la abundancia de pellas arcillosas en estas muestras como ha sido corroborado bajo MO, que modifican la textura de las pastas y generan grietas y fisuras por contracción durante la cocción. El pequeño porcentaje de macroporos (100-200 μm) presente en estas muestras podría ser debido a una de estas causas.

Asimismo, resulta evidente que tanto la porosidad como la distribución de tamaño de poro, al igual que ocurría con otras propiedades hídricas (absorción-desorción, succión), se modifican después de la cocción por procesos de alteración en los ladrillos desde su puesta en obra. Los resultados de PIM coinciden en gran parte, con los valores obtenidos y los grupos de absorción libre descritos a partir de los ensayos hídricos. Como indica (De la Torre, 1995), en la configuración del sistema poroso influyen directamente los procesos desarrollados después de la cocción de las piezas. De entre ellos, los observados en estos ladrillos a partir del estudio petrográfico han sido la precipitación de yeso y de calcita rellenando los poros, que pueden provocar la creación de fisuras y/o amplificar las existentes.

Por otro lado, sólo un pequeño grupo compuesto por cuatro muestras (MGLA-3, MGD-11, MGD-15, SGL-7), presenta diferencias significativas respecto a este conjunto mayoritario, en los resultados de PIM.

Este grupo se caracteriza por un valor de porosidad relativamente inferior (20-30%) y una distribución de tamaños de poro en la que predomina la fracción de macroporosidad ($>5 \mu\text{m}$). Exceptuando la muestra SGL-7, (en la que no pudieron ser realizados los respectivos ensayos hídricos), estos resultados corroboran los obtenidos a partir de los ensayos hídricos y confirman la relación entre el sistema poroso y la temperatura de cocción, en este pequeño grupo de piezas.

Así, la elevada temperatura de cocción alcanzada por estos ladrillos (1000-1100°C), ha causado una mayor vitrificación de las pastas provocando la reducción de su porosidad, con una disminución notable de su microporosidad a favor de un aumento relativo de su macroporosidad (Warren, 1999).

2.4.3.2 Propiedades mecánicas

Los ladrillos se emplean normalmente para trabajar a compresión como material estructural y, como consecuencia, este es el ensayo que ha sido realizado en esta investigación.

La resistencia a compresión puede definirse como la máxima carga unitaria que soporta una probeta cuando se le somete a una velocidad de carga. Viene determinada por diversos factores entre los que destacan las características de la materia prima, los métodos de fabricación o el grado de cocción (Dondi *et al.*, 1999). Depende a su vez de otros factores intrínsecos tales como la composición mineralógica y la textura y factores extrínsecos como el tamaño y la forma de las probetas ensayadas (Cultrone, 2001). Al igual que ocurre en los materiales pétreos, en los materiales cerámicos se cumple generalmente que cuanto mayor es el tamaño de grano, mayor es la resistencia mecánica y, por el contrario, ésta disminuye con el aumento de porosidad y de la capacidad de absorción de agua (Esbert *et al.*, 1997).

Se ha realizado el ensayo de resistencia a compresión en un total de 41 muestras procedentes de los tres edificios investigados. Se ha calculado la resistencia de cada probeta (σ_c) dividiendo la carga máxima (G) por la superficie sometida a carga (A), expresando los resultados con una aproximación de 0.1MPa, mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_c = G / A$$

Como puede observarse en la Tabla 35, los resultados obtenidos para el conjunto de los ladrillos presentan una gran dispersión. En dicha tabla se recogen parámetros como el valor medio obtenido en cada uno de los edificios así como la resistencia a compresión normalizada, que resulta de multiplicar los resultados de cada uno de las muestras por el factor de forma (δ) de la probeta, regulado en la norma UNE-EN 772-1.

ALTO (mm)	ANCHO (mm)				
	50	100	150	200	>250
40	0.80	0.70	-	-	-
50	0.85	0.75	0.70	-	-
65	0.95	0.85	0.75	0.70	0.65
100	1.15	1.00	0.90	0.80	0.75
150	1.30	1.20	1.10	1.00	0.95
200	1.45	1.35	1.25	1.15	1.10
≥250	1.55	1.45	1.35	1.25	1.15

Edificio	R. C MPa	D.T	R. C Norm MPa	D.T
Sta. María de la Huerta	19.0	13.0	14.4	9.5
Sta. María Magdalena	15.2	7.5	10.6	5.2
San Gil	8.5	3.3	7.2	2.8

Tabla 35. Factor de forma (δ) que depende de la anchura y altura de la probeta (izqda). Norma UNE-EN 772-1. Resultados de resistencia mecánica a compresión (R.C) y de resistencia a compresión normalizada (R.C Norm) en los ladrillos de cada edificio (dcha). Valores medios y desviación estándar (D.T).

A partir de estos datos, se observa que el valor medio de las resistencias de Sta María de la Huerta y la Magdalena son similares situándose en valores entre 15 y 19MPa. El valor más bajo es

para San Gil, en torno a 8MPa, pero los resultados en este edificio deben ser tomados con precaución, ya que únicamente ha podido realizarse el ensayo a compresión en tres piezas distintas.

En la Figura 52, se ha representado el valor medio de resistencia mecánica junto con la desviación estándar y los valores máximo y mínimo de los ladrillos ensayados en cada uno de los edificios. Destaca el valor máximo en Sta. María de la Huerta en la que una de sus piezas (MGLA-3) se sitúa en torno a 70 MPa de resistencia a compresión, aunque es un dato aislado.

En la Figura 53, se ha representado el histograma de frecuencias para el conjunto de las muestras ensayadas. Es destacable, que una proporción superior al 85% de las muestras posee un valor de resistencia mecánica a compresión comprendido entre 5-25 MPa.

Como puede observarse, sólo dos muestras se sitúan en los valores extremos de resistencia, SGL-5 (<5 MPa) y MGLA-3 (~70 MPa). Respecto a ésta última, es la única muestra en la que se ha observado que la elevada sinterización debido a su alto grado de cocción provoca la reducción de la porosidad y favorece la consecución de resistencias más elevadas (Cultrone *et al.*, 2004).

Los factores con mayor influencia el comportamiento mecánico de los ladrillos son semejantes a los que, como hemos visto en el apartado anterior, han condicionado en gran medida las propiedades hídricas de estos materiales.

Por una parte, si analizamos en detalle la tecnología de fabricación parece evidente que la presencia de heterogeneidades en las probetas, heredadas de un incorrecto amasado o moldeo de la pasta, están relacionadas con una menor resistencia mecánica. En líneas generales, las muestras con la mayor temperatura de cocción (1000-1100°C) y baja porosidad, son a su vez las que mayor resistencia mecánica obtienen.

Por otra parte, también es determinante en la valoración de esta propiedad, el estado de conservación de las muestras, ya que como es lógico, las más alteradas son las que menor resistencia a compresión poseen.

Existen diversas normativas que establecen el valor de resistencia a compresión para los ladrillos actuales. Según el pliego general de condiciones para la recepción de ladrillos cerámicos en las obras de construcción (Pliego RL-88), los valores de resistencia a compresión de los ladrillos actuales, macizos y perforados no deben ser inferiores a 100 Kp/cm² (9.8MPa) y por otro lado la norma española NBE-FL-90, establece valores comprendidos entre 50 y 300 Kp/cm², para los tres tipos de ladrillos.

Actualmente, con la entrada en vigor del “Código técnico de la edificación” es aplicable el Documento básico de Seguridad estructural de las Fábricas (SE-F). Según este documento, la resistencia normalizada a compresión mínima de las piezas, será de 5MPa. No obstante, pueden aceptarse piezas con una resistencia normalizada a compresión inferior, hasta 4MPa en fábricas

sustentantes y hasta 3MPa en fábricas sustentadas, siempre que, o se limite la tensión de trabajo a compresión en estado límite último al 75% de la resistencia de cálculo de la fábrica o bien se realicen estudios específicos sobre la resistencia a compresión de la misma. En la Tabla 36 se especifica la resistencia característica a la compresión para fábricas de ladrillo-mortero usuales.

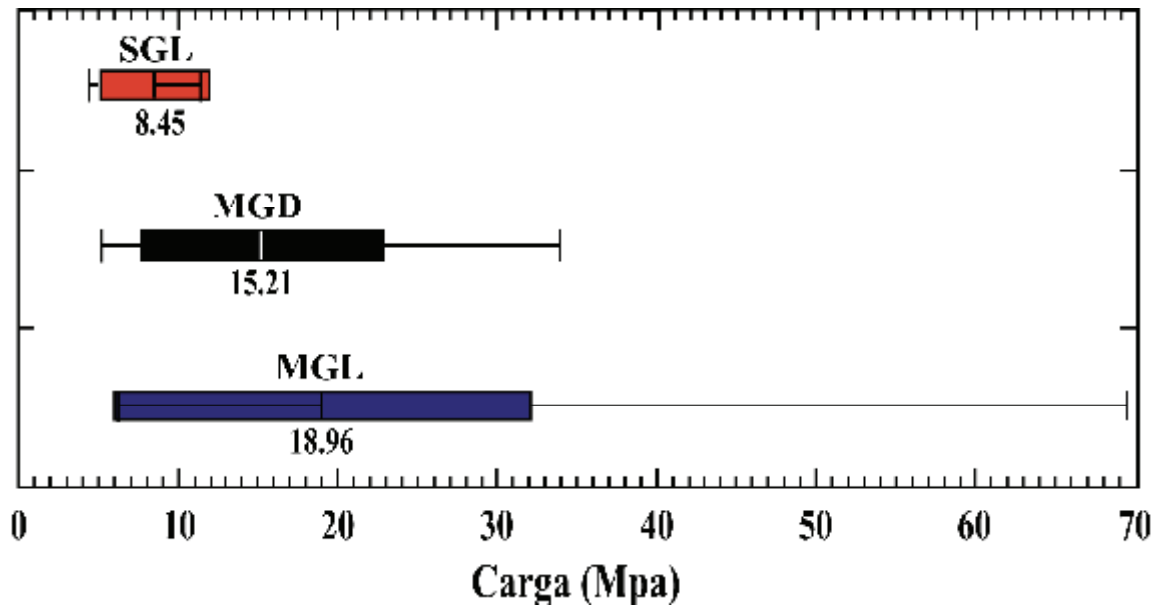


Figura 52. Resistencia mecánica a compresión de los ladrillos ensayados de cada uno de los edificios. Valor medio, desviación estándar y valores máximo y mínimo.

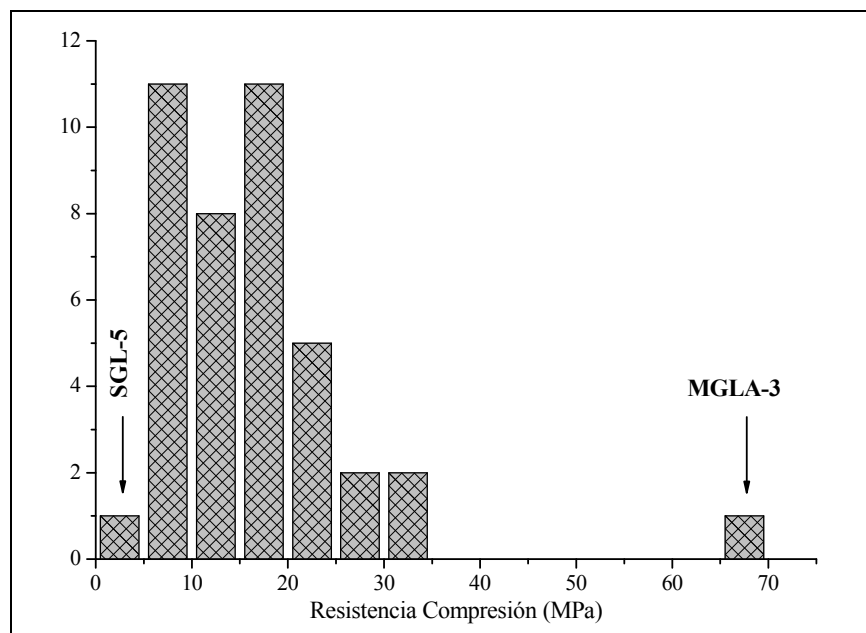


Figura 53. Histograma de frecuencias del conjunto de muestras históricas ensayadas.

Resistencia normalizada de las piezas (MPa)	5		10		15		20		25
Resistencia del mortero (MPa)	2.5	3.5	5	7.5	7.5	10	10	15	15
Ladrillo macizo con junta delgada	-	-	3	3	3	3	3	3	3
Ladrillo macizo	2	2	4	4	6	6	8	8	10
Ladrillo perforado	2	2	4	4	5	6	7	8	9
Bloques aligerados	2	2	3	4	5	5	6	7	8
Bloques huecos	1	1	2	3	4	4	5	6	6

Tabla 36. Resistencia característica a la compresión de fábricas usuales (MPa). Tomado del Documento básico de Seguridad estructural de las Fábricas (SE-F).

De acuerdo a esta normativa, todos los ladrillos históricos ensayados serían válidos para su uso en fábricas actuales. Además, la mayor parte de las piezas entrarían dentro de los valores de resistencia a compresión para ladrillos utilizados en edificios históricos según (Esbert *et al.*, 1997), que oscila entre 15-300 Kp/cm².

2.4.3.3 Ensayos de durabilidad

Las causas de deterioro de los ladrillos se deben tanto a propiedades intrínsecas a la materia prima y al proceso de fabricación del material como a factores ambientales (humedad, heladicidad, cristalización de sales) o incluso antrópicos, como la contaminación atmosférica.

Respecto a los defectos derivados de la fabricación de los ladrillos, podemos distinguir entre modificaciones producidas durante la preparación y moldeo, como deformaciones en la extrusión o laminaciones cuando se usan arcillas demasiado plásticas. Otros pueden originarse durante el proceso de secado ya que, cuando se efectúa con demasiada rapidez, causa la formación de grietas y fisuras o deformaciones. Una incorrecta cocción del material cerámico puede llevar a reducir la resistencia mecánica que habría alcanzado en óptimas condiciones. Otros fenómenos que pueden originarse una vez que los ladrillos han sido cocidos son la rotura por caliche, si están presentes granos de carbonatos en proporciones importantes o la expansión por humedad, que es el aumento en dimensiones de los ladrillos debido a la captación de la humedad ambiental (Cerdeño *et al.*, 2000).

Los materiales cerámicos antiguos al igual que los materiales pétreos, sufren principalmente el deterioro causado por la acción de los factores medioambientales durante largos periodos de tiempo. Así, la presencia de agua genera alteración por humedades de capilaridad procedente del terreno y su congelación en el interior del sistema poroso de los ladrillos provoca la desintegración o el desconchado de la superficie del material en las fábricas. Además, la acción de la contaminación atmosférica puede ser tan devastadora, que logra descomponer en pocos años

aquello que ha resistido durante siglos el ataque de los factores naturales. Por último, es destacable el deterioro debido a la cristalización de sales solubles. Éstas, pueden proceder de diversas fuentes externas (humedad del terreno, contaminación) e internas (materias primas empleadas en las fábricas, agua de amasado, combustibles empleados).

Para determinar la durabilidad de los ladrillos una vez puestos en obra, existe una serie de ensayos de envejecimiento acelerado que permiten predecir el comportamiento que tendrán estos materiales a lo largo del tiempo relativamente sin sufrir daños. Los fenómenos de cristalización de sales, junto con la acción del hielo y los ciclos de humedad-sequedad, son las causas principales que originan la desintegración de los materiales cerámicos.

El ensayo de envejecimiento acelerado por cristalización de sales solubles ha sido desestimado por ser la presencia de yeso una característica intrínseca de la fábrica histórica, cuyo origen se encuentra principalmente en el mortero aunque también en el sustrato y en la propia materia prima utilizada en la elaboración de los ladrillos. Por ello, para determinar la durabilidad de los ladrillos analizados se han efectuado ensayos que reproducen los dos últimos fenómenos de alteración.

Cabe recordar que, en esta investigación, se parte de muestras que a nivel macroscópico presentan una textura generalmente heterogénea; presencia de macroporos, fisuración, agrietamiento o cristalización de yeso. Por tanto, los defectos estructurales previos han condicionado de forma notable la acción de los ciclos de choque térmico y hielo-deshielo. La alteración previa de las probetas se ve reflejada sobre todo en las muestras de San Gil que además han sido ensayadas en menor proporción (4 probetas ensayo de choque térmico, 5 probetas ensayo heladicidad), por lo que los resultados deberán ser interpretados con mayor cautela.

Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de choque térmico

Tal y como se indicó en la parte experimental, se realizaron 10 ciclos que alternan el calentamiento de las piezas a 200°C y la posterior inmersión en agua a 25°C. Se comprobaron durante y después del ensayo los defectos encontrados. Además, se establecieron en todas las probetas las variaciones de peso por diferencia de pesada antes y después de someter a las probetas al ensayo. Estas variaciones se determinaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$[(P_f - P_0) / P_0] \times 100$$

siendo P_f el peso de la probeta después de retirada de la cámara de exposición y P_0 el peso inicial, de manera que valores positivos en la variación de peso indican una ganancia de peso por parte de las muestras y valores negativos una pérdida del mismo.

El conjunto de las probetas ensayadas (un total de 65), ha superado el ensayo al choque térmico y por tanto, los 10 ciclos de envejecimiento acelerado se han revelado insuficientes para alterar de forma significativa los ladrillos. No se han producido cambios sustanciales en el aspecto externo de

las muestras tras el ensayo como revela la Figura 54, y principalmente es evaluable la pérdida de peso después de los 10 ciclos.

Se determinaron dichas variaciones de peso expresadas en tanto por ciento en peso en las probetas. Como era de esperar, los resultados obtenidos presentan dispersiones elevadas, pero pueden ser tomados en consideración para realizar una valoración comparativa de los ladrillos.

Así, las pérdidas de peso producidas suponen un valor medio de $5 \pm 2\%$ para el conjunto de los ladrillos históricos. En Sta. María de la Huerta se produce la menor pérdida de peso de los tres edificios. Únicamente el 15% de sus probetas ensayadas supera el 5% de pérdida de peso y tan sólo 1 muestra (MGL-18) lo hace por encima del 10%. Por su parte, las muestras de los otros dos templos presentan una pérdida de masa algo superior, en torno al 6% de media.

La inspección visual de las caras superficiales de las probetas ha permitido observar ligeras modificaciones experimentadas a lo largo del ensayo. En la Tabla 37, se recogen los defectos identificados en las piezas de cada edificio. Las variaciones más importantes se han referido a pérdidas superficiales de material (*PM*) más o menos significativas de unas muestras a otras y modificaciones respecto a la cohesión de las partículas (*P*, *S*) y pérdida del color (*D*), aunque la mayor parte de las probetas han permanecido prácticamente intactas tras el ensayo (Figura 54).

Atendiendo a los distintos edificios, las probetas de Sta. María Magdalena son las que han sufrido la menor alteración y no presentan defectos estructurales apreciables. Tanto en Sta. María de la Huerta como en San Gil se han observado en algunas muestras exfoliaciones (*E*) y fisuraciones (*G*) que en ocasiones acaban provocando pequeñas rupturas aunque de forma general, no ha habido rotura de fragmentos grandes sino más bien una disgregación progresiva. Además, en Sta. María de la Huerta se han producido a lo largo del ensayo procesos de disolución-recristalización de yeso (Figura 55). Este proceso está directamente relacionado con la accesibilidad del sulfato cálcico en las piezas ensayadas a partir del mortero de unión de composición yesífera.

Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de hielo-deshielo

En los distintos métodos de ensayo que se utilizan de forma común (UNE, UNE-EN, ASTM) para la determinación de la resistencia a los ciclos de hielo-deshielo, hay que destacar por una parte el aspecto del daño superficial que puede observarse y, por otra parte, la evaluación del daño interno que se produce en el material. La normativa UNE 67028/97 utilizada en este estudio indica que para una valoración más eficaz, en cada una de las probetas se marquen si procede, los defectos estructurales visibles presentes antes de efectuar el ensayo. Además, se especifica que si durante el ensayo se producen defectos como exfoliaciones, desconchados o saltados de dimensión media superior a 15 mm en cualquier parte de la pieza, ésta debe calificarse como heladiza.

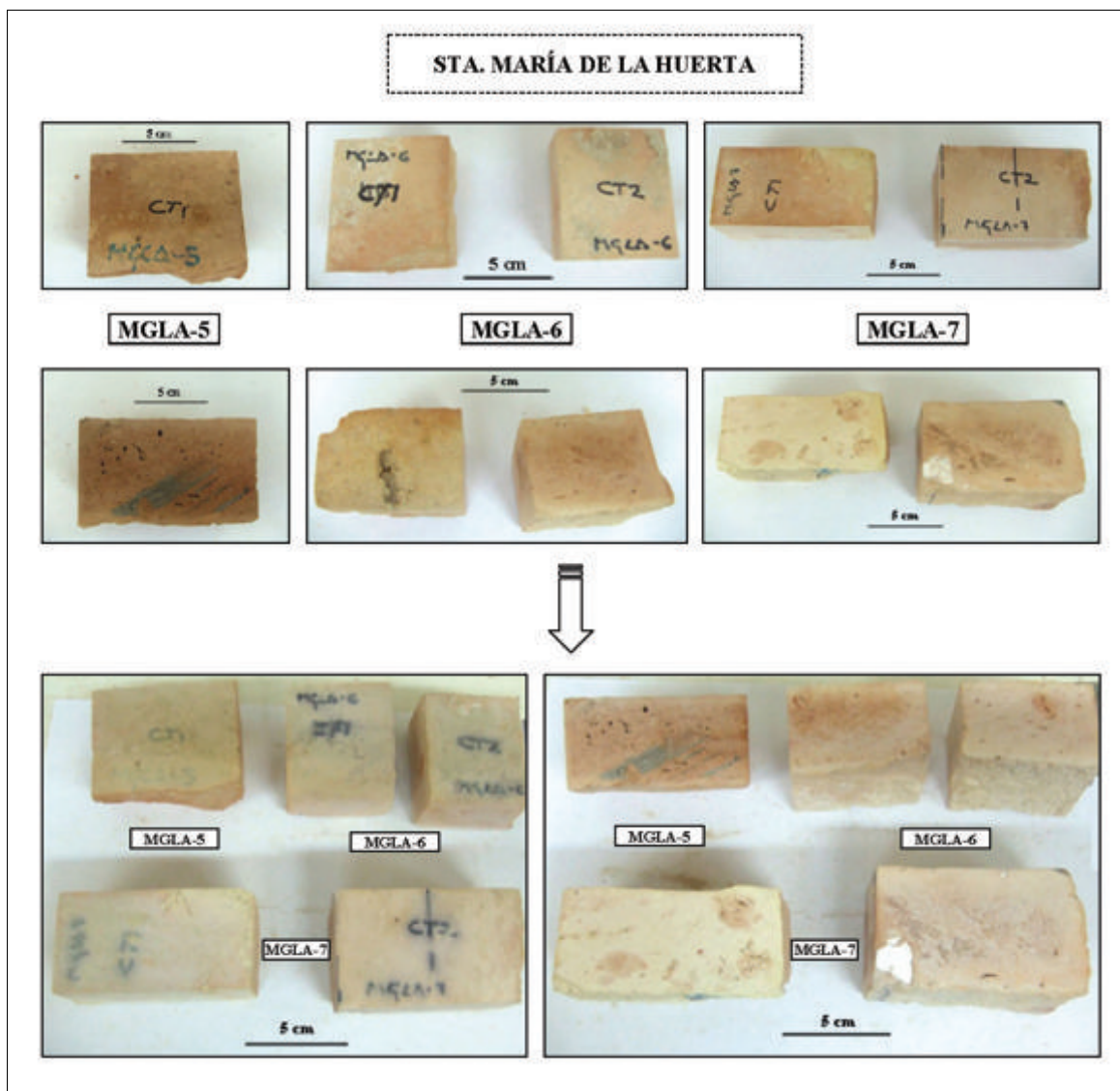


Figura 54. Aspecto externo de varias muestras procedentes de Sta. María de la Huerta antes y después de la realización del ensayo mediante ciclos de choque térmico. Como se observa en la figura, no se aprecian cambios sustanciales tras el ensayo.



Figura 55. Precipitación de yeso secundario en la porosidad de la muestra MGL-37, observada tras finalizar el ensayo mediante ciclos de choque térmico.

Edificio	Defecto observado					
	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>E</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>PM</i>
<i>Sta. María de la Huerta</i>	+	+	+	+	++	+
<i>Sta. María Magdalena</i>	+	-	-	-	++	++
<i>San Gil</i>	+	+	+	+	++	++

Tabla 37. Tipología de defectos observados en las piezas de cada edificio durante el ensayo de ciclos de choque térmico; picado superficial (*P*) saltado (*S*), exfoliaciones (*E*), fisuras y grietas (*G*), decoloración (*D*) y pérdida de material (*PM*). Grado de deterioro: (+) inicial; (++) medio; (+++) intenso.

Así, fueron realizados los 25 ciclos de hielo-deshielo en un total de 73 muestras procedentes de los tres templos. En la Tabla 38 se resumen la tipología de defectos así como su ciclo de aparición en las probetas que no han superado el ensayo, casi una tercera parte (29%) del total.

Los ciclos de hielo-deshielo han provocado una gran alteración en las piezas de Sta. María de la Huerta. En torno a un 33% de las muestras no han superado el ensayo. El deterioro comienza en el ciclo 11 en el cual un 15% de las probetas resultan heladizas y se acentúa en torno al ciclo 15-16.

Edificio	Probetas heladizas (%)	Defectos encontrados	Ciclo de aparición
Sta. María de la Huerta	15	<i>F, G, S, D, PM</i>	11
	16	<i>F, G, S, D, PM</i>	15-16
	2	<i>E, G, D, PM</i>	20-25
Sta. María Magdalena	16	<i>F, G, D, PM</i>	22
San Gil	60	<i>F, A, D, PM</i>	22

Tabla 38. Defectos observados en las muestras históricas heladizas tras su inspección visual; exfoliaciones (*E*), fisuras y grietas (*G*), fracturación (*F*), redondeamiento de aristas (*A*), saltado (*S*), Decoloración (*D*) y pérdida de material (*PM*) durante el ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo.

La inspección visual ha permitido caracterizar los defectos desarrollados en las piezas distinguiéndose principalmente pérdidas de material (*PM*), fisuras y grietas (*G*) y la total fracturación (*F*) de algunas probetas (Figura 56). Por otro lado, la heterogeneidad de estos ladrillos queda patente en los resultados del ensayo de heladicidad. Las probetas de la muestra MGL-36 resultan heladizas en ciclos distintos (ciclo 11 para MGL-36a, ciclo 15-16 para MGL-36b). Pero más destacados son los resultados para MGL-18, 19, 35, MGLA-2, 9, donde una de las dos probetas ensayadas de cada muestra es heladiza y la otra supera el ensayo.

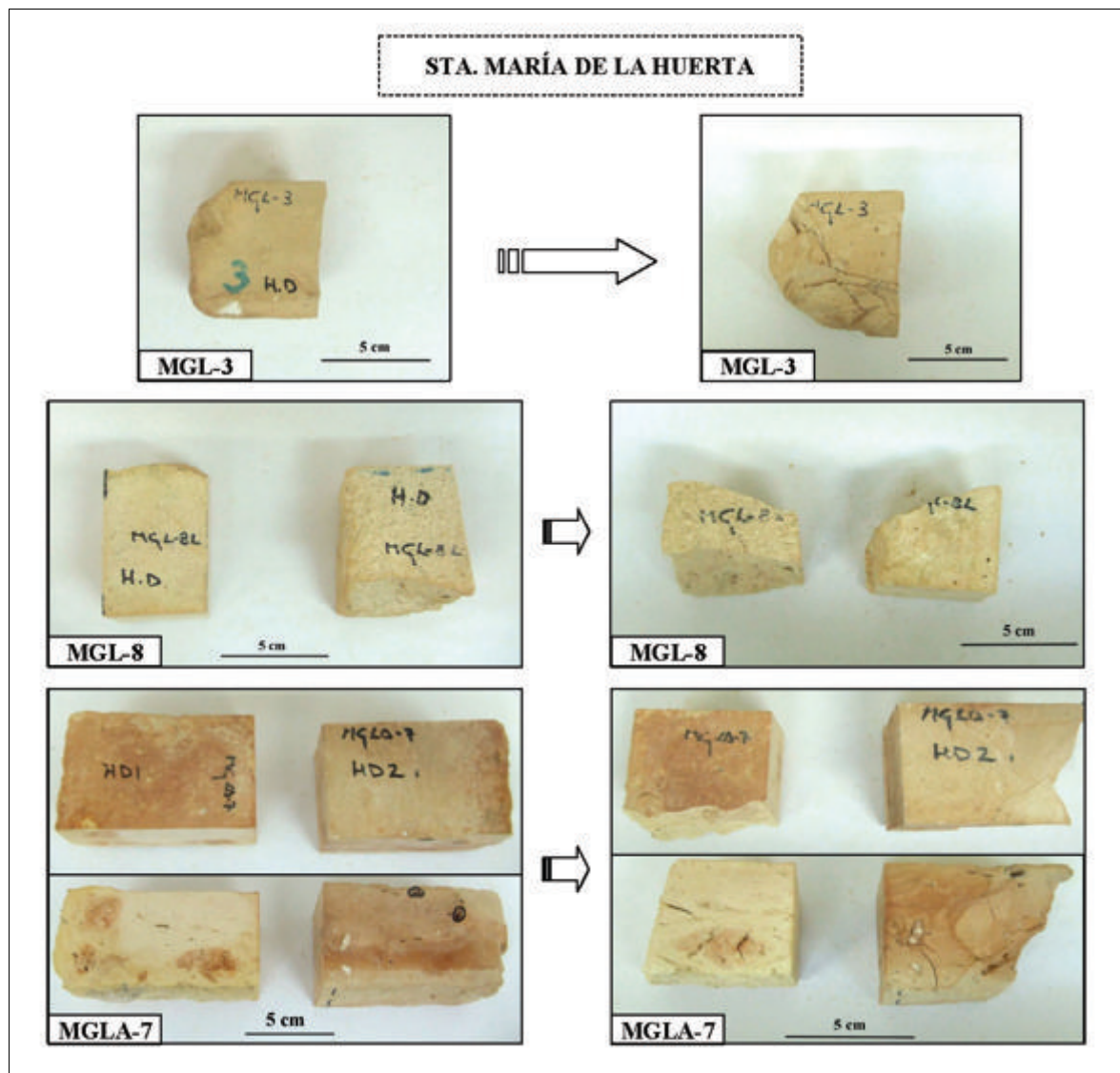


Figura 56. Fracturación observada en varias muestras heladizas de Sta. María de la Huerta tras el ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo.

El comportamiento de los ladrillos de Sta. María Magdalena mejora, lo que denota una calidad superior. Las probetas heladizas en este templo se sitúan en torno al 16% del total, la mitad que en

Sta. María de la Huerta y no han experimentado ningún tipo de alteración hasta los 22 ciclos de ensayo. Además, las muestras ensayadas tienen un comportamiento más homogéneo que las del citado templo y no se producen variaciones entre distintas probetas para un mismo ladrillo. Se ha observado fisuración, pérdida de material y rotura por fracturación en dos muestras (MGD-5, 17) (Figura 57).

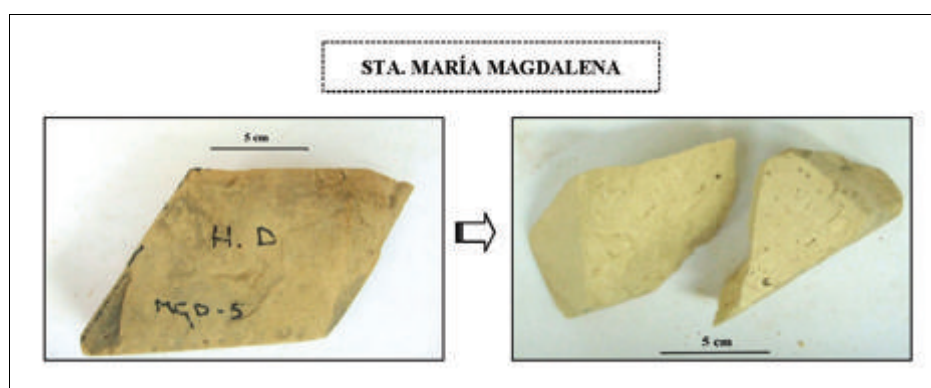


Figura 57. Fracturación observada en la muestra heladiza MGD-5 de Sta. María Magdalena tras el ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo.

Por último, como se observa en la Tabla 38, tres de las cinco muestras (60%) de San Gil que han podido ser ensayadas resultan heladizas a partir del ciclo 22 del ensayo. En la Figura 58 se observa pérdida de material y la fractura de una de las muestras (SGL-5).

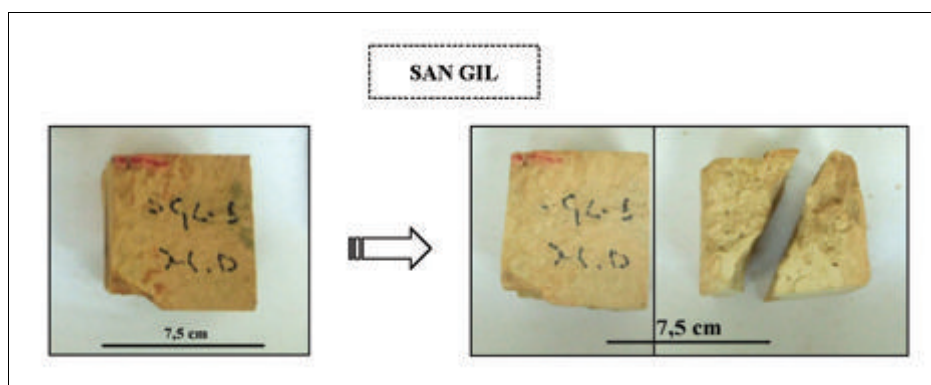


Figura 58. Fracturación observada en la muestra heladiza SGL-5 de San Gil tras el ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo.

Por otro lado, el comportamiento de las muestras correspondientes a Sta. María de la Huerta y la Magdalena que han superado el ensayo, es muy similar. La pérdida de peso tras finalizar el

ensayo en estos edificios es muy baja y no supera el 3.5%. En este caso, no ha podido estimarse la pérdida de masa para las probetas de San Gil.

En general, todas las muestras que han superado el ensayo, sufren algún tipo de deterioro por efecto de las heladas. Es destacable la aparición de morfologías de alteración similares a las observadas en las muestras heladizas pero de menor entidad, tales como pequeñas pérdidas de material (*PM*), picado superficial (*P*) y de forma muy abundante fisuraciones (*G*).

En resumen, el ensayo de alteración mediante ciclos de hielo-deshielo ha resultado ser mucho más agresivo para las probetas que el de choque térmico. Así lo reflejan la alta proporción de probetas ensayadas que no han superado este ensayo y la generación de diversos defectos estructurales como fisuras, grietas, pérdida de material o la total fracturación de las probetas durante el ensayo.

Según distintos autores (Bauluz *et al.*, 2003; Sebastián-Pardo y Cultrone, 2003), entre las propiedades que controlan la durabilidad de los productos cerámicos destacan especialmente las propiedades hídricas, las mecánicas y el grado de vitrificación de las pastas, todas ellas comentadas anteriormente. En esta investigación, es importante destacar asimismo el papel decisivo que tiene el estado de conservación previo de estos ladrillos históricos.

El diferente comportamiento a la alteración que han tenido los ladrillos de Sta María de la Huerta y Sta. María Magdalena en la resistencia a la alteración por ciclos de hielo-deshielo, se puede explicar por la diferencia en la distribución del tamaño de los poros. De esta manera, al ser mayor la proporción de microporos en Sta. María de la Huerta, la presión al congelarse el agua en los poros es más elevada y provoca la rotura del material en fragmentos en el ensayo de heladicidad. En Sta. María Magdalena los poros son de tamaño ligeramente superior, por lo que se generan unas tensiones inferiores que desencadenan la disgregación más lenta del material.

Respecto al grado de vitrificación debe destacarse la muestra MGLA-3, en la cual el desarrollo de una mayor sinterización de la pasta, ha condicionado una mayor resistencia frente a los ensayos de alterabilidad. No se han producido cambios sustanciales en el aspecto externo de la pieza tras los ensayos de choque térmico y heladicidad y la pérdida de peso en ambos es insignificante (<0.5%).

2.4.4 Determinación de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los ladrillos de restauración

Cuando se plantea la sustitución de piezas cerámicas por otras nuevas en el transcurso de unas obras de restauración, es imprescindible tener en cuenta no sólo criterios estéticos, texturales o composicionales, sino también similitudes en el comportamiento hídrico, con la finalidad de no provocar migraciones de humedad que perjudiquen a otras zonas del edificio (Cultrone, 2001).

En este apartado se pretende analizar las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los ladrillos de restauración con el objetivo de compararlas con las del material cerámico antiguo y así realizar una valoración de la compatibilidad de ambos tipos de piezas en las obras de restauración.

2.4.4.1 Propiedades hídricas

En la Tabla 39, se resumen los parámetros hídricos analizados correspondientes a los distintos ladrillos de restauración. Los resultados son muy similares entre las muestras de Sta. María de la Huerta (MGLAr-) y las piezas MAGDAr1- de Sta. María Magdalena y difieren con el otro tipo de ladrillos correspondiente a este último templo (MAGDAr2-).

Edificio	Muestra	H (%)	AI (%)	CS (%)	D _{24h} (%)	S (g/cm ² ·xmin)	P _A (%)	D _R (g/cm ³)	D _A (g/cm ³)
Sta. María de la Huerta	MGLAr-1	0.02	19.0	94.8	55.4	0.21	28.1	2.21	1.59
	MGLAr-2	0.15	20.3	97.1	35.1	0.23	31.4	2.33	1.60
	MGLAr-3	0.06	22.7	96.5	34.2	0.25	34.0	2.36	1.56
	MGLAr-4	0.02	20.3	94.9	33.1	0.18	29.9	2.23	1.56
	MGLAr-5	0.02	18.1	94.5	37.0	0.22	27.2	2.19	1.59
Sta. María Magdalena	MAGDAr1-1	0.07	21.3	95.1	24.9	0.21	30.1	2.15	1.50
	MAGDAr1-2	0.05	20.2	95.3	37.2	0.20	29.0	2.15	1.53
	MAGDAr2-1	0.05	31.8	97.7	26.0	0.36	43.8	2.52	1.42
	MAGDAr2-2	0.04	32.0	97.8	22.8	0.39	44.0	2.53	1.42
	MAGDAr2-3	0.09	31.7	97.7	24.0	0.34	43.8	2.53	1.42

Tabla 39. Parámetros hídricos correspondientes a los ladrillos de restauración empleados en las Iglesias de Sta. María de la Huerta y de la Magdalena: H = Contenido en humedad; AI = Absorción libre de agua; CS = Coeficiente de Saturación; D_{24h} = Desorción de agua; S = Tasa de succión por capilaridad; P_A = Porosidad accesible al agua; D_R = Densidad real; D_A = Densidad aparente.

En las muestras de los templos que presentan mayor afinidad (MGLAr- y MAGDAr1-, respectivamente) la porosidad abierta es relativamente alta y se sitúa entre el 27-34%. Como puede observarse en la Tabla 39, una mayor diferencia entre los valores relativos de densidad real y aparente, concuerda con los valores de porosidad superiores (>40%), para las muestras de tipo MAGDAr2-. La porosidad de los ladrillos de restauración sería compatible con la de sus homólogos históricos, que se situaba entre el 30-40% para más del 80% de las piezas.

Respecto al coeficiente de saturación, decir que en este caso no está estrechamente relacionado con la porosidad abierta, sino que presenta valores muy altos y homogéneos para el conjunto de las muestras de restauración entre el 95 y el 98%, a las 48 horas.

Absorción-Desorción de agua

En las gráficas de la Figura 59, se presenta una comparación de la absorción-desorción media de los tres tipos de piezas de restauración.

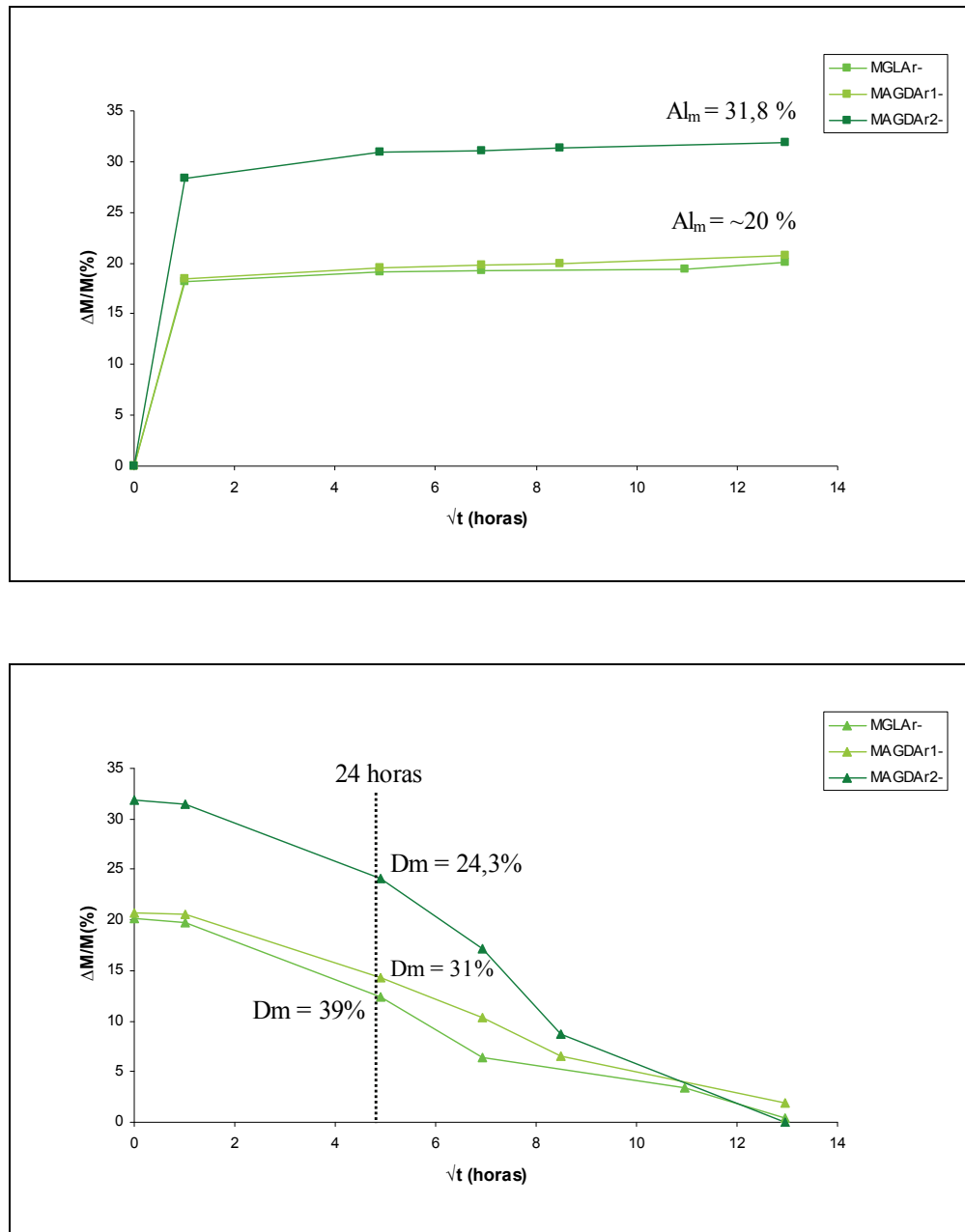


Figura 59. Variación de peso por absorción (arriba) y desorción (abajo) libre de agua de los distintos ladrillos de restauración, versus el tiempo.

La tasa de absorción de agua se sitúa en torno al 20-30% en el conjunto de las muestras al igual que ocurría con la mayor parte de los ladrillos históricos ensayados. Las mayores tasas de

absorción las presentan los ladrillos MAGDAr2-, con valores que superan ligeramente el 30%. De nuevo, el comportamiento frente al proceso de absorción-desorción en las piezas MAGDAr1- y MGLAr- es muy similar. Su absorción total se sitúa en torno al 20% al finalizar del ensayo.

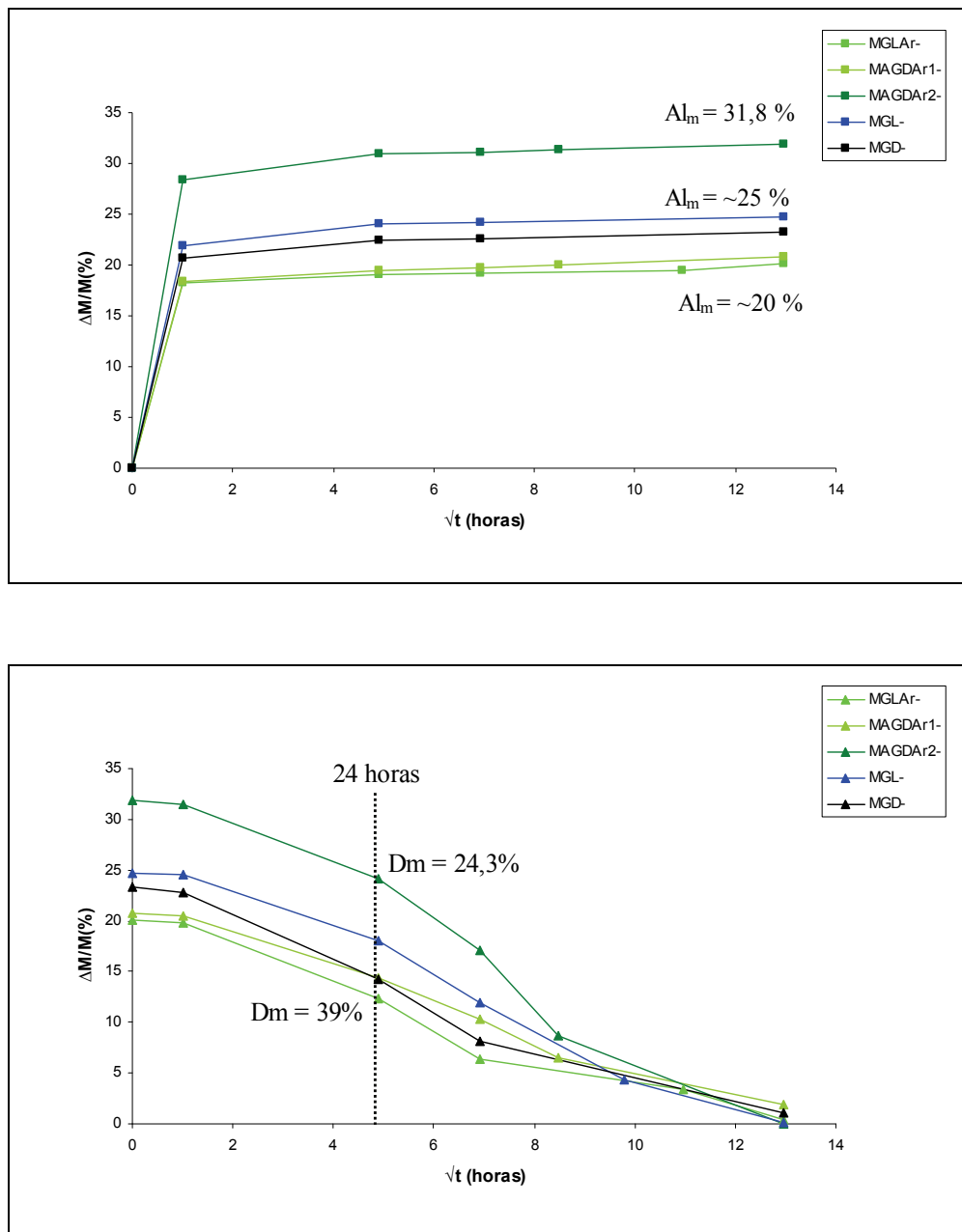


Figura 60. Comparación entre la variación de peso por absorción (arriba) y desorción (abajo) libre de agua versus el tiempo entre los distintos ladrillos de restauración y los históricos de Sta. María de la Huerta y de la Magdalena.

La curva de absorción es la característica para este tipo de materiales con una absorción muy rápida (>90% del total) durante la primera hora de ensayo y una segunda etapa más lenta hasta la completa saturación de las probetas.

Por su parte, el proceso de secado es similar en el conjunto de los ladrillos de restauración. Las curvas de desorción no presentan grandes variaciones en su pendiente a lo largo del ensayo, aunque pueden establecerse dos fases de secado en las muestras; una primera etapa en la cual la evaporación es más rápida y una segunda, cuyo comienzo puede variar entre unas muestras y otras entre 48 y 72 horas, con una velocidad de secado menor. Al finalizar el ensayo las probetas correspondientes al tipo MAGDAr1-, todavía retenían una mínima proporción del agua absorbida inicialmente.

La tasa de desorción a las 24 horas también varía ligeramente de unas muestras a otras. Como era de esperar, las piezas con menor porosidad y menor tasa de absorción libre (MAGDAr1-, MGLAr-) presentan una desorción superior entre el 31-39% a las muestras MAGDAr2-, que no superan el 24% de evaporación a las 24 horas.

Si comparamos las tasas de absorción media de agua de ladrillos históricos y de restauración (Figura 60) podemos observar como, por debajo de las piezas antiguas que presentan una absorción en torno al 25%, se sitúan las piezas de restauración MAGDAr1- y MGLAr- (en torno al 20%) y, por encima de ellas, se encuentran los ladrillos MAGDAr2-, con las mayores tasas de absorción, que superan ligeramente el 30%.

Algo similar ocurre con la tasa de desorción media a 24 horas. También los ladrillos históricos están situados entre las distintas piezas de restauración pero en este caso, más cercanas a las muestras MAGDAr1- y MGLAr- con una desorción más rápida (31-39%) que las MAGDAr2-, en torno al 24% (Figura 60).

Succión de agua por capilaridad

Los resultados del coeficiente de capilaridad (S) pueden observarse en la Tabla 39. Al contrario que lo que ocurría en los ladrillos históricos, los valores de succión capilar de las piezas de restauración no presentan una gran dispersión y se sitúan en el rango entre 0.2-0.4 g/cm²/min, como se ve reflejado en la Figura 61.

Las probetas MAGDAr2- son las de mayor succión por capilaridad (~0.35 g/cm²/min) y a su vez las que presentaban mayor porosidad abierta, mayor diferencia entre los valores de densidad real y aparente y corresponden a las muestras de restauración con mayor tasa de absorción libre de agua. Por su parte, tanto las probetas MAGDAr1- como MGLAr- tienen valores homogéneos con una succión menor, en torno a 0.2 g/cm²/min.

Las muestras podrían ser utilizadas en obras de fábrica de ladrillo actuales ya que ninguna alcanza el límite máximo de succión por capilaridad para ladrillos modernos (UNE-67019/96; pliego RL-88) que se encuentra en $0.45 \text{ g/cm}^2/\text{min}$, aunque sería imprescindible la inmersión en agua antes de su colocación ya que sí superan el límite de $0.15 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ (Figura 61).

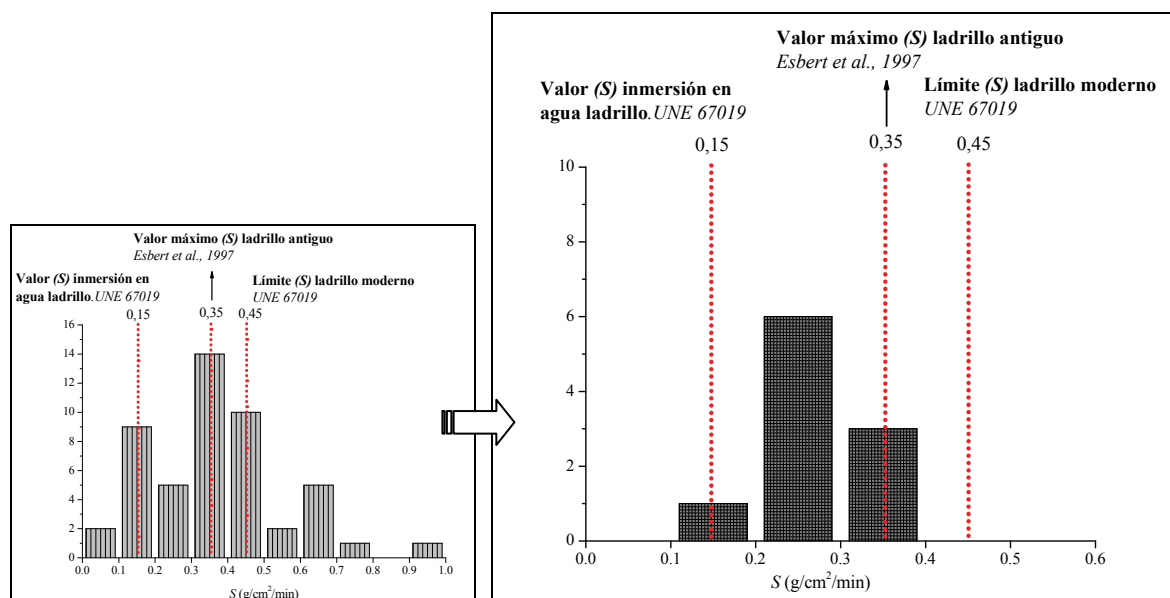


Figura 61. Histograma de frecuencias con los distintos rangos del coeficiente de capilaridad del conjunto de muestras de ladrillo de restauración ensayadas y su comparación con el histograma de ladrillos históricos.

Porosimetría de intrusión de Mercurio (PIM)

En la Tabla 40 se resumen los resultados de porosimetría y densidades real y aparente para las muestras de restauración.

Los valores de porosidad a partir de PIM son más altos pero pueden ser comparados en términos relativos a los obtenidos mediante ensayos hídricos. Exceptuando la muestra MGLAr-2, con una porosidad del 31%, el resto de ladrillos de Sta. María la Huerta (MGLAr-) y Sta. María Magdalena (MAGDAr1-), se agrupan en torno al 45% de porosidad total. Estos valores son algo superiores para las piezas MAGDAr2- ($>50\%$), que son las muestras con la mayor porosidad analizada, corroborando los resultados obtenidos en los ensayos hídricos. Estos datos de porosidad obtenidos se corresponden bien con los del conjunto de ladrillos históricos, agrupados de forma mayoritaria entre el 35-55% de porosidad mediante PIM.

En cuanto a la distribución de tamaño de poro, no existen diferencias significativas respecto a la macroporosidad ($>5\mu\text{m}$) y la microporosidad ($<5\mu\text{m}$) o al valor del diámetro medio de poro entre las distintas piezas, por lo que no puede establecerse una relación entre estos parámetros y la mayor

o menor porosidad total estimada. Todas las muestras presentan una proporción de microporos superior al 90% y están situadas en un rango muy estrecho de tamaño medio de poro, entre 0.5-1.2 μm . Como puede observarse en la Figura 62, la existencia de una pauta porométrica bimodal en los ladrillos de restauración, en la que predominan los poros en torno a 1 μm y proporciones menores de macroporos (100-200 μm), ha sido también la establecida en la mayor parte de los ladrillos históricos.

Edificio	Muestra	D_R (g/cm^3)	D_A (g/cm^3)	MP ($>5\mu\text{m}$) (%)	mp ($<5\mu\text{m}$) (%)	P_{PIM} (%)	D_P (μm)
Sta. María de la Huerta	MGLAr-1	2.73	1.57	6.9	93.1	42.6	1.22
	MGLAr-2	1.74	1.20	6.5	93.5	31.1	0.53
	MGLAr-3	2.77	1.59	3.3	96.8	42.8	0.69
	MGLAr-5	2.92	1.64	6.6	93.4	43.6	1.13
Sta. María Magdalena	MAGDAr1-1	2.73	1.49	9.9	90.1	45.4	0.90
	MAGDAr1-2	2.88	1.50	8.6	91.4	47.9	1.03
	MAGDAr2-1	2.77	1.37	7.9	92.1	50.5	0.72
	MAGDAr2-3	3.08	1.42	7.9	92.2	53.9	0.69

Tabla 40. Resultados del análisis de porosimetría de mercurio de los distintos ladrillos de restauración.
 D_R = densidad real; D_A = densidad aparente; P_{PIM} = porosidad total; MP = % de macroporosidad ($>5\mu\text{m}$); mp = % de microporosidad ($<5\mu\text{m}$); D_P = diámetro medio de los poros.

2.4.4.2 Propiedades Mecánicas

Los resultados de resistencia mecánica a compresión para un total de 18 muestras de restauración pueden observarse en la Tabla 41 y en la Figura 63.

El valor medio de resistencia mecánica es semejante entre los dos tipos de ladrillos de Sta. María Magdalena (MAGDAr1, MAGDAr2-, respectivamente) y se sitúa en torno a 22 MPa. Por su parte, los mejores resultados de resistencia los proporcionan los ladrillos correspondientes a Sta. María de la Huerta (MGLAr-), en torno a 40 MPa, doblando el valor obtenido en los otros dos tipos de ladrillo. Si comparamos los resultados de los ladrillos de restauración con los históricos (Figura 63), puede observarse como las muestras MAGDAr-1 y MAGDAr2- se sitúan en el rango de resistencia mecánica obtenido por las piezas antiguas. Las diferencias son mínimas con los ladrillos de Sta. María de la Huerta y la Magdalena (15-19 MPa) y mayores respecto a San Gil (~8 MPa). En cuanto a las muestras MGLAr-, presentan una resistencia a compresión que en el menor de los casos duplica a la de las piezas históricas.

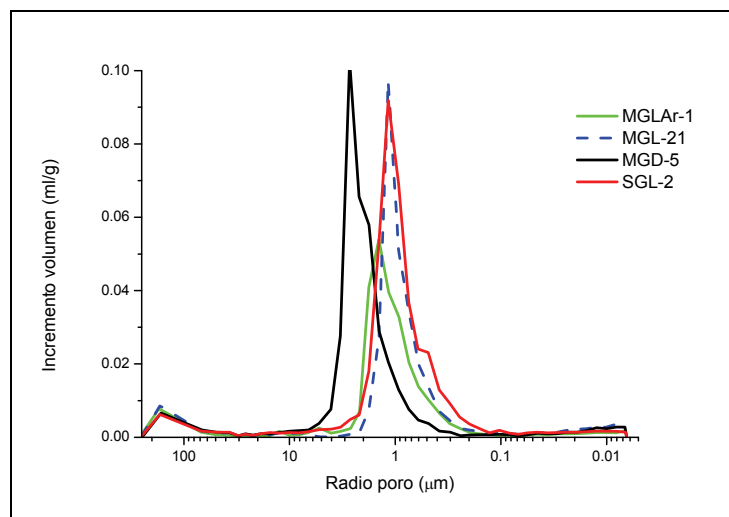


Figura 62. Comparación entre las curvas porométricas de ladrillos de restauración (MGLAr-1) y los distintos ladrillos históricos: Sta. María de la Huerta (MGL-21); Sta. María Magdalena (MGD-5); San Gil (SGL-2).

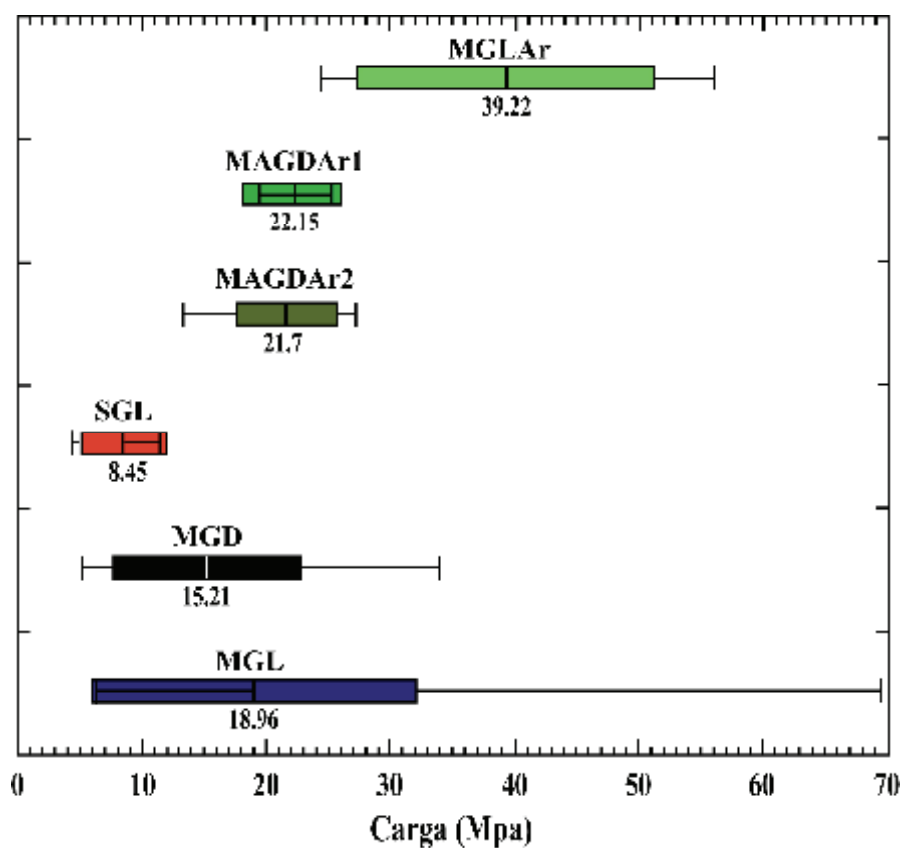


Figura 63. Comparación entre la resistencia mecánica a compresión de los ladrillos de restauración y los ladrillos históricos de cada uno de los edificios. Valor medio, desviación estándar y valores máximo y mínimo.

Edificio	Muestra	R. C MPa	D.T	R. C Norm MPa	D.T
Sta. María de la Huerta	MGLAr-	39.2	11.9	29.4	4.6
Sta. María Magdalena	MAGDAr1-	22.2	3.9	16.6	1.6
	MAGDAr2-	21.7	4.0	16.3	2.5

Tabla 41. Resultados de resistencia mecánica a compresión (R.C) y de resistencia a compresión normalizada (R.C Norm) de los distintos ladrillos de restauración. Valores medios y desviación estándar (D.T).

2.4.4.3 Ensayos de durabilidad

La durabilidad de los ladrillos de restauración ha sido establecida efectuando ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de choque térmico y hielo-deshielo con las mismas características a los realizados en las muestras históricas. El objetivo principal es comparar el grado de deterioro de unas piezas y otras y realizar una valoración de la compatibilidad de ambos tipos de piezas en las obras de restauración.

Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de choque térmico

Todas las probetas ensayadas (un total de 18 probetas) han superado el ensayo de ciclos de choque térmico. Las pérdidas de peso producidas suponen un valor medio en torno al 4% para los tres tipos de ladrillos de restauración analizados, ligeramente superiores en las muestras de Sta. María Magdalena (MAGDAr1- y MAGDAr2-, respectivamente). Las diferencias en la pérdida de peso entre los ladrillos históricos (~5%) y de restauración al finalizar los ciclos son mínimas, y confirman la aptitud de las muestras frente a este tipo de ensayos.

Los defectos identificados en las muestras se recogen en la Tabla 42. A partir de la inspección visual de las caras de las probetas han sido observadas fundamentalmente pérdidas superficiales de material (*PM*) más o menos significativas de unas muestras a otras, picado superficial (*P*), pequeñas fisuraciones (*G*), y sobre todo decoloraciones (*D*), aunque la mayor parte de las probetas han permanecido intactas tras el ensayo (Figura 64).

Edificio	Muestra	Defecto observado			
		<i>P</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>PM</i>
<i>Sta. María de la Huerta</i>	<i>MGLAr-1</i>	-	-	++	+
	<i>MGLAr-2</i>	+	++	++	++
	<i>MGLAr-3</i>	-	-	++	+
	<i>MGLAr-4</i>	-	-	++	+
	<i>MGLAr-5</i>	-	-	++	+
<i>Sta. María Magdalena</i>	<i>MAGDAr1-1</i>	+	+	++	+
	<i>MAGDAr1-2</i>	-	-	+	+
	<i>MAGDAr2-1</i>	+	-	++	++
	<i>MAGDAr2-2</i>	+	-	+	+
	<i>MAGDAr2-3</i>	-	-	+	+

Tabla 42. Tipología de defectos observados en las distintas piezas de restauración durante el ensayo de ciclos de choque térmico; picado superficial (*P*), fisuras y grietas (*G*), decoloración (*D*) y pérdida de material (*PM*). Grado de deterioro: (+) inicial; (++) medio; (+++) intenso.



Figura 64. Aspecto que presentaban las probetas de los ladrillos de restauración tras el ensayo mediante ciclos de choque térmico. No se observaron daños significativos en las muestras.

Ensayos de envejecimiento acelerado mediante ciclos de hielo-deshielo

El conjunto de las muestras (un total de 18 probetas) sometidas a los 25 ciclos de hielo-deshielo ha superado el ensayo, confirmando la calidad de los ladrillos de restauración. En la Tabla 43 se resumen los valores de pérdida de masa (%) para cada tipo de ladrillo.

Edificio	Muestra	Nº Ciclos	Pérdida de masa (%)	D.T
Sta. María de la Huerta	MGLAr-	25	-3.6	1.3
Sta. María Magdalena	MAGDAr1-	25	-2.9	1.1
	MAGDAr2-	25	-5.8	3.1

Tabla 43. Valores de pérdida de masa (%) y desviación estándar en las probetas de los ladrillos de restauración que han superado el ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo.

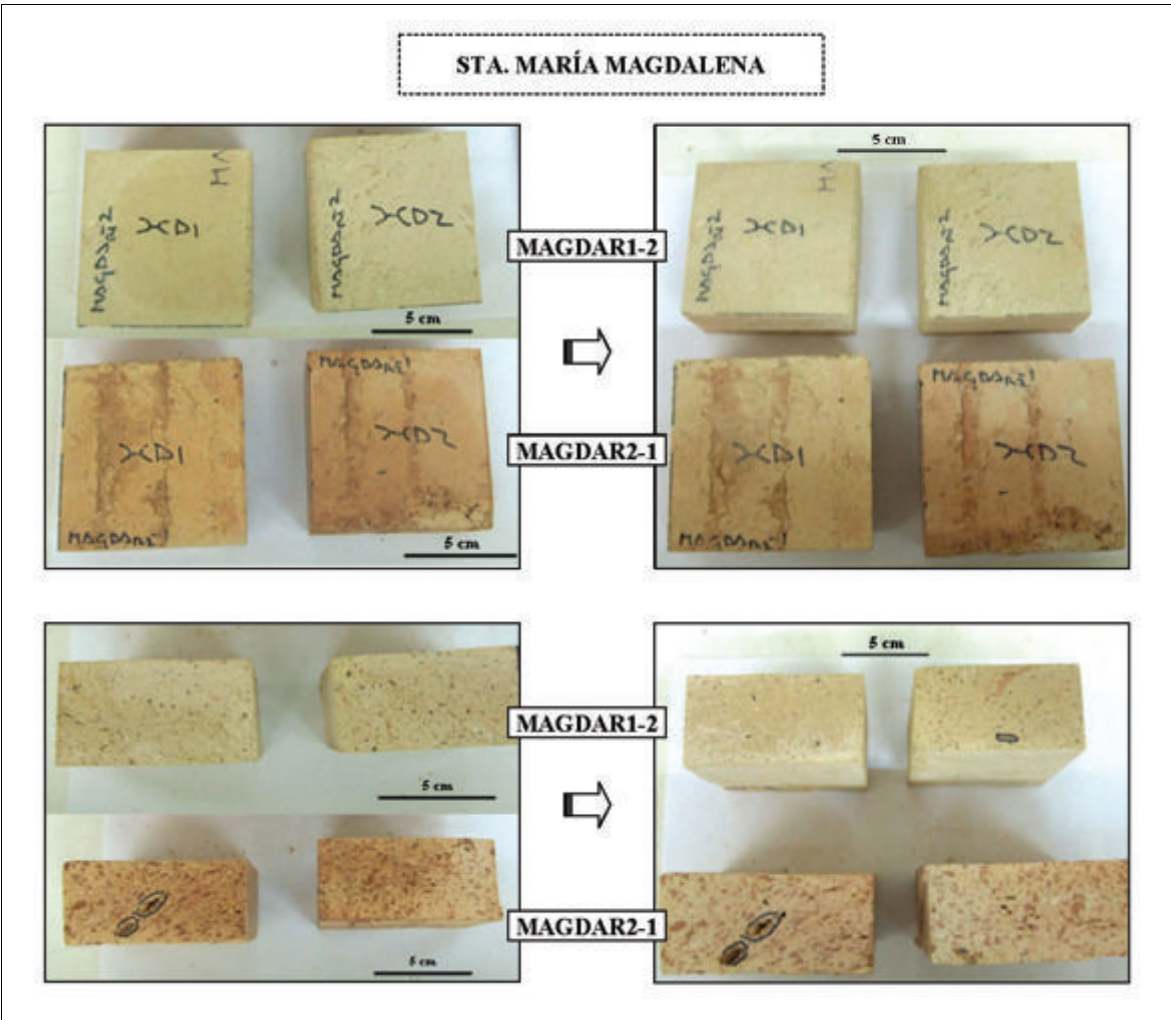


Figura 65. Aspecto externo de varias muestras de ladrillo de restauración procedentes de Sta. María Magdalena antes (izqda) y después (dcha) de la realización del ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo. Como se observa en la figura, no se aprecian cambios sustanciales tras el ensayo.

El comportamiento de las muestras frente al ensayo es muy similar. La pérdida de peso estimada es baja, aunque existen ligeras variaciones entre los distintos ladrillos; mientras las piezas MGLAr- y MAGDAr1- respectivamente, presentan una pérdida siempre inferior al 4%, los ladrillos MAGDAr2- lo hacen de media en torno al 6% llegando una de sus muestras (MAGDAr2-1) al 9% de pérdida total, el valor más alto de las probetas ensayadas.

En general, todas las muestras sufren algún tipo de deterioro por efecto de las heladas como pequeñas pérdidas de material (*PM*), picado superficial (*P*), fisuraciones (*G*) y decoloraciones (*D*), aunque es destacable que la mayor parte queden intactas tras un ensayo tan agresivo como el de ciclos de hielo-deshielo (Figura 65).

Ensayo de eflorescencia

Las eflorescencias son manchas producidas por la cristalización de sales solubles en la superficie vista del ladrillo. La causa directa de su formación es la migración de una solución salina a través del sistema capilar del conjunto ladrillo-mortero y la acumulación de estas sales en la superficie expuesta, cuando la solución sobrepasa su concentración de saturación (Fombella, 1997). En principio, las eflorescencias no alteran en absoluto la durabilidad de la fábrica de ladrillo, alterando únicamente su aspecto estético, aunque un aporte continuo de agua y de sales puede afectar a la durabilidad del material cerámico, ya que se produce la cristalización de las sales en el interior de los poros del material.

Las sales que aparecen con más asiduidad son sulfatos (sodio, magnesio, potasio, calcio) pero también pueden ser carbonatos o cloruros (Velasco, 2007). Su origen suele encontrarse en cualquiera de los elementos que componen la fábrica, ladrillo, mortero o ambos, aunque también otras fuentes externas como el terreno o la contaminación atmosférica pueden aportar sales que den lugar a la aparición de eflorescencias. Las sales procedentes del ladrillo, tienen su origen en la materia prima arcillosa, en el agua de amasado o en las reacciones por interacción de los componentes de las materias primas durante el secado o la cocción. El mortero, constituido por aglomerante, agua, áridos y/o aditivos, es en muchos casos la fuente más importante de sales solubles, principalmente el mortero de cemento Pórtland (Esbert *et al.*, 1997; Velasco, 2007).

El ensayo de eflorescencia tiene por objeto determinar la capacidad de eflorescer de las piezas cerámicas que se van a emplear en la restauración de los monumentos, forzando la evaporación en la cara vista del ladrillo para detectar la presencia de sales solubles. Tras la realización del ensayo y posterior desecación de las piezas, fueron observadas una por una las caras vistas de los ladrillos y se calificaron individualmente según los siguientes criterios especificados en la norma UNE 67029/95; No eflorescido, ligeramente eflorescido, eflorescido o muy eflorescido.

Los factores a considerar en la medida de la eflorescencia fueron por una parte, la intensidad de la eflorescencia y por la otra, la superficie afectada. En función de la intensidad se definen tres parámetros:

- Velo fino: Capa de eflorescencia muy fina y semitransparente sólo discernible por comparación con el ladrillo patrón.
- Velo grueso: Es una capa de eflorescencia fina dotada de cierta transparencia.
- Mancha: Es una capa de eflorescencia de espesor variable y opaca.

Con respecto a la superficie afectada de la cara vista se distinguen 3 grupos: 0-5, 5-25, >25%. La estimación de la superficie afectada fue realizada mediante observación visual. De este modo, las piezas se calificaron de acuerdo con la Tabla 44, recogida en la normativa vigente (UNE 67029/95):

Intensidad	Superficie afectada		
	>25%	5 - 25%	<5%
Velo Fino	Ligeramente Eflorescido	No Eflorescido	No Eflorescido
Velo Grueso	Eflorescido	Ligeramente Eflorescido	Ligeramente Eflorescido
Mancha	Muy Eflorescido	Eflorescido	Ligeramente Eflorescido

Tabla 44. Modelo de clasificación de las piezas tras el ensayo de eflorescencia recogido en la normativa vigente (UNE 67029/95).

Edificio	Muestra	Intensidad	Superficie afectada	Calificación
Sta. María de la Huerta	<i>MGLAr-1</i>	-	-	No Eflorescido
	<i>MGLAr-2</i>	Velo grueso	5-25%	Ligeramente Eflorescido
	<i>MGLAr-3</i>	-	-	No Eflorescido
	<i>MGLAr-4</i>	Velo fino	<5%	No Eflorescido
	<i>MGLAr-5</i>	Velo fino	<5%	No Eflorescido
Sta. María Magdalena	<i>MAGDAr1-1</i>	Velo fino	<5%	No Eflorescido
	<i>MAGDAr1-2</i>	Velo fino	<5%	No Eflorescido
	<i>MAGDAr2-1</i>	-	-	No Eflorescido
	<i>MAGDAr2-2</i>	-	-	No Eflorescido
	<i>MAGDAr2-3</i>	-	-	No Eflorescido

Tabla 45. Clasificación de las muestras de restauración una vez finalizado el ensayo de eflorescencia.

En la siguiente Tabla 45, se muestran los resultados y la calificación otorgada a cada uno de los ladrillos analizados. Como puede observarse, la mayor parte de los ladrillos se clasifican como “no eflorescidos” y tan sólo una muestra (MGLAr-2) ha sido catalogada como “ligeramente eflorescido” (Figura 66).

Dentro del grupo de ladrillos “no eflorescido”, cuatro muestras desarrollan velo fino en una superficie inferior al 5%. Además, en algunas de estas muestras (MGLAr-5, MAGDAr1-2) se desarrollan eflorescencias blanquecinas en forma de pequeñas manchas irregulares en otras caras de las piezas diferentes a la del ensayo, fundamentalmente en las tablas.

En la muestra MGLAr-2 se puede observar un velo grueso localizado en dos zonas de la superficie de la cara vista (Figura 66). La eflorescencia está dotada de cierta transparencia, tiene forma irregular y el espesor es muy fino. De forma muy puntual presenta pequeñas manchas blanquecinas e irregulares.

La aplicación de la normativa vigente UNE-67029/95, no limita la utilización en fábrica cara vista de los ladrillos de restauración analizados, ya que con mucho se han clasificado como ligeramente eflorescidos.

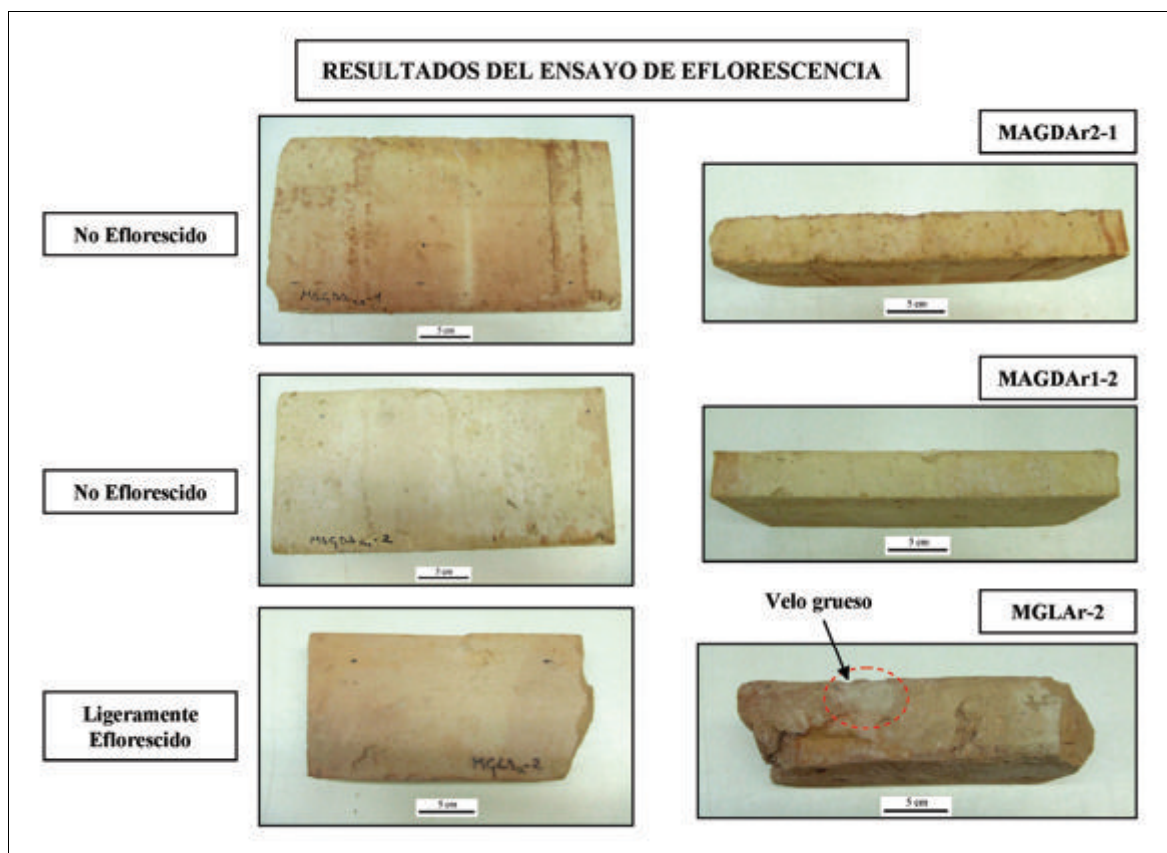


Figura 66. Resultados del ensayo de eflorescencia. Aspecto externo de varias muestras de restauración tras el ensayo.

2.5 Discusión general y Conclusiones

En este apartado se pretende evaluar la calidad técnica del material cerámico antiguo y de restauración, a partir de los resultados del conjunto de técnicas analíticas aplicadas y ensayos efectuados. Uno de los aspectos principales a valorar será el grado de compatibilidad de los ladrillos de restauración con los originales. De forma complementaria, se ha realizado el estudio arqueométrico de las muestras históricas con el objetivo de conocer aspectos acerca de su tecnología de fabricación.

2.5.1 Calidad técnica del material cerámico antiguo

Se han analizado un total de 54 fragmentos de ladrillo antiguo en el conjunto de los monumentos. Todos son ladrillos macizos, aplantillados y de grandes dimensiones. Están formados por una pasta muy depurada de textura muy fina, aunque la tonalidad es la característica de mayor diferenciación de las piezas, distinguiéndose coloraciones que oscilan entre el amarillo y el rojizo.

La *caracterización petrográfico-mineralógica, textural y química* de los ladrillos ha puesto en evidencia que, aunque predomina una cierta homogeneidad en las piezas de los tres edificios en cuanto a las características petrográficas se refiere, el estudio mediante *microscopía óptica (MO)* ha permitido establecer en cada edificio, distintos tipos petrográficos de muestras (*A, B, C1, C2*), atendiendo a sus características mineralógicas, texturales y cromáticas.

Las piezas presentan inclusiones de litología variada aunque fundamentalmente silicatada, con un tamaño medio de grano variable entre limo grueso y arena fina. La proporción de inclusiones es relativamente baja y se encuentra en el intervalo entre 2-25%. Es característica la abundancia de pellas arcillosas, producto de una deficiente preparación (proceso de amasado y mezclado de la materia prima). La matriz tiene una composición arcilloso-micácea con proporciones variables de óxidos de hierro y minerales opacos que se distribuyen de forma heterogénea en la matriz. Su comportamiento óptico frente a la luz polarizada es variable, desde anisótropo a isótropo.

Debe destacarse que las modificaciones mineralógicas y texturales que se desarrollan en función de las condiciones de cocción, han influido de forma notable en la evolución del material cerámico al ser las piezas cocidas en un amplio rango de temperaturas (<800-1100°C). A partir de los cambios mineralógicos producidos durante la cocción han sido establecidas mediante *DRX* y *DL* hasta seis asociaciones mineralógicas características de un intervalo de temperatura determinado (*a, b, c, d, e, f*), que corroboran y amplían los resultados obtenidos mediante *MO*. Los minerales de neoformación identificados (gehlenita, dióxido, wollastonita y anortita), son frecuentes en materiales cerámicos producidos a partir de arcillas ricas en calcio.

Entre las transformaciones mineralógicas generadas durante el proceso de cocción pueden destacarse las siguientes:

- La presencia de filosilicatos deshidroxilados indica una temperatura de cocción comprendida entre 700 y 950°C.
- La calcita se descompone por completo a los 870°C. La calcita detectada en los ladrillos cocidos por encima de 900°C se refiere a la fase secundaria precipitada posteriormente al proceso de cocción.
- La intensidad de las reflexiones del cuarzo permanece constante, excepto en las muestras de mayor temperatura (1000-1100°C) donde se observa una disminución de los picos de este mineral.
- El feldespato potásico reduce sus concentraciones en las muestras a temperaturas superiores a los 1000°C.
- La gehlenita aparece a 800°C, disminuyendo fuertemente su intensidad a temperaturas superiores a los 1000°C.
- El diópsido y la wollastonita se detectan a 900°C de forma incipiente y aumentan sus concentraciones conforme aumenta la temperatura de cocción de los ladrillos.
- La anortita aumenta sus concentraciones a temperaturas superiores a 950°C.

Los resultados del *análisis químico mediante ICP-OES* confirman los resultados mineralógicos ya que se ha estimado un contenido en CaO relativamente alto, entre 14-21% en las muestras analizadas. Por otro lado, usando distintos tratamientos estadísticos como diagramas de correlación de composición y análisis estadístico multivariante (análisis clúster y análisis de componentes principales), ha sido posible discriminar composicionalmente entre las piezas de Sta. María Magdalena y San Gil por un lado y las de Sta. María de la Huerta por el otro.

El análisis mediante *SEM-EDX* ha permitido detectar cambios texturales significativos entre las piezas de los edificios cocidos a distintas temperaturas. Estas variaciones de la microestructura de las muestras se han observado principalmente en las relaciones de contacto entre los granos y en el grado de sinterización de la matriz. En los ladrillos de menor temperatura (<800°C), no se observan evidencias de vitrificación ya que la textura es heterogénea y las partículas arcillosas conservan su hábito laminar. En cambio, en algunas piezas de mayor temperatura (1100-1100°C), la vitrificación se observa con claridad y ha provocado la densificación de la matriz de las pastas.

Respecto a las **propiedades hídricas**, el comportamiento frente a los *ensayos de absorción y desorción de agua* en la mayor parte de los ladrillos analizados es muy similar. La *porosidad* es alta (30-40%) al igual que la tasa de *absorción de agua* que se sitúa en torno al 20-30%. Es una absorción alta comparada con la admitida en la norma UNE 67-019-96 en la que los valores de absorción por encima del 16% a las 24 horas de ensayo se consideran altos, pero tanto el rango de absorción como los valores de porosidad son similares a los estimados según otros trabajos para ladrillos históricos (Caro, 1994; Pavia, 1994; Esbert *et al.*, 1997; Cultrone, 2004; Fort *et al.*, 2007).

Los resultados de *succión por capilaridad* están relacionados con la proporción de microporosidad en las muestras, destacando que más del 75% de los ladrillos antiguos cumplen la normativa vigente establecida para ladrillos actuales, en la cual la succión de agua debe ser $<0.45 \text{ g/cm}^2/\text{min}$.

Por otro lado, sólo un pequeño grupo compuesto por cuatro muestras (MGLA-3, MGD-11, MGD-15, SGL-7), presenta diferencias significativas respecto a este conjunto mayoritario, mostrando una relación directa entre las propiedades hídricas y la temperatura de cocción. Estos ladrillos, que se caracterizan por una temperatura de cocción elevada (1000-1100°C), presentan las porosidades más bajas (11-15%), la menor absorción de agua al finalizar el ensayo ($<10\%$) y son a su vez los que también más rápidamente la pierden en el transcurso del ensayo de desorción (50-70% a las 24 horas).

La *porosimetría de inyección de mercurio* pone de manifiesto las diferencias establecidas a partir de los resultados de los ensayos hídricos. En cuanto a la distribución de tamaño de poro, la mayor parte de los ladrillos se caracteriza por presentar una población principal compuesta por microporos ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) y una proporción muy inferior de macroporos (100-200 μm), mientras que sólo en el citado grupo de cuatro piezas (1000-1100°C), domina la fracción de macroporosidad con tamaños de poro entre 10-100 μm . El elevado grado de vitrificación ha provocado la reducción de los microporos y un aumento relativo de la macroporosidad, en estas muestras.

Como se ha visto en esta investigación, la variabilidad en las propiedades hídricas se debe a diferencias tanto en la tecnología de fabricación como en el estado de conservación de estos materiales históricos.

Respecto a la tecnología de fabricación además de la citada temperatura de cocción, podemos destacar diferencias en la granulometría de las materias primas, en las técnicas de moldeo utilizadas o en la abundancia relativa y distribución de determinadas inclusiones, capaces de hacer variar las propiedades hídricas. Además, la presencia de agrietamientos o fisuras internas en las piezas que han provocado las diferencias de valores detectados de porosidad y por tanto su comportamiento frente al proceso de absorción-desorción de agua, tienen que ver también con procesos postcocción desarrollados en los ladrillos desde su puesta en obra.

En cuanto a los resultados obtenidos de ***resistencia mecánica a compresión*** podemos destacar que todos los ladrillos históricos ensayados serían válidos para su uso en fábricas actuales, de acuerdo a la normativa vigente (UNE-EN 772-1). En líneas generales, las muestras con la mayor temperatura de cocción (1000-1100°C) y baja porosidad total, son a su vez las que mayor resistencia mecánica obtienen.

Como ya ocurriera respecto a las propiedades hídricas la presencia de heterogeneidades en las muestras, ha influido notablemente en la valoración del comportamiento mecánico. A pesar de

estos posibles errores, la agrupación de los valores obtenidos en cada edificio, nos lleva a considerar calidades semejantes en Sta. María de la Huerta y Magdalena (15-19MPa), con resistencias mayores a las de San Gil (~8MPa).

Los *ensayos de durabilidad* confirman que el estado de conservación de los ladrillos históricos es, con algunas excepciones, bastante bueno. El ensayo de envejecimiento acelerado mediante ciclos de hielo-deshielo ha resultado ser mucho más agresivo para los ladrillos que el de choque térmico. Entre las propiedades que controlan la durabilidad de los productos cerámicos, se ha revelado decisiva la distribución del tamaño de los poros en la resistencia a la alteración por ciclos de hielo-deshielo.

El comportamiento de los ladrillos de Sta. María Magdalena frente a los ensayos de envejecimiento acelerado es mejor que el de los otros templos, lo que denota una calidad superior. Las probetas heladizas en este edificio se sitúan en torno al 16% del total, la mitad que en Sta. María de la Huerta y mucho menor que en San Gil, y no han experimentado ningún tipo de alteración hasta los 22 ciclos de ensayo. En cambio, en torno al 30% de las muestras de Sta. María de la Huerta resultan heladizas y el 60% en San Gil.

La mayor durabilidad de los ladrillos de Sta. María Magdalena frente a los de Sta. María de la Huerta podría ser explicada por una mayor proporción de microporosidad en las piezas del segundo edificio, con la consiguiente mayor presión del agua al congelarse durante el ensayo de heladicidad que acaba provocando la rotura del material.

2.5.2 Compatibilidad del ladrillo de restauración con el ladrillo mudéjar

Antes de la sustitución parcial de ladrillos antiguos por otros modernos debe garantizarse la compatibilidad de las características mineralógicas, físico-químicas y mecánicas de unos y otros, dado que la variación de alguna de estas características puede dar lugar a fábricas de ladrillos con problemas inducidos en la restauración.

Los ladrillos de sustitución deben ser lo más similar posibles a los históricos, desde distintos puntos de vista; estético (dimensiones, textura y color), composicional (mineralogía y temperatura de cocción) y tecnológico (propiedades físicas, hídricas y mecánicas). Con ello se consigue evitar posibles incompatibilidades de materiales y una aceleración de la degradación tras su colocación en la fachada del edificio (López-Arce, 2004).

A continuación, se realiza una comparación de estas características entre ambos materiales, valorando el grado de compatibilidad de los ladrillos modernos y su posible empleo en restauración.

En cuanto a las *características petrográficas* se refiere, se han constatado variaciones composicionales y diferencias texturales significativas frente a los ladrillos históricos.

Composicionalmente, la característica diferenciadora principal es que en todos los ladrillos de restauración existen proporciones muy abundantes de fragmentos de chamota con tonalidades pardo-rojizas como desgrasantes. Además, los fragmentos líticos son muy abundantes. En cuanto a la matriz arcilloso-micácea, a diferencia con los ladrillos históricos, presenta siempre un comportamiento óptico isótropo frente a la luz polarizada y desarrollo de un alto grado de vitrificación.

A su vez, pueden establecerse diferencias texturales entre ambos tipos de material cerámico con respecto a la granulometría, selección de tamaños y relación matriz/desgrasante. El desgrasante presenta proporciones netamente superiores (30-40%) a las del ladrillo histórico (5-25%). Presenta una menor selección de tamaño de grano, un tamaño medio de grano mayor (arena media-grava) y la distribución de las inclusiones es siempre bimodal.

Respecto a las características petrográficas de los ladrillos de restauración, las piezas de Sta. Maria de la Huerta (MGLAr-) son muy similares a las Sta María Magdalena (MAGDAr1-). Por su parte, el otro tipo de ladrillo presente en Sta María Magdalena (MAGDAr2-), presenta variaciones texturales significativas respecto a estos, fundamentalmente en el tamaño medio de grano y en la relación matriz/desgrasante.

El *estudio mineralógico* ha permitido destacar la gran uniformidad existente entre las distintas piezas de restauración. La temperatura de cocción estimada es alta, entre 950-1000°C. Así, los ladrillos se engloban únicamente en los *grupos d* y *e*, previamente descritos para las piezas históricas en función de su asociación mineralógica.

Estos resultados ponen de manifiesto la homogeneidad de estos materiales así como el cuidado en la selección de los mismos y temperaturas de cocción acorde con las estimadas en las piezas de los distintos Monumentos.

Por su parte, el *análisis químico* evidencia que los ladrillos de restauración presentan una composición química similar y entran dentro del rango de variación composicional de las piezas históricas. La mayores diferencias se producen en la pérdida por calcinación (P.C), más elevada en el material cerámico antiguo (~10%) que en las piezas de restauración (<3%). En este sentido, la mayor dispersión de los valores obtenidos en las piezas antiguas, se corresponde con su amplio rango de temperatura de cocción (<800-1100°C).

En cuanto al *comportamiento hídrico*, la *porosidad* de los ladrillos de restauración (27-44%) es, en términos generales, compatible con la de sus homólogos históricos, (entre el 30-40% para más del 80% de las piezas). La *tasa de absorción de agua* se sitúa en torno al 20-30%, al igual que ocurría con la mayor parte de los ladrillos históricos ensayados. La *tasa de desorción* también

varía ligeramente de unas muestras a otras. Como era de esperar, las piezas con menor porosidad y menor absorción libre de agua (MAGDAr1-, MGLAr-) presentan una desorción más rápida entre el 30-40%, a las 24 horas.

Respecto a los resultados del ensayo de *succión de agua por capilaridad*, las piezas de restauración presentan unos valores bajos y homogéneos de succión capilar (0.2-0.4 g/cm²/min). Si nos referimos a la compatibilidad de estos ladrillos con los antiguos, podemos decir que las muestras de restauración se sitúan dentro del rango de tasa de succión capilar mostrado por las iglesias de Sta María de la Huerta y Sta. María Magdalena que se encuentra en torno a 0.3 g/cm²/min y muy alejado del valor medio de 0.65 g/cm²/min obtenido en la iglesia de San Gil.

Finalmente y según la normativa vigente (UNE 67-019-96; pliego RL-88), el límite máximo de succión por capilaridad para ladrillos modernos se encuentra en 0.45 g/cm²/min, por lo que estas muestras podrían ser utilizadas en obras de fábrica de ladrillo actuales, aunque sería imprescindible la inmersión en agua antes de su colocación ya que superan el límite de 0.15 g/cm²/min.

Los datos de porosidad obtenidos mediante *porosimetría de inyección de mercurio* situados en el rango entre 45-55 %, se corresponden bien con los del conjunto de ladrillos históricos, agrupados de forma mayoritaria entre el 35-55%. La existencia en los ladrillos de restauración de una pauta porométrica bimodal, en la que predominan los poros con diámetro ~1µm y cantidades menores de macroporos (100-200µm), ha sido también la establecida en la mayor parte de los ladrillos históricos. La similitud en la distribución de tamaño de poro es muy importante ya que repercute en su durabilidad, afectando directamente en el comportamiento a los procesos de humedad-secado.

Por otra parte, los valores de **resistencia a compresión** obtenidos en el conjunto de ladrillos de restauración ensayados cumplen la normativa vigente (Pliego RL-88; NBE-FL-90) y por tanto son piezas válidas para su empleo en fábricas actuales.

Los **ensayos de durabilidad** por medio de ciclos de envejecimiento acelerado tanto de choque térmico como de hielo-deshielo han sido superados por las muestras de restauración. Como ocurriera en los ladrillos históricos, el ensayo de ciclos de hielo-deshielo ha resultado más agresivo que el de choque térmico observándose algunos defectos mediante estimación visual aunque lo destacable es que la mayor parte de las muestras hayan quedado intactas, confirmando su aptitud frente a este tipo de ensayos.

2.5.3 Estudio arqueométrico del material cerámico antiguo

El estudio de los ladrillos históricos mediante la utilización de distintas técnicas analíticas ha resultado fructífero para la caracterización y discriminación de las pastas cerámicas de cada templo mudéjar. De especial relevancia ha sido el establecimiento de agrupaciones de piezas en cada

monumento atendiendo a sus características petrográficas (*A, B, C1 y C2*) y su asociación mineralógica en función de la temperatura de cocción (*a, b, c, d, e, f*). Respecto a estas agrupaciones, el color y el comportamiento óptico de la matriz, las variaciones texturales de la pasta y, principalmente, la temperatura de cocción estimada a partir de la composición mineralógica de las piezas, han sido los mejores criterios para diferenciar los distintos tipos de ladrillos existentes en cada monumento.

Se diferenciaron cuatro tipos petrográficos y seis mineralógicos presentes en uno o en varios Monumentos como se indica en la Tabla 46.

Edificio	Grupo Petrográfico	Grupo Mineralógico
Sta. María de la Huerta	<i>A, B, C1, C2</i>	<i>a, b, c, e, f</i>
Sta. María Magdalena	<i>A, B, C1, C2</i>	<i>a, d, e</i>
San Gil	<i>A, B, C</i>	<i>a, d, e</i>

Tabla 46. Grupos petrográficos y mineralógicos de ladrillos históricos establecidos en cada edificio.

Del mismo modo, el estudio arqueométrico ha proporcionado datos de gran interés para establecer los procesos tecnológicos empleados en la manufactura de los ladrillos, las características de la materia prima y su origen y y la reconstrucción de su sistema de elaboración que incluye distintas etapas; preparación de las materias primas, moldeo, secado y cocción del material.

2.5.3.1 Modificación de las características petrográfico-mineralógicas y texturales en función de la temperatura de cocción

En este apartado se abordan los cambios mineralógicos y texturales que se desarrollaron en los ladrillos históricos en función de las condiciones de cocción, fundamentalmente de la temperatura de cocción estimada. Los cambios atribuidos a las transformaciones experimentadas durante la cocción, han sido analizados mediante microscopía óptica (MO), difracción de rayos-X (DRX), dilatometría (DL) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). Asimismo, se incluye el análisis colorimétrico del material cerámico de cada uno de los Monumentos, así como el estudio comparativo con los ladrillos de restauración.

Con el objetivo de simplificar y unificar los tipos petrográficos y mineralógicos de ladrillos previamente descritos, se han establecido diferentes agrupaciones de pastas cerámicas o **Fábricas** en cada edificio, atendiendo a variaciones observadas bajo el MO; en la tonalidad, comportamiento óptico (birrefringencia) y características texturales de la matriz de las piezas, así como presencia o no de determinadas inclusiones. Estas características petrográficas han sido contrastadas con la asociación mineralógica de alta temperatura obtenida por DRX y de forma complementaria con DL. Además se han descrito para cada fábrica los cambios microestructurales detectados mediante SEM-EDX, especialmente en el grado de sinterización de la matriz y el contacto entre granos.

En las Tablas 47-49, se expresan las características distintivas de las fábricas diferenciadas en cada Monumento y su comparación con los grupos petrográficos y mineralógicos previamente descritos.

Así, los ladrillos de la **Fábrica 1**, se caracterizan por presentar en MO una matriz de color preferentemente rojizo y textura anisótropa con comportamiento birrefringente. Es destacable la presencia de abundantes inclusiones de fragmentos de roca carbonatada prácticamente inalterados por el proceso de cocción. En esta agrupación se encuadran muestras en las que se detecta mediante DRX, la coexistencia de calcita y micas con gehlenita, con otras en las que no se identifican minerales de neoformación. La temperatura de cocción estimada oscilaría entre 800°C y los 900°C. A esa temperatura los ladrillos no muestran transformaciones texturales significativas y como se ha observado mediante SEM, no hay vitrificación en la matriz. En la mayoría de las muestras se conserva el hábito laminar de los filosilicatos y la interconexión de partículas es limitada.

La matriz de los ladrillos que se agrupan en la **Fábrica 2**, tienen una coloración que varía desde marrón rojiza a marrón oscura. La matriz puede presentar una leve birrefringencia ya que su comportamiento óptico varía de ligeramente anisótropo a isótropo. Es característica de este tipo de fábrica la presencia de inclusiones de nódulos carbonatados parcialmente descompuestos, como puede observarse bajo MO. Su temperatura de cocción es superior a la del grupo anterior, como se comprueba por la incipiente formación de diópsido-wollastonita junto a la detección de gehlenita mediante DRX. En las muestras de Sta María de la Huerta de esta fábrica, la temperatura de cocción no llega a alcanzar los 950°C, ya que todavía puede identificarse el pico a 10 Å de los filosilicatos de tipo illita-moscovita. En cambio, en los otros dos edificios la temperatura es ligeramente superior ya que los filosilicatos han desaparecido por completo. En estas piezas se ha observado mediante SEM una sinterización incipiente de la matriz, ya que se identifican zonas de soldadura que permiten una mayor interconexión de las partículas arcillosas.

Por último, las piezas pertenecientes a la **Fábrica 3**, presentan preferentemente coloraciones marrones con tonalidad oscura. La matriz es completamente isótropa con textura homogénea y únicamente pueden distinguirse algunos nódulos de cal. La temperatura de cocción de estos

ladrillos es la más alta, (1000-1100°C). A esta temperatura, los filosilicatos de la matriz se han transformado y solo se pueden observar pseudomorfos de inclusiones de moscovita que preservan su morfología. El silicato cálcico de neoformación predominante es el diópsido-wollastonita, lo que se corresponde con el aumento de las plagioclasas (anortita) y la desaparición de mica/illita. La vitrificación se hace extensiva en estos ladrillos. En algunos de los ladrillos en los que se ha estimado la mayor temperatura de cocción (1000-1100°C) la vitrificación se observa con claridad y ha provocado la densificación de la matriz de las pastas.

Las tres fábricas de ladrillo establecidas en la investigación presentan unas características composicionales y texturales prácticamente constantes en las distintas zonas estudiadas de los templos, por lo que no se descarta que hayan sido reutilizados en las distintas intervenciones llevadas a cabo en cada edificio.

Estudio del color del material cerámico

En la Tabla 50, están representados los valores cromáticos según el sistema CIELab de los ladrillos de cada edificio histórico. Como se observa en la tabla, no existen diferencias significativas entre las medidas del color tomadas en la superficie externa o en el corte transversal de las piezas salvo algunos casos que se comentarán más adelante.

Asimismo, los valores obtenidos en los ladrillos de cada edificio son muy similares, aunque es destacable que la dispersión de los datos es elevada. El valor relativamente alto de luminosidad refleja que todas las muestras presentan tonalidades claras, mientras que la medida de la intensidad del color (C^*) es bastante homogénea (~ 20). Por su parte, las coordenadas cromáticas a^* y b^* son positivas, lo que indica una coloración que oscila entre el rojo y el amarillo con mayor dominio de este último (Tabla 50).

Medida	Edificio	L*		a*		b*		C*	
		V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T
Superficie Externa	<i>Sta. María de la Huerta</i>	62.3	12.8	9.0	4.3	19.5	3.6	21.9	3.7
	<i>Sta. María Magdalena</i>	60.3	12.4	6.1	4.2	16.8	3.7	18.1	4.9
	<i>San Gil</i>	63.7	9.5	5.8	1.8	19.7	3.6	20.7	3.3
Corte Transversal	<i>Sta. María de la Huerta</i>	60.5	17.6	9.4	5.2	20.9	4.2	23.4	4.6
	<i>Sta. María Magdalena</i>	68.3	15.7	5.6	3.0	19.8	5.5	20.9	5.2
	<i>San Gil</i>	64.7	8.4	7.8	3.0	20.7	3.9	22.3	3.9

Tabla 50. Parámetros cromáticos de los ladrillos de cada edificio. L*: Luminosidad; a*: tonos rojos (+a) y verdes (-a); b*: tonos amarillos (+b) y azules (-b); C*: Croma. V. Medio: Valor medio; D.T: Desviación Típica.

Muestras	Grupo Petrog.	Grupo Min.	Fábrica	Color	Inclusiones	Textura	Grado vitríf. (%)	Asociación mineralógica	Tº Cocción (°C)
MGL-5 MGL-9 MGL-16 MGL-20	A	a b	1	Rojizo	FR.C., Nod. cal. Micas deshidrox.	Anisótropa Heterogénea: Lig. Sacroada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuola (SR, E), Moldica Trasclásica	↓ y	Qtz + Fto + Cal + -Phy - Geh + He	<900 – 900
MGL-1 MGL-3 MGL-17 MGL-22	B	c	2	Marrom rojo Marrom	Nod. cal. Micas deshidrox.	Lig. Anisót.-Pseudoisótropa = Homogénea: Lig. Sacroada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuola (E, SR) Trasclásica	↑ y	Qtz + Fto + Phy + -Geh + Di-Wo - He	900 – 950
MGL-4 MGL-18 MGL-37	C1	d		Marrom rojo Marrom oscuro	Nod. cal. Relictos de rivas	Isótropa = Homogénea: Lig. Sacroada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuola (E, SR) Trasclásica	↑ y ↑↑ y	Qtz - An + Di-Wo - Geh + He	1000 – 1100
MGL-7 MGL-8 MGL-14 MGL-15 MGL-19 MGL-21 MGL-35 MGL-36	C2	e f	3	Marrom rojo Marrom oscuro	Nod. cal. Relictos de rivas	Isótropa = Homogénea: Lig. Sacroada, P.A.(Fe) Porosidad: Vacuola (E, SR) Trasclásica	↑ y ↑↑ y	Di-Wo + Qtz + + An = Geh ± E, C	1000 – 1100

Tabla 47. Características principales de las Fábricas de ladrillo de Sta. María de la Huerta y su correspondencia con los grupos petrográficos y mineralógicos previamente establecidos. FR.C: Fragmentos de roca carbonatada; Nod. cal: Nodulizaciones de cal; Micas deshidrox.: Micas deshidroxiladas; P.A: Pellas de arcilla; P.A (Fe): Pellas de arcilla con hierro; (E, SR): Porosidad elongada y/ o subredondeada. Qtz: Cuarzo; Fto: Feldespatos; Cal: Calcita; He: Hematites; Geh: Gehlenita; Di-Wo: Diópsido-Wollastonita; An: Anortita; Phy: Filosilicatos (tipo illita-moscovita).

Muestras	Grupo Petrog.	Grupo Mineral.	Fábrica	Color	Inclusiones	Textura	Grado Vitrif. (V)	Asociación Mineralógica	T ^o Cocción (°C)
MGD-12	A	a	1	Rojizo	L ⁺ , Cl ⁻ , Nod. cal Bolas de hierro	Ligeramente Anisot. Heterogénea: Fig. Bandeada, P. A, E, F Porosidad: Vacuolar (SK, E)	↓ V	Qtz + Pl + Tr + + Cal + Fe	~800
MGD-17 MAGDA-1 MAGDA-2 MAGDA-3 MAGDA-4	B	b	2	Var. de rojo - Var. de oscuro	Nod. cal Bolas de hierro	Lig. Anisot. – Isótropa Heter. – ± Homogénea: Fig. Bandeada, P. A, E, F Porosidad: Vacuolar (T, SR), Moldica	↑ V	Qtz + Tr + Cal = D + Wo = Hc	950-1000
MGD-4A MGD-21 MGD-4B MGD-22 MGD-20	C1	c	3	Var. de rojo - Var. de oscuro	Nod. cal Bolas de hierro	Isótropa ± Homogénea: Fig. Bandeada, P. A, E, F Porosidad: Vacuolar (T, SR)	↑↑ V	Qtz + An + Di + Wo + ± Cal = Fe	~1000
MGD-5 MGD-15 MGD-9 MGD-23 MGD-11 MGD-25 MGD-14	C2	c	3	Var. de rojo - Var. de oscuro	Nod. cal Bolas de hierro	Isótropa ± Homogénea: Fig. Bandeada, P. A, E, F Porosidad: Vacuolar (T, SR)	↑↑ V	Qtz + An + Di + Wo + ± Cal = Fe	~1000

Tabla 48. Características principales de las Fábricas de ladrillo de Sta. María de la Magdalena y su correspondencia con los grupos petrográficos y mineralógicos previamente establecidos.

Muestras	Grupo Petrog.	Grupo Mineral.	Fábrica	Color	Inclusiones	Textura	Grado Virrif. (V)	Asociación Mineralógica	T° Cocción (°C)
SGL-3	A	a	1	Marón oscuro	<u>± R, Ch - Nod. cal</u> Micas desdichex.	Ligeramente Anisot. Heterogénea: Lig. Hincada Porosidad: Vacuolar (□)	↓ V	Qz - Pl - 2Hy + Cal + Ilc	<800
SGL-1 SGL-2 SGL-4	B	d	2	Marón	Nod. cal Micas desdichex.	Pseudoisotropía ± Homogénea: Lig. Hincada Porosidad: Vacuolar (□), Moldice.	↑↑ V	Qz - Pl - Gel = ± Di - Wo = Ilc	950-1000
SGL-5 SGL-6 SGL-7	C	e	3	Marón oscuro	Nod. cal Relictos de micas	Isotropa ± Homogénea: Lig. Hincada, P.A Porosidad: Vacuolar (□, SK)	↑↑ V	Qz + Pl + Di - Wo - Gel - Ilc	~1000

Tabla 49. Características principales de las Fábricas de ladrillo de San Gil y su correspondencia con los grupos petrográficos y mineralógicos previamente establecidos.

Sin embargo, Sta. María de la Huerta presenta valores ligeramente más altos de a^* con respecto a los otros dos edificios, y esto podría deberse a la diferente composición de la arcilla de partida. En efecto, el principal elemento en la coloración de los ladrillos es el óxido de hierro y su contenido es más elevado en las piezas de Sta. María de la Huerta que en Sta. María Magdalena o San Gil.

Por otra parte, se han analizado los parámetros cromáticos según los tres tipos de Fábricas identificadas anteriormente en cada edificio. Estas agrupaciones fueron previamente establecidas atendiendo a los cambios en las características petrográficas, mineralógicas y texturales en función de la temperatura de cocción de los ladrillos históricos. Con ello, se pretenden identificar cambios en el color relacionados con el proceso de cocción de las piezas. En la Tabla 51 se recogen los resultados obtenidos en función de las distintas fábricas establecidas en cada edificio.

Medida	Edificio	Fábrica	Tª Cocción (°C)	L*		a*		b*		C*	
				V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T
Superficie Externa	Sta. María de la Huerta	1	<800 - 900	56.2	10.2	10.9	2.4	17.9	1.7	21.1	2.3
		2	900 - 950	61.5	9.3	11.4	2.4	20.6	2.0	23.6	2.0
		3	1000 - 1100	63.9	14.9	7.5	4.9	19.3	4.3	21.2	4.4
	Sta. María Magdalena	1	<800	65.9	-	3.3	-	13.5	-	13.9	-
		2	950 - 1000	57.1	12.1	7.5	5.2	16.6	3.9	18.5	5.6
		3	~1000	64.0	13.2	4.5	1.6	17.6	3.8	18.2	4.1
	San Gil	1	<800	61.2	-	6.5	-	14.4	-	15.8	-
		2	950 - 1000	69.2	7.9	5.2	1.2	20.1	3.5	20.8	3.3
		3	~1000	58.9	11.3	6.3	2.6	21.1	3.1	22.2	2.4
Corte Transversal	Sta. María de la Huerta	1	<800 - 900	56.4	9.4	16.2	1.3	21.3	1.7	26.8	1.7
		2	900 - 950	51.1	17.2	13.8	4.6	19.7	3.7	24.2	5.3
		3	1000 - 1100	66.1	18.5	5.8	2.1	21.5	4.9	22.4	4.7
	Sta. María Magdalena	1	<800	39.1	-	10.3	-	14.8	-	18	-
		2	950 - 1000	75.4	5.9	5.6	3.3	18.3	4.1	19.4	3.8
		3	~1000	66.3	17.6	5.0	2.5	21.9	6.4	22.6	6.4
	San Gil	1	<800	57.5	-	8.0	-	13.9	-	16	-
		2	950 - 1000	68.2	1.7	7.6	3.3	20.0	2.2	21.5	3.1
		3	~1000	63.6	12.7	7.9	4.1	23.7	1.7	25.2	1.8

Tabla 51. Parámetros cromáticos de los ladrillos en función de las Fábricas establecidas en cada edificio.
L*: Luminosidad; **a*:** tonos rojos (+a) y verdes (-a); **b*:** tonos amarillos (+b) y azules (-b); **C*:** Croma.
V. Medio: Valor medio; **D.T:** Desviación Típica.

Si se considera la luminosidad (L^*), no se observan diferencias significativas entre las distintas fábricas. Los valores obtenidos son siempre >50 , reflejando la claridad de las muestras, a excepción de las medidas realizadas en el corte transversal de las piezas correspondientes a Sta. María Magdalena. En ellas, se observa que el parámetro L^* crece conforme aumenta la temperatura de cocción. Así, la fábrica 1 con una temperatura de cocción menor ($<800^{\circ}\text{C}$) proporciona un valor de luminosidad mucho más bajo que las otras dos agrupaciones cocidas a mayor temperatura ($>950^{\circ}\text{C}$) (Tabla 51).

En cuanto a la cromaticidad, las diferencias entre las medidas realizadas en la superficie externa y el corte transversal son evidentes, sobre todo respecto al parámetro a^* . En el corte transversal los valores obtenidos son casi siempre más altos que en la superficie externa (Tabla 51). Estas variaciones cromáticas estarían relacionadas con los procesos de deterioro desarrollados en la superficie de los ladrillos desde su puesta en obra.

Teniendo en cuenta estas diferencias, pueden concretarse aspectos relacionados con la evolución de los parámetros cromáticos a^* y b^* con la temperatura de cocción. Así, en las medidas realizadas en el corte transversal se observa que en las piezas de menor temperatura de cocción (fábrica 1) los valores de a^* son más altos, sobre todo en Sta. María de la Huerta y Sta. María Magdalena, lo que supone tonalidades más rojizas de los ladrillos. Por otra parte, es evidente la evolución hacia colores más amarillentos en las piezas con una temperatura de cocción más elevada (fábricas 2 y 3, respectivamente), como denotan los valores ligeramente más altos de b^* e inferiores de a^* en estas muestras (Tabla 51).

Una tendencia similar se observa respecto a la intensidad del color en las iglesias de Sta. María Magdalena y San Gil; el valor de este parámetro es mayor conforme aumenta la temperatura de cocción de las piezas, como se observa en la Tabla 51.

Por último, se ha realizado una comparación entre el color de las piezas antiguas y los ladrillos de restauración investigados. En este caso se han valorado únicamente los resultados relativos a la superficie externa de los materiales (Tabla 52).

Como se observa en la tabla, tanto los parámetros cromáticos (a^* , b^*) como la intensidad del color (C^*) referentes a los ladrillos de restauración, entran dentro del rango de variación de los valores obtenidos en los ladrillos antiguos. Respecto al valor de L^* , los ladrillos de restauración son más luminosos que los antiguos, aunque esta variación no indica una modificación del color importante.

Por tanto, podemos concluir que la coloración de estas piezas cerámicas se ajusta en gran medida a la de los ladrillos históricos cumpliendo los requisitos para ser utilizadas en los trabajos de restauración.

Medida	Edificio	L*		a*		b*		C*	
		V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T	V. Medio	D.T
Superficie Externa	<i>Sta. María de la Huerta</i>	62.3	12.8	9.0	4.3	19.5	3.6	21.9	3.7
	<i>Sta. María Magdalena</i>	60.3	12.4	6.1	4.2	16.8	3.7	18.1	4.9
	<i>San Gil</i>	63.7	9.5	5.8	1.8	19.7	3.6	20.7	3.3
	<i>L. Antiguos</i>	61.8	12.1	7.6	4.2	18.6	3.8	20.5	4.4
	<i>L. Restauración</i>	73.4	6.9	6.8	4.2	18.6	1.6	20.1	2.6

Tabla 52. Comparación entre los parámetros cromáticos de los distintos ladrillos. *L**: Luminosidad; *a**: tonos rojos (+a) y verdes (-a); *b**: tonos amarillos (+b) y azules (-b); *C**: Croma. *V. Medio*: Valores medios; *D.T*: Desviación Típica. *L. Antiguos*: Conjunto de ladrillos de los tres edificios históricos; *L. Restauración*: Conjunto de ladrillos de restauración.

2.5.3.2 Composición de las materias primas

En función de la mineralogía obtenida y del elevado contenido en CaO (14-21%) se puede afirmar que todos los materiales cerámicos analizados fueron elaborados con arcillas illíticas ricas en calcio y proporciones variables de minerales de hierro. La ausencia de inclusiones características que puedan usarse como marcadores litológicos y/o mineralógicos imposibilita la identificación de las materias primas con un área fuente específica.

Este tipo de arcillas pueden encontrarse generalmente en los sedimentos terciarios de relleno de la Cuenca del Ebro. Las litofacies más características de estos depósitos de edad miocena presentan una notable variedad litológica estando constituidas fundamentalmente por arcillas y margas con niveles yesíferos intercalados que fueron depositadas en sistemas lacustres y canales aluviales distales (García *et al.*, 1990; Rome *et al.*, 1993).

Diversos autores (García *et al.*, 1990; Ramírez y Lapuente, 1995; Bauluz *et al.*, 2003) han estudiado las características tecnológicas de estos sedimentos en el entorno de Zaragoza, concluyendo que reúnen buenas cualidades para la obtención de productos cerámicos ordinarios utilizados en construcción.

La similitud mineralógica y química de los ladrillos antiguos con estas formaciones arcillosas es evidente en relación a distintos componentes mayores como SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ ó MgO. Sin embargo, estos datos deberían ser tenidos en cuenta con cautela ya que como indican distintos autores (Kilikoglou *et al.*, 1988; Mommsen *et al.*, 1988), diferentes procesos desarrollados durante la fabricación de los materiales cerámicos como la decantación de la fracción gruesa, mezcla de arcillas o la adición de aditivos, pueden hacer variar el quimismo de las cerámicas con respecto a la arcilla de partida.

Por otro lado, las buenas características que presentan estas arcillas unido a su proximidad a la localidad de Zaragoza justifican que estos materiales puedan haber sido empleados tradicionalmente en la industria cerámica local.

Aunque la composición química (ICP-OES) en el conjunto de los ladrillos es bastante uniforme, es posible diferenciar composicionalmente mediante distintos tratamientos estadísticos entre los ladrillos correspondientes a Sta. María de la Huerta por un lado y Sta. María Magdalena y San Gil con una composición química similar por el otro. Así, no sólo queda demostrado el empleo de una arcilla calcárea, si no también la posibilidad de que en estos dos templos se utilizara una materia prima similar o al menos de una cantera común, hecho factible ya que son edificios del mismo estilo, coetáneos y muy cercanos entre sí. Además, la ubicación de la cantera sería presumiblemente cercana a los edificios, ya que las materias primas utilizadas en época antigua se encontraban por lo general próximas a las obras a construir, por obvias razones de transporte y costes (Setti *et al.*, 2006, 2011).

Respecto a la procedencia de la materia prima arcillosa con la que se fabricaron los ladrillos de Sta. María de la Huerta, se carece de documentación histórica al respecto de la época, pero seguramente la ubicación sería muy cercana al municipio de Magallón, ya que como indican (Sancho y Hernando, 2002), está constatada la existencia de alfares en esta localidad ya en el siglo XVI.

Por otra parte, la naturaleza de las inclusiones presentes en los ladrillos corresponde con las habitualmente representadas en un depósito arcilloso natural. El tanto por ciento de desgrasante es variable entre 2-25% y está compuesto fundamentalmente por cuarzo y proporciones menores de fragmentos líticos (silicatados y carbonatados), feldespato y micas de tipo moscovita con un tamaño medio de grano variable entre el limo grueso y la arena fina.

Tanto la morfología como la distribución en muchas ocasiones bimodal del desgrasante, unido a su escasa abundancia en las muestras, llevan a considerar que el desgrasante está compuesto en su mayor parte por inclusiones naturales y que únicamente los fragmentos de cerámicas (chamotas) habrían sido añadidas artificialmente a las pastas. Las piezas de Sta. María de la Huerta con una proporción de inclusiones entre 2-10%, son las más depuradas debido a una mejor selección de las arcillas, aunque no debe descartarse una posible decantación de la materia prima para eliminar las inclusiones más gruesas antes de la elaboración de los ladrillos.

Antiguamente, en la manufactura de piezas cerámicas de grandes dimensiones, era habitual la adición de desgrasantes areníticos para evitar problemas mecánicos como contracciones con desarrollo de grietas y fracturas durante el secado o la cocción. Tampoco se ha observado una gran cantidad de moldes de fragmentos vegetales, habituales en ladrillos de otros monumentos mudéjares (Lapiente *et al.*, 1995).

Por tanto, debe destacarse como característico el empleo para la fabricación de estos ladrillos, de material arcilloso sin adición de inclusiones artificiales. Para evitar los problemas citados anteriormente, tuvieron que ser imprescindibles los conocimientos en cuanto a la selección de los materiales arcillosos adquiridos por los maestros mudéjares.

2.5.3.3 Tecnología de fabricación

Los ladrillos se fabricaron de forma artesanal utilizando moldes seguramente de madera, en los cuales se introducía la pasta de arcilla húmeda. A continuación, se apilaban y se dejaban secar para finalmente cocerlos en hornos tradicionales alimentados con leña de la zona (Sancho y Hernando, 2002). Por tanto, la fabricación se producía de forma estandarizada mediante el uso de técnicas comunes al conjunto de ladrillos estudiados.

Petrográficamente, las variaciones texturales de la matriz, en ocasiones bandeada y con zonaciones de color, sumado a la identificación de pellas arcillosas en la mayoría de las piezas, denotaría una fabricación artesanal del material cerámico (Igea *et al.*, 2008a).

Como indica (De la Torre *et al.*, 1992), la presencia de abundantes pellas arcillosas podría deberse a que la materia prima arcillosa se utilizó poco después de su extracción de la cantera sin un estacionamiento previo. Indicaría también que el proceso de mezcla y amasado no fueron excesivamente prolongados y por tanto no se alcanzó la total homogeneización de las pastas, por otra parte lógica teniendo en cuenta la gran cantidad de piezas a elaborar con medios artesanales. Además, la observación de partículas carbonosas en algunas muestras está relacionada con su incorporación accidental como impurezas del horno de cocción.

Las condiciones y fundamentalmente la temperatura de cocción, han sido establecidas mediante la información combinada entre las observaciones petrográficas bajo el MO, la asociación mineralógica detectada por DRX y el examen detallado del estudio dilatómico (DL). Entre las transformaciones de alta temperatura destaca la formación de silicatos de calcio y magnesio como gehlenita, diópsido, wollastonita y anortita identificados mediante DRX. Esta asociación es frecuente en materiales cerámicos producidos a partir materias primas arcillosas ricas en calcio.

Atendiendo a las seis asociaciones mineralógicas establecidas, el rango de temperatura de cocción es amplio y oscila entre <800°C y 1100°C, aunque las piezas de menor temperatura solo constituyen un 7 % del total, siendo los ladrillos con una temperatura de cocción entre 900-1000°C los que conforman el grupo más representativo, con un 63% del conjunto analizado. El amplio rango de temperaturas de cocción no está relacionado con usos diferentes de los ladrillos sino más bien con un proceso de cocción que en ocasiones era poco controlado y heterogéneo.

Por otra parte, no se han observado variaciones de los elementos analíticos en relación con otras propiedades como la mineralogía o el color, por lo que las diferentes tonalidades de las piezas proceden de las diferencias en el proceso de cocción, fundamentalmente en la temperatura del horno, el tiempo de cocción y la utilización de una atmósfera oxidante/reductora.

Por un lado, las tonalidades rojizas de algunos ladrillos apuntan hacia condiciones oxidantes en el horno y una temperatura de cocción baja. La existencia de pequeños granos dispersos de hematites heredados de la materia prima original provoca en estos ladrillos una tinción con óxidos de hierro generalizada, que puede observarse bajo el MO. Por otro lado, los ladrillos cocidos a mayor temperatura presentan colores claros debido a la incorporación del hierro a la estructura de los silicatos cálcicos formados durante la cocción (Molera *et al.*, 1998; Riccardi *et al.*, 1999).

Además, algunos de los ladrillos muestran tonalidades más claras en el interior con una mayor vitrificación y una capa externa fina de color rojizo debido a alternancias en las condiciones del horno, que parecen indicar que al menos el proceso final de la cocción fue heterogéneo o que el tiempo de cocción no fue lo suficientemente prolongado para obtener una tonalidad uniforme entre las zonas interna y externa de las piezas. En algunas zonas expuestas a humedad se han desarrollado pátinas de alteración que desvirtúan el color original de la pieza cerámica.

Capítulo III

**ESTUDIO DEL
MORTERO HISTÓRICO**

3.1 Introducción

En este apartado se describen de forma general las características de los morteros; tanto de los fabricados tradicionalmente y empleados en construcciones históricas, como de los morteros usados comúnmente en restauración, en la actualidad. Se analizan en detalle sus componentes principales (ligantes, áridos y aditivos) y su tecnología de fabricación haciendo especial hincapié en la evolución que ha experimentado la industria del yeso a lo largo del tiempo, para concluir con una síntesis de las propiedades que caracterizan a los morteros históricos.

3.1.1 Qué son los morteros

El término genérico de mortero se define como una mezcla homogénea de uno o más aglomerantes inorgánicos, áridos y agua, en proporciones adecuadas, pudiendo contener, además, aditivos. Todos estos componentes deben permitir que la mezcla sea trabajable cuando está fresca y con propiedades físico-mecánicas aceptables además de presentar cierta durabilidad al endurecer (UNE 83-800-94).

El origen del *mortero antiguo* supuso un avance importante en la técnica de construcción. Este avance se consiguió cuando tuvo lugar el descubrimiento del aglomerante y su mezcla con otros componentes (áridos), con lo que se obtenía un material capaz de endurecer y comportarse como un material pétreo natural.

Como es de suponer, en los primeros morteros las dos funciones básicas (ligante y árido) no estaban bien delimitadas pudiendo ser desarrolladas por una gran variedad de materiales, con un mayor o menor grado de aptitud. El descubrimiento de sustancias con una mayor capacidad ligante como el yeso o la cal, daría lugar a su diferenciación como materiales con capacidad cementante frente a otros más inertes, que constituirían el esqueleto o armazón del mortero (Alejandre, 2002).

Por su parte, el desarrollo de los *morteros modernos* ha estado marcado por el descubrimiento del cemento. Dentro del término mortero, en la actualidad se incluyen todos los materiales que se emplean en los trabajos de albañilería: morteros de construcción de obras de fábrica, morteros de capa fina y morteros ligeros así como trabajos de revocos externos y enlucidos internos (Gaspar, 1996). Dentro de éstos, podemos diferenciar los *morteros de restauración* como aquellos que se utilizan en las intervenciones arquitectónicas de edificios principalmente históricos. Estos morteros deben ser compatibles con el resto de materiales existentes en la obra y ser resistentes a la alteración de los agentes ambientales, garantizando así su durabilidad en el tiempo.

3.1.2 Clasificación de los distintos tipos de morteros

Los morteros pueden clasificarse atendiendo principalmente a dos criterios; la naturaleza del aglomerante y la función del mortero en obra.

Según la naturaleza del aglomerante

Los aglomerantes también denominados ligantes, son los componentes principales de los morteros. Son los responsables de unir adecuadamente los elementos estructurales, ya que permiten el fraguado y endurecimiento del mortero. Deben estar formados por partículas muy finas y ser más reactivos químicamente que el resto de los componentes.

Se realiza en este apartado una breve descripción de los morteros en función del aglomerante, aunque los principales morteros tradicionales de este tipo (cal y yeso) serán tratados a posteriori con mayor profundidad. Por tanto, según este criterio los morteros se dividen en:

- ✓ *Mortero de barro:* Se prepara con tierras arcillosas y agua. Endurece por evaporación del agua. Es usual la adición de paja o estiércol para evitar la fisuración por contracción. Se emplea para juntas y revestimientos de fábricas de adobe, aunque actualmente se encuentra en desuso.
- ✓ *Mortero de yeso:* Es el formado por yeso cocido a temperaturas entre 110-180°C, que una vez molido se mezcla con agua y en ocasiones con arena para formar de nuevo yeso al endurecer.
- ✓ *Mortero de cal:* Se prepara con cal, arena y agua. El fraguado y endurecimiento varían según el tipo de cal empleada (aérea o hidráulica). Las propiedades que caracterizan a estos morteros son: endurecimiento lento, la resistencia se obtiene igualmente a largo plazo, gran retracción de volumen y escasa a media durabilidad frente a los agentes atmosféricos (Martínez-Ramírez, 1995).
- ✓ *Mortero de yeso-cal:* Se trata de morteros bastardos que están constituidos por la mezcla de dos aglomerantes, el yeso y la cal. La técnica del bastardeo de estos materiales fue muy común en época antigua aunque hoy esta práctica ha caído en desuso (Dorrego *et al.*, 1998; Gárate, 1999).
- ✓ *Mortero de cemento:* Es un aglomerante hidráulico que se obtiene al calcinar entre 1400-1500°C, una mezcla de un componente calcáreo (75-90% calizas, margas calcáreas) y un componente secundario (10 al 25% arcilla, pizarras, etc). El producto resultante se denomina “clínker” y tiene como fases minerales principales C_3S (silicato tricálcico), C_2S (silicato bicálcico), C_3A (aluminato tricálcico) y C_4AF (ferritoaluminato tetracálcico). Una vez enfriado, el clínker se muele y se le agrega un regulador del fraguado (yeso o anhidrita). Las principales características de los morteros de cemento son un fraguado muy rápido tanto al aire como bajo lámina de agua, elevada dureza, alta resistencia mecánica y baja porosidad. Su principal

inconveniente es su baja compatibilidad con otros materiales usados en el Patrimonio arquitectónico, ya que contiene o puede dar origen a sales solubles (Cazalla y De la Torre, 2003).

- ✓ *Mortero bastardo (cal-cemento)*: Son morteros en los que el aglomerante es una mezcla de cal y cemento, siendo el aglomerante principal usado la cal apagada.

Según su función en obra

Los morteros son materiales empleados en construcción con una triple función:

- ✓ *Morteros de fábrica*: Comúnmente denominados morteros de unión o de juntas. Son los que unen los diferentes elementos de fábrica (piedra, ladrillo). Tienen buenas características resistentes, adherentes e impermeables.
- ✓ *Morteros de revestimiento*: Se entiende por revestimiento la capa o cubierta con que se resguarda una superficie. Estos morteros dan acabado y protección a la fábrica. Se utilizan en pavimentos, paredes u otros elementos arquitectónicos. Dentro de los morteros de revestimiento usados en paredes se incluyen:
 - Enfoscado: Es la primera aplicación del mortero sobre el soporte, es decir, directamente encima del material del muro. Se aplica para regular la fábrica y protege a ésta de las agresiones, proporcionando una superficie plana y sirviendo de base al revoco.
 - Revoco: Es un mortero de acabado. Puede estar constituido por varias capas.
 - Estuco: Es de acabado y a diferencia con el revoco los materiales seleccionados son siempre de gran calidad (están molidos finamente). Comúnmente, formado por yeso o cal en pasta y un árido pulverizado.
 - Guarnecido: Se coloca sobre el enfoscado en el interior (si no se aplican más capas al conjunto se le denomina guarnecido).
 - Enlucido: Es la última capa de revestimiento que proporciona una superficie fina de acabado.
- ✓ *Morteros de decoración*: Son empleados como acabado de los paramentos con fines ornamentales. Puede distinguirse entre morteros de decoración en capas o en relieve.

3.1.3 Componentes del mortero

Los constituyentes básicos de los morteros son: ligante, árido y los posibles aditivos. En este apartado se pretenden describir las características de los componentes principales usados para la fabricación de morteros históricos (Figura 67), mostrando especial atención al yeso como

aglomerante tradicional por excelencia de los morteros mudéjares y por ser uno de los objetivos principales de esta investigación.

Asimismo, el estudio de los materiales que componen los morteros históricos es de gran importancia, ya que son ellos los que van a condicionar las propiedades, comportamiento, calidad técnica e idoneidad de los morteros de restauración. Por tanto, se detallarán los requisitos que deben cumplir estos componentes según las distintas normas técnicas para ser usados en la fabricación actual.

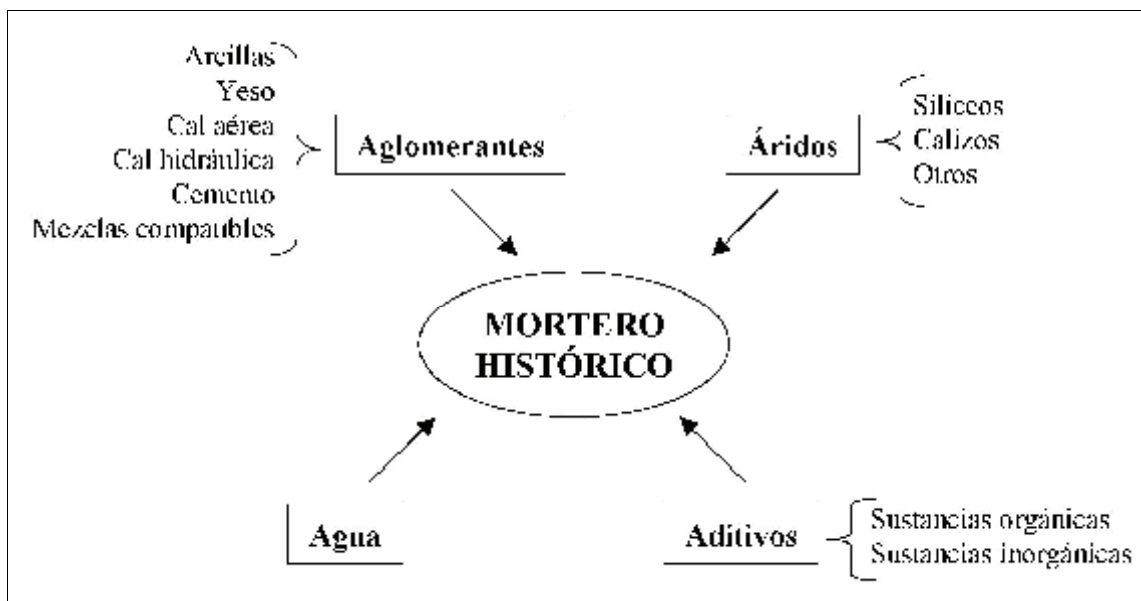


Figura 67. Componentes de los morteros históricos. Tomado de Alejandre, 2002.

3.1.3.1 Ligante

Es el componente que dota al mortero de la capacidad de endurecer y a la vez hacerlo trabajable y plastificante. Los ligantes más utilizados en morteros antiguos son la cal y el yeso, aunque también se han empleado a lo largo de la historia, las arcillas o el asfalto y por último y de forma más reciente, el cemento Pórtland.

Cal

La cal (hidróxido de calcio o magnesio) ha sido el ligante mas empleado en la fabricación de morteros tradicionales.

Las propiedades impuestas en la actualidad para las distintas cales (aéreas e hidráulicas) se recogen en la norma UNE-EN 459-1. Además de las variaciones composicionales, en las cales destaca la importancia de características físicas como la estabilidad de volumen y la finura de

molido, a la hora de obtener morteros de buena calidad técnica para su uso en construcción (Alejandre, 2002).

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 68).

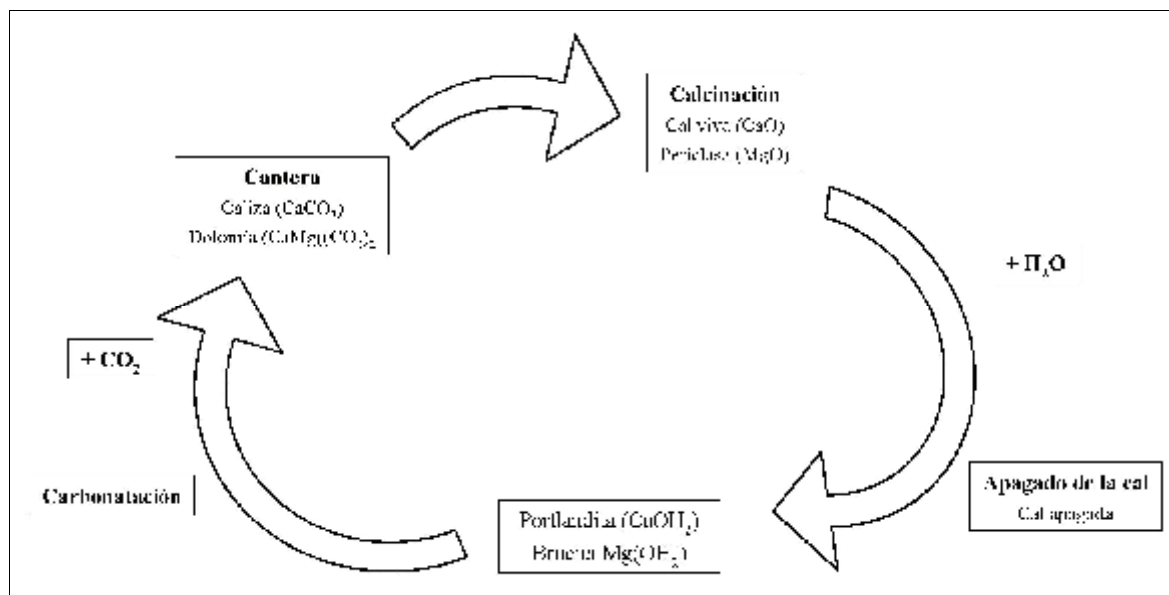


Figura 68. Ciclo de la cal.

El ciclo de la cal consiste en su primera fase en someter a calcinación (800-1200°C) la piedra caliza o dolomía para obtener cal viva (cal viva: CaO y/o periclase: 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 CO₂ atmosférico se transforma de nuevo en el correspondiente carbonato (calcita o dolomita).

Según (Cazalla y De la Torre, 2003), las cales pueden ser clasificadas en tres grandes grupos (Tabla 53):

- *Según su forma de endurecer:*
 - Cales aéreas: Es el material aglomerante constituido fundamentalmente por óxido o hidróxido de calcio y/o magnesio, cuya principal característica es la de endurecer después de amasado con agua y expuesto al aire, por la acción del CO₂. Se obtiene a partir de calizas muy puras.
 - Cal hidráulica: Se obtiene por calcinación (1000-1300°C) de calizas impuras que contienen hasta un 20% de impurezas (SiO₂ y Al₂O₃). También se puede obtener mezclando caliza pura molida y arcillas. Para clasificarlas, se atiende al índice de hidráulicidad ($i = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$).

La principal propiedad que caracteriza a las cales hidráulicas es que endurecen además de en el aire, bajo lámina de agua.

- *Según su composición química, la cal aérea se puede clasificar en:*
 - Cal dolomítica o magra: Es la cal aérea que contiene más del 5% de óxido magnésico sobre muestra calcinada. Se suele utilizar en trabajos toscos y en morteros para asentar fábricas.
 - Cal grasa: Es la cal aérea que contiene como máximo, el 5% de óxido magnésico. Se obtiene a partir de calizas muy puras (90% CaO). Se emplea en revocos, blanqueos, acabados y morteros de albañilería.
- *Según su contenido en agua:*
 - Cal en polvo: Es la cal apagada a la que se ha añadido el agua estrictamente necesaria para que se complete la reacción de hidratación. Ofrece un aspecto exterior pulverulento.
 - Cal en pasta: Es la cal apagada a la que se ha añadido agua en exceso durante su hidratación. Ofrece un aspecto exterior pastoso.

Tipos de Cal		Constituyentes	Porcentajes	Propiedades
Cal aérea	Cal grasa	CaO + Ca(OH) ₂ libre sin posibilidad de combinación con MgO + MgO(OH) ₂	95% CaO <5% MgO	No endurece bajo agua
	Cal magra		90% CaO ≥5% MgO	
Cal combinada		CaO + bajo % de cal combinada	CaO + bajo % de cal combinada	Endurece bajo agua
Cal hidráulica	Débilmente hidráulica	CaO libre y CaO combinada con alúmina y silicatos de calcio + óxidos de Fe-Mg	10-15% SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Endurece bajo agua
	Propiamente hidráulica		15-20% SiO ₂ +Al ₂ O ₃	
	Eminentemente hidráulica		>20% SiO ₂ +Al ₂ O ₃	

Tabla 53. Clasificación de los tipos de cal comercial. Tomado de Ontiveros, 2001.

Yeso

El yeso como ligante ha sido muy empleado desde la antigüedad, quizás debido a que su temperatura de calcinación es notablemente más baja que la del resto de aglomerantes. El yeso, en la construcción, se ha empleado para unir materiales o elementos constructivos, para protecciones de paramentos internos o externos y para decoración (Arredondo, 1961).

Entre los aglomerantes tradicionales más representativos a base de yeso (Gárate, 1999; Alejandre 2002) citan las siguientes:

- Pastas de yeso: Se fabrican mediante el amasado de yeso y agua en distintas proporciones. Fueron muy empleadas en la realización de los denominados tendidos, que son revestimientos interiores generalmente de dos capas; una primera de yeso negro (guarnecido) y otra superpuesta de yeso blanco (enlucido).
- Morteros de yeso: Se componen de yeso y arena fina y se han utilizado principalmente para revocar paramentos interiores y para unir materiales o elementos de muros de fábrica.
- Yeserías y estucos de yeso: Están formados básicamente por mezclas de yeso y aditivos generalmente de origen animal que retrasan el fraguado, aumentan la plasticidad y trabajabilidad de la pasta en estado fresco y mejoran la adherencia, dureza y resistencia a agentes externos. Entre las adiciones es frecuente también encontrar el empleo de la cal, marmolina o distintos pigmentos inorgánicos.

Tal como se emplea actualmente en la construcción, el yeso es un producto obtenido industrialmente a partir de la piedra de yeso cocida (sulfato de calcio dihidratado) o “aljez”. Este producto previamente molido fragua por adición de agua, regenerando el dihidrato, debiendo el yeso a este fenómeno su carácter aglomerante; es lo que se conoce con el nombre de ciclo del yeso (Figura 69).

El sistema dentro del que se enmarca el ciclo del yeso es:

Yeso – Hemihidrato – Anhidrita - Yeso

El ciclo se divide en dos partes:

- 1) Deshidratación: Yeso - Hemihidrato - Anhidrita
- 2) Hidratación: Hemihidrato y Anhidrita - Yeso

Ambos procesos son altamente complejos y en ellos influyen gran cantidad de factores que pueden modificar tanto el fenómeno de la deshidratación como el de hidratación. De entre ellos, cabe destacar los inherentes a la naturaleza del material; texturales (tamaño, forma y distribución granulométrica), microestructurales (vacancias y dislocaciones) y composicionales (presencia de impurezas). Por otra parte, también tienen una gran influencia factores ambientales como la temperatura, presión de vapor de agua y la velocidad de calentamiento en el horno (Sanz, 2009).

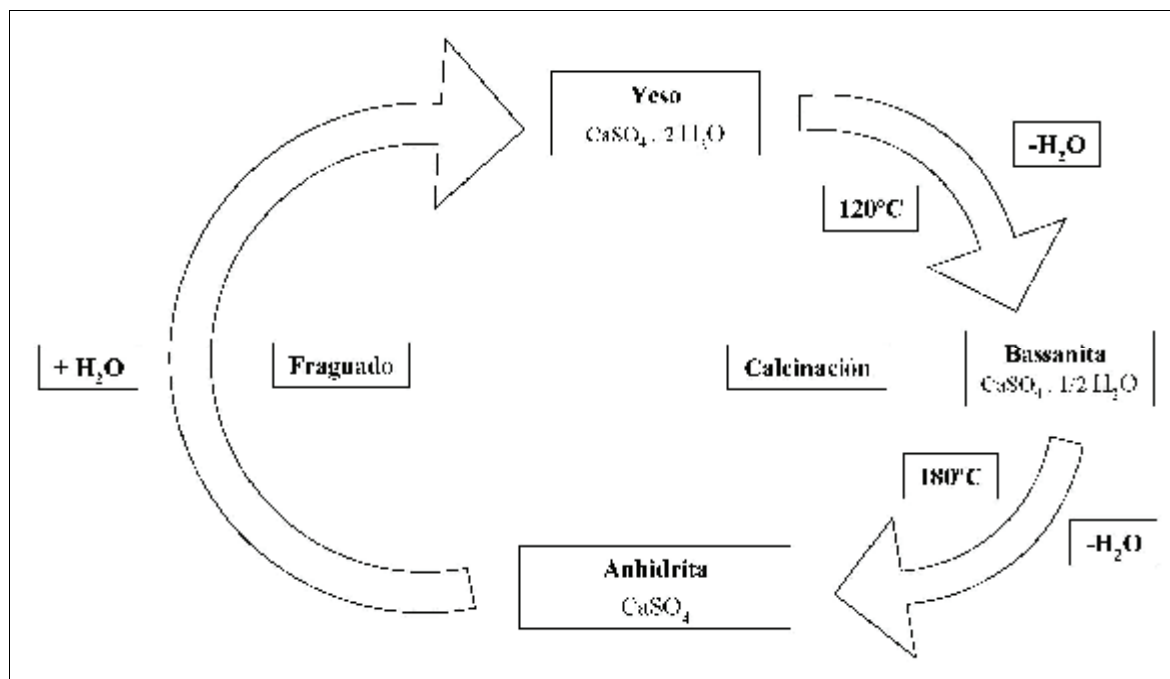


Figura 69. Ciclo del yeso.

En la primera parte del ciclo, el hemihidrato de yeso se obtiene a partir del siguiente proceso reactivo:



La temperatura de calcinación del yeso es variable y su rango puede ser muy amplio, desde 60°C hasta 1200°C, obteniéndose diferentes fases y estados alotrópicos que pueden coexistir debido a la complejidad del sistema (Tabla 54). Según la temperatura de cocción, el sulfato que se forma presenta características diferentes (Arredondo, 1961; Wirsching, 1985; Gárate, 1999; Sanz, 2009):

- Entre 100-180°C se obtiene el hemihidrato, del que existen dos formas alotrópicas denominadas hemihidrato (α) y hemihidrato (β):

+ Entre 100°C-120°C, se obtiene la variedad α del hemihidrato. El proceso térmico es muy restringido y tiene lugar en atmósfera saturada (en autoclave o en disolución salina) y presión superior a 1 bar. Esta variedad presenta unas propiedades técnicas superiores a las del hemihidrato (β) (Tabla 54).

+ Entre 120-180°C, se obtiene la variedad β del hemihidrato, a presión atmosférica. También denominado yeso cocido, es el componente más importante del yeso comercial.

Respecto al proceso de transformación del hemihidrato de yeso a anhidrita, cabe destacar que se produce por la salida del agua y la reordenación de la estructura cristalina. En la fabricación industrial, es difícil que se obtengan fases puras, siendo habituales las mezclas en función del

tiempo de cocción y la temperatura. No obstante, podemos diferenciar distintos tipos de anhidrita en función de la temperatura:

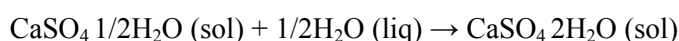
- Entre 150 y 380°C se obtiene la anhidrita III o anhidrita soluble.
- Entre 380 y 1200°C se obtiene la anhidrita II o insoluble (sobrecocida).
- Entre 1200 y 1350°C se obtiene la anhidrita I, fase no estable que se transforma en anhidrita II al bajar la temperatura <1200°C. También denominada yeso hidráulico.
- A temperatura >1350°C, se produce la disociación térmica dando lugar a la transformación total en CaO y SO₃.

En la Tabla 54 se recogen las propiedades principales de las distintas variedades alotrópicas originadas durante el proceso de deshidratación del yeso.

Temperatura	Componente	Nomenclatura	Características
Tª ambiente	CaSO ₄ ·2H ₂ O	yeso natural, Dihidrato, piedra de yeso, aljez	Alta conductividad térmica Dureza y resistencia bajas Soluble en agua (2.2 g/L a 20°C)
120-180°C	α CaSO ₄ · ½H ₂ O	Hemihidrato (α)	Compacto, cristales gruesos (aciculares) Fraguado rápido 10 veces más resistente que el β
120-180°C	β CaSO ₄ · ½H ₂ O	Hemihidrato (β), yeso cocido	Esponjoso, microcristalino Fraguado más lento que α Menos resistencia mecánica que α
150-380°C	CaSO ₄	Anhidrita III, soluble	Muy inestable. Gran avidez por el agua
380-1200°C	CaSO ₄	Anhidrita II, insoluble, sobrecocida	Textura estable. Similar anhidrita natural Fraguado muy lento Necesidad de acelerantes
1200-1350°C	CaSO ₄	Anhidrita I, yeso hidráulico	Inestable. Pasa a AnhidritaII a <1200°C Fraguado muy lento
>1350°C	CaSO ₄	Disociación térmica	Transformación total en CaO y SO ₃

Tabla 54. Características de las distintas variedades alotrópicas del yeso.

Por otra parte, en la fase de hidratación del hemihidrato de yeso, éste en contacto con el agua se vuelve a hidratar produciéndose la reacción inversa a la anterior:



Este proceso conocido con el nombre de fraguado del yeso, transcurre en tres etapas: hidratación, cristalización y endurecimiento. La hidratación del 95% del yeso tiene lugar en tres minutos aproximadamente y finaliza en menos de dos horas. Durante el fenómeno de fraguado se produce un aumento de volumen (expansión 0.3-1.5%) y un desprendimiento de calor (reacción exotérmica) (Arredondo, 1961; Gárate, 1999).

En el fraguado del yeso influyen diferentes factores, entre los que cabe destacar los siguientes: relación yeso/agua, temperatura del agua de amasado, tiempo transcurrido desde su deshidratación y el tamaño de las partículas o su finura del molido. Una de las propiedades más importante del yeso es su rapidez del fraguado, siendo comúnmente modificada mediante retardadores de fraguado, en el proceso de fabricación industrial (Ontiveros, 2001; Mas i Barberá, 2006).

El fraguado del yeso así como la influencia de distintos aditivos en la velocidad de este proceso, serán discutidos más adelante.

3.1.3.2 Árido

Los áridos utilizados más comúnmente en la fabricación de morteros históricos han sido los siguientes:

- De composición silícea: Arenas graníticas o cuarcíticas tanto de ríos como de aluviones, arena marina y también puzolanas o tobas volcánicas.
- De composición calcárea: Preferentemente calizas, dolomías y materiales fosilíferos.
- Mixtos: Resultantes de la mezcla de los anteriores.
- Otros áridos entre los que se encuentran arcillas, fragmentos de cerámica, piezas de morteros reutilizadas o marmolina.

Actualmente, la norma UNE 83-800-94 define este componente como el material pétreo natural o artificial cuyo tamaño está comprendido entre 0.075 y 5 mm. El árido constituye por lo general el 80% aprox. de la masa total del mortero y determina en gran parte su comportamiento. Su finalidad principal es la de estabilizar el volumen, hacer de relleno y disminuir la retracción durante el secado del material.

Según la normativa NBE-FL90, la definición de arenas para los morteros incluye a las naturales como las que proceden de río, playa, o bien mezcla entre ellas y las artificiales las que proceden de trituración y machaqueo en cantera.

Además de la composición, existen otras características del árido que van a condicionar el comportamiento final de un mortero como son su distribución granulométrica, tamaño y forma de los granos. La morfología de los áridos puede ser muy variada debiendo primarse las superficies

rugosas o angulosas frente a las planares ya que permiten mejor adherencia entre el aglomerante y el árido. Además, la granulometría tiene que ser variada, por distribución de tamaños, de forma que favorezca el empaquetamiento entre partículas (Cazalla y De la Torre, 2003).

Según Cazalla (2002), en la actualidad se recomienda por lo general el empleo de árido para la fabricación de morteros de construcción con las siguientes características principales; que sea un árido limpio, bien seleccionado y con buena distribución granulométrica evitando tamaños de grano uniforme que puedan generar problemas en la mezcla, que posea unas correctas propiedades mecánicas y de durabilidad, una buena adherencia y que no contenga fases minerales que puedan provocar efectos perjudiciales al mortero como reacciones álcalis-árido, retracción de la pasta o alta reactividad expansiva.

3.1.3.3 Aditivos

Se consideran aditivos a las sustancias añadidas a la mezcla con el objeto de mejorar las características finales del mortero (UNE 83-200-84).

Entre la tipología de aditivos empleados en morteros históricos podemos diferenciar básicamente entre aditivos inorgánicos y aditivos orgánicos. En el primer grupo se incluyen sustancias naturales entre las que se encuentran arcillas, fragmentos de ladrillo o puzolanas naturales o artificiales cuya función ha sido tradicionalmente la de proporcionar carácter hidráulico al mortero. Dentro de los aditivos orgánicos se incluyen sangre animal, leche, huevos, carbón o azúcar cuyas múltiples funciones en los morteros antiguos se resumen en la Tabla 55.

En la actualidad, se ha generalizado el uso de aditivos obtenidos mediante procedimientos sofisticados. Entre sus principales funciones destacan la de disminuir o aumentar la porosidad del material, facilitar la plasticidad, acelerar o retardar el fraguado de la pasta o aumentar el grado de consistencia y durabilidad del mortero. Así, existen aditivos hidrofugantes, fluidificantes, acelerantes y retardadores del fraguado o colorantes, entre otros.

No se pretende efectuar aquí una revisión pormenorizada de los aditivos empleados en morteros de construcción. Se detallan a continuación las principales características de los aditivos con capacidad de acelerar y retardar el fraguado del yeso y, en concreto, del ácido tartárico por ser el usado para la fabricación de los distintos morteros de restauración y ser por tanto un objetivo específico de esta memoria.

Aditivos	Funciones
Clara de huevo	Accelerador y retardador del fraguado, plastificante
Azúcar	Accelerador del fraguado, resistencia a la escarcha
Gelatina	Incrementa de la durabilidad
Gluten	Incrementa la adherencia, retardador del fraguado
Caseína	Incrementa la adherencia
Albúmina	Incrementa la adherencia, plastificante
Cerveza	Incrementa la durabilidad
Orina	Incrementa la durabilidad
Leche	Plastificante
Aceite mineral	Plastificante
Glicerina	Plastificante
Glucosa	Plastificante
Sangre	Retardador del tiempo de fraguado
Sacarina	Retardador del tiempo de fraguado

Tabla 55. Propiedades de los aditivos orgánicos. Tomada de Ontiveros, 2001.

Ácido Tartárico

El yeso como producto industrial, es habitualmente aditivado para su empleo más eficaz en construcción. Es común el empleo de acelerantes, espesantes, plastificantes, aireantes o defloculantes aunque entre todos ellos, los más importantes son los aditivos que actúan retardando la velocidad de su fraguado.

Como hemos visto anteriormente, el proceso del fraguado del yeso presenta una gran complejidad ya que en él influyen multitud de factores físico-químicos. El estudio experimental del fraguado del yeso ha sido una constante en la investigación tecnológica de este material, aunque en la actualidad, sigue siendo una cuestión muy debatida y todavía no resuelta.

Generalmente, la mayoría de los autores admiten la teoría de Le Chatelier denominada “teoría del crecimiento cristalino” y que consiste en tres fases (Singh y Middendorf, 2007; Sanz, 2009).

En la primera (periodo de inducción), tras el amasado del hemihidrato con agua las fases anhidras se disuelven parcial o totalmente, liberando iones sulfato y calcio en el seno de la disolución, que en poco tiempo queda sobresaturada respecto al yeso. A partir de esta disolución puede cristalizar el yeso por formación espontánea, o lo que es más probable, a partir de núcleos de dihidrato que han permanecido sin modificar tras la cocción. Esta fase termina con el principio de fraguado.

Durante la segunda fase, se disuelven nuevas cantidades de hemihidrato y anhidrita y se produce el crecimiento cristalino del dihidrato. Los cristales de yeso presentan hábitos aciculares y cristalizan en superficies favorables del hemihidrato en disolución o sobre los gérmenes.

Por último, en la tercera fase del proceso se produce un crecimiento de los cristales por contacto intercrystalino formando agrupaciones de forma radial y causando así un aumento de la resistencia de la masa fraguada.

Según (Gárate, 1999), los retardadores de fraguado del yeso se pueden dividir en tres grupos dependiendo del mecanismo de su acción:

- Sustancias que disminuyen la solubilidad del yeso: glicerina, alcohol, acetona, azúcares, ácidos cítrico y fosfórico y algunas sales inorgánicas tales como cloruros y sulfatos de sodio y potasio.
- Sustancias que modifican la estructura cristalina: acetato cálcico y carbonatos de calcio y magnesio.
- Sustancias orgánicas de elevado peso molecular, que actúan como coloides protectores: cola, queratina, caseína, albúmina de huevo, goma arábiga y proteínas hidrolizadas.

Como indica (Arredondo, 1961), las sustancias utilizadas para modificar la velocidad de fraguado del yeso, tienen frecuentemente efectos secundarios que pueden influir favorable o desfavorablemente en otras propiedades del material. Por lo general, los retardadores elevan indirectamente la dureza y la resistencia del yeso porque permiten disminuir la cantidad de agua añadida a la mezcla, aunque también pueden provocar retracción o aumento de porosidad en la masa de yeso.

El ácido tartárico se incluye dentro de los retardadores que disminuyen la solubilidad del yeso. Esta sustancia se engloba dentro del grupo de los ácidos orgánicos débiles (ácidos carboxílicos). De entre ellos, el ácido cítrico es el retardador más eficaz.

Como se indica en la literatura (Badens *et al.*, 1999; Vellmer *et al.*, 2006; Singh y Middendorf, 2007), los ácidos carboxílicos alteran las propiedades superficiales de los cristales, lo cual lleva a cambios en la tasa de nucleación y a cambios morfológicos producto de diferencias en el proceso de crecimiento cristalino. Respecto al proceso de fraguado, estas sustancias actúan durante el periodo de inducción, retardándolo. Así, los ácidos carboxílicos son adsorbidos por los núcleos de dihidrato ralentizando su desarrollo y produciendo con ello las modificaciones morfológicas posteriores.

En el capítulo correspondiente se discutirá el efecto del ácido tartárico empleado como aditivo en los morteros de restauración fabricados en esta investigación, así como las posibles modificaciones en las propiedades del material.

3.1.4 Morteros de yeso

Las características que han de reunir los morteros de yeso y los métodos que se deben emplear para la determinación de sus propiedades, vienen definidas por el pliego general de condiciones para la recepción de yesos (RY-85) y más recientemente por las normas UNE-EN 13279-1, 2.

3.1.4.1 Propiedades de los morteros de yeso

Las principales propiedades de estos morteros son su mediana dureza, fraguado muy rápido, resistencia al fuego, gran adherencia, baja retracción y alta conductividad térmica. Sus principales inconvenientes son su escasa resistencia a los agentes atmosféricos y sobre todo su relativa solubilidad al agua.

El empleo del yeso se restringe hoy en día fundamentalmente al revestimiento de interiores, como capa tendida sobre ladrillos y morteros, material auxiliar de agarre o como elemento prefabricado con fines decorativos (Alejandre, 2002).

En la norma UNE-EN 13279-1, se recogen los distintos tipos de yeso para la construcción y sus especificaciones. En la Tabla 56, se resumen las características principales de cada uno de ellos.

Designación	Contenido en yeso	Contenido en cal	Tiempo inicio de fraguado* <i>min</i>	Resistencia Compresión <i>MPa</i>	Resistencia Flexión <i>MPa</i>
<i>Yeso de construcción</i>	>50	< 5	≥ 20	≥ 2.0	≥ 1.0
<i>Mortero de yeso</i>	<50	< 5			
<i>Mortero de yeso y cal</i>	>50 ó <50	> 5			
<i>Yeso de construcción aligerado</i>	>50	< 5			
<i>Mortero aligerado de yeso</i>	<50	< 5			
<i>Mortero aligerado de yeso y cal</i>	>50 ó <50	> 5			
<i>Yeso de construcción (↑dureza)</i>	>50	< 5	-	≥ 6.0	≥ 2.0

Tabla 56. Características de los tipos de yesos para la construcción. Norma UNE-EN 13279-1. (*) Yeso de aplicación manual.

Como se indica en la norma UNE-EN 13279-1, los morteros de yeso presentan un contenido inferior al 50% en sulfato de calcio como componente activo principal y un contenido en cal (hidróxido de calcio) inferior al 5%, pudiendo ser añadidos a la pasta aditivos y agregados.

En la fabricación de este tipo de morteros ha de tenerse en cuenta que las propiedades de estos materiales son diferentes a las de los materiales de yeso sin áridos, lo que influye en las modalidades de puesta en obra. Además, distintas características de los morteros de yeso como

cantidad de agua de amasado, tiempo de fraguado, porosidad y resistencia mecánica dependerán a su vez de la naturaleza de los áridos (Gárate, 1999).

A pesar de los muchos detractores con los que cuenta el yeso actualmente, cuando se pretende su empleo en fábricas exteriores que puedan estar expuestas a la acción del agua, históricamente se han fabricado productos a base de yeso capaces de trabajar tanto en muros exteriores (morteros de junta y revestimiento) como interiores (pavimentos, enlucidos). Son numerosas las referencias en la literatura de su uso no sólo en España, sino también en edificios históricos de distintos países (Middendorf y Knofel, 1998; Luxán *et al.*, 2000; Fisher y Vtorov, 2002; Bustamante y Sánchez de Rojas, 2007; Freire *et al.*, 2008). En muchos casos, se ha determinado que el yeso se usó mezclado con cal o incorporándole distintos aditivos orgánicos como leche, caseína, colas, jabones, etc. (Luxán *et al.*, 1995; Genestar y Pons, 2003).

En la actualidad, la posibilidad del empleo del yeso en exteriores es una idea de gran atractivo por la economía, versatilidad y buen comportamiento de estos materiales ante las demandas ambientales. En (Sanz, 2009) se realiza una amplia recopilación de las posibilidades fundamentales que existen a la hora de desarrollar yesos con prestaciones para su empleo en exteriores. De entre ellas, la destacada en este trabajo para la fabricación de morteros de restauración es la adición de cal a la mezcla siguiendo la tradición artesanal.

3.1.4.2 Morteros de yeso-cal

Los morteros artesanales fabricados mediante una mezcla de yeso y cal se utilizan desde tiempo inmemorial en construcción y decoración como morteros de junta o de revoco, o como yesería o estuco. En España, su empleo en la edificación se extendió tras la invasión árabe de la Península Ibérica, en el siglo VIII. Tradicionalmente, estos morteros han sido mezclados con proporciones variables de áridos generalmente silíceos (arena en la casi totalidad de los casos) y en muchos casos también aditivos orgánicos e inorgánicos de todo tipo para retardar el fraguado del yeso o mejorar las prestaciones de la mezcla. Estos morteros se conocen comúnmente con el término de “trabadillos” (Dorrego *et al.*, 1998).

La combinación de yeso y cal aérea para fabricar morteros ha demostrado propiedades muy aprovechables ya que incorpora parte de las ventajas de la cal y el yeso; rápida capacidad de cubrición, mejora de la trabajabilidad de la pasta retardando el fraguado del yeso e incremento de la resistencia mecánica y durabilidad a largo plazo del material debido a la lenta carbonatación de la cal y por lo tanto, progresivo endurecimiento (Luxán *et al.*, 2000; Genestar y Pons, 2003).

Por otra parte, las mezclas de yeso con cales hidráulicas o cementos, no son recomendables para la fabricación de morteros de construcción. Como se indica en la bibliografía (Blanco-Varela *et al.*, 2003, Tesch y Middendorf, 2006), estas mezclas pueden dar lugar a un compuesto altamente

expansivo al reaccionar dicho yeso con los aluminatos y silicatos presentes en estos materiales formando minerales de reacción como ettringita y thaumasita.

Como hemos visto anteriormente, el empleo de morteros de construcción de yeso y cal está contemplado en la normativa vigente (UNE-EN 13279-1), que define estos materiales como morteros de yeso con más del 5% de cal (hidróxido de calcio) pudiendo contener distintas proporciones de agregados y aditivos.

Así, la incorporación de áridos de distinta naturaleza, unido a la diversidad de dosificaciones da lugar a una gran variedad de tipos de mortero que por sus prestaciones, facilidad y economía de preparación permiten su utilización en obras de restauración.

3.1.5 Tecnología de fabricación

La fabricación de morteros ha experimentado cambios importantes, pasando de una fabricación artesanal a una actividad industrial, utilizando productos cada vez más elaborados y procedimientos industriales que han permitido garantizar la producción de morteros de calidad.

En este avance, las formas tradicionales de fabricación de morteros han caído en desuso o incluso han desaparecido surgiendo una técnica moderna, que proporciona en el presente los materiales en el campo de las intervenciones. A pesar de ello, en la actualidad se hace necesario revitalizar determinadas actividades en este campo, de tal modo que permitan reproducir las técnicas operativas del pasado.

En este apartado nos centraremos en la evolución de la fabricación de los morteros cuyo ligante principal es el yeso, por ser el más empleado en la arquitectura mudéjar y los analizados en este trabajo.

Según (Villanueva, 2004), el yeso ha pasado por tres etapas históricas, que se corresponden con revoluciones tecnológicas en la sociedad entre las que destacan la etapa artesanal y la etapa industrial.

3.1.5.1 Etapa artesanal

La etapa artesanal empieza a construirse a partir de la revolución neolítica que se produce con la aparición de la agricultura. Esta etapa se caracterizó por una producción escasa y discontinua de materiales, una mano de obra organizada en gremios y unos medios auxiliares poco desarrollados.

Los yesos se fabricaban en hornos tradicionales y eran yesos multifásicos, que se empleaban en las cercanías de los lugares de producción y en muchas ocasiones eran fabricados por los usuarios para consumo propio (Sanz, 2009).

El horno de yeso tradicional

Los hornos de yeso se situaban en los caminos, llevándose a cabo la molienda del material cocido, en explanadas cercanas. Se construían en laderas del terreno, para aprovechar la inercia térmica y poder controlar lo más posible el viento.

En los sistemas más primitivos toda la construcción se realizaba con las piedras de yeso que finalmente se cocían, formando una especie de bóveda con los volúmenes en disminución a medida que se levantaba el horno y que permitía regular el tiro (Figura 70). El combustible consistía en ramas secas o jara.

La cocción duraba en torno a un día y medio, con alimentación continua. El final de la cocción se conocía empíricamente por el aspecto del material y de los humos. Tras el apagado, se esperaba al enfriamiento completo, para su desmontado y molienda. Esta tipología de horno tradicional se conoce en España como horno moruno.

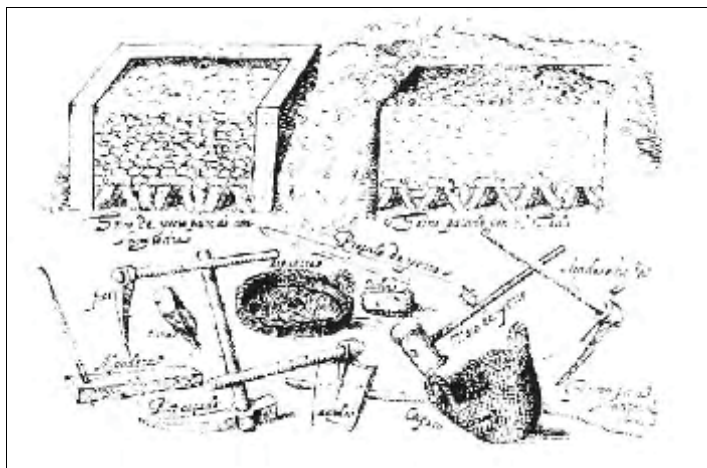


Figura 70. Horno de yeso y herramientas de yesero según Juanelo Turriano. Veintiún libros de los ingenios y las máquinas. Manuscrito de la Biblioteca Nacional. Imagen tomada de Gárate (1999).

En cuanto a los productos en sí, tradicionalmente se producían tres tipos de yesos. Las piedras más cocidas, de aspecto ennegrecido se reservaban para el yeso de pavimentos. Las piedras de mejor aspecto se molían finamente dando lugar al yeso blanco, utilizado para enlucidos. El resto, junto con la escoria se trituraban en conjunto obteniendo el yeso negro, utilizado para guarnecidos y como mortero de albañilería (Villanueva, 2004; Sanz, 2009).

Durante el largo período de tiempo que duró el sistema de producción artesanal, los hornos se fueron mejorando para facilitar las operaciones de carga, cocción, descarga y molienda. También se introdujeron silos de almacenamiento del producto para homogeneizarlo y dar lugar a la transformación final de algunas fases.

3.1.5.2 Etapa industrial

La etapa industrial se caracteriza por la producción seriada de materiales. Los yesos industriales son yesos más controlados, sujetos a protocolos de fabricación y que se comercializan fuera del ámbito inmediato de la fábrica.

Aunque se conocen múltiples procesos industriales para la obtención del yeso, sólo unos pocos se utilizan en los países industrializados. Según (Arredondo, 1961; Wirsching, 1985), las distintas etapas de fabricación del yeso son:

Explotación de canteras

El yeso de origen natural se extrae de canteras generalmente a cielo abierto o de canteras subterráneas. La extracción del aljez se realiza principalmente mediante perforación y voladura. La piedra barrenada se presenta en grandes bloques que contienen hasta un 3% de humedad (agua de cantera).

Trituración

La piedra se transporta a las plantas de trituración mediante cintas transportadoras. Para la reducción del tamaño de la piedra, se utilizan machacadoras de impacto o de mandíbulas para la reducción a tamaño intermedio y molinos de rodillo o de martillo para obtener los tamaños de partícula más pequeños. El tamaño del grano viene determinado por el sistema de calcinación o por el uso final al que vaya destinado el yeso fabricado.

Cocción

Generalmente, la piedra extraída y triturada es homogeneizada antes de su calcinación. El hemihidratado de yeso se obtiene por calcinación en seco a temperaturas entre 120-180°C. Dependiendo de la finalidad del producto también se fabrican yesos sobrecocidos que se obtienen mediante procedimientos de calcinación en seco a temperaturas comprendidas entre 300-900°C (anhidrita calcinada).

Existen distintos tipos de hornos que han sido utilizados para la cocción del yeso y que pueden clasificarse según la Figura 71, aunque el más empleado para la obtención de hemihidrato en la actualidad es el horno rotativo. En este horno, los gases calientes se producen en una cámara de combustión de ladrillo y están alineados con la zona de alimentación del aljez consiguiéndose una eficiencia térmica elevada. El tiempo de permanencia de la piedra de aljez en el horno está autorregulado pudiendo verse incrementado con el tamaño de partícula. El crudo no deshidratado es recogido en el silo de almacenamiento y añadido en pequeñas cantidades al yeso calcinado. Las plantas de hornos rotatorios están totalmente automatizadas y pueden ser controladas generalmente por un solo operario.

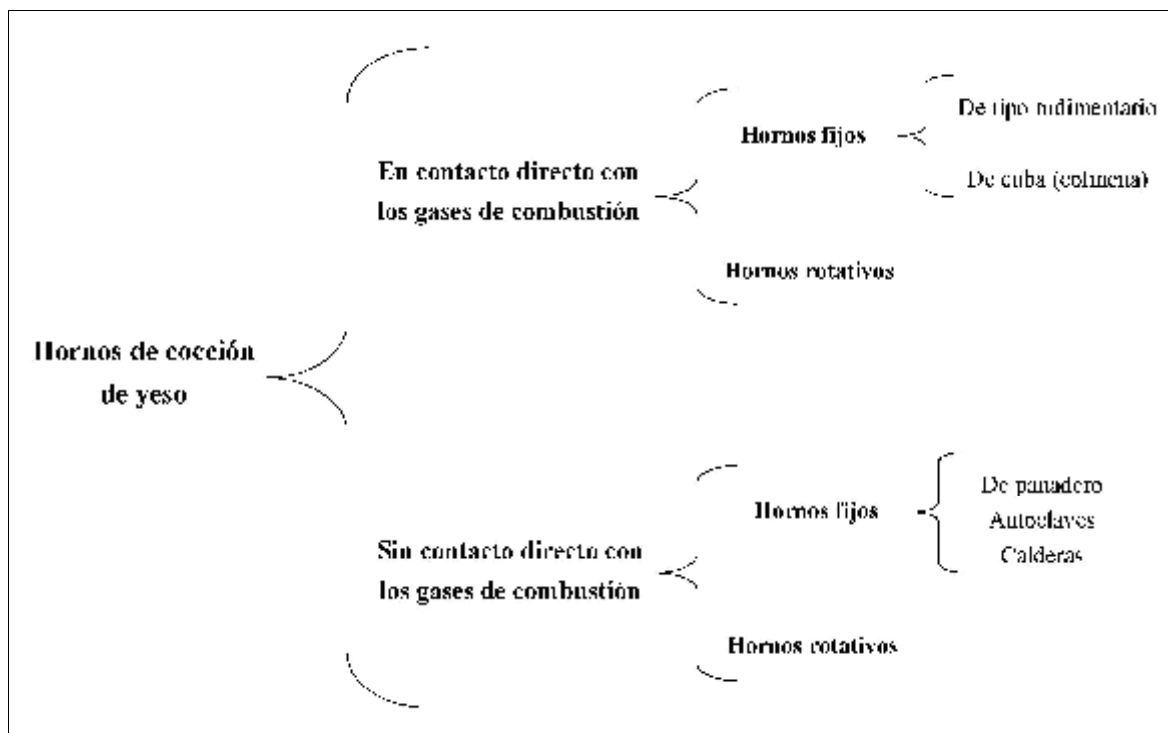


Figura 71. Tipos de hornos industriales de cocción del yeso. Tomado y adaptado de Arredondo (1961).

3.1.6 Propiedades de los morteros históricos

La determinación de las propiedades de estos materiales mediante distintos análisis y ensayos es vital para su completa caracterización. Tradicionalmente, en el estudio del mortero y dependiendo de la información que suministran, podemos diferenciar entre el análisis petrográfico-mineralógico, químico y el análisis de las propiedades físico-mecánicas.

El estudio petrográfico permite conocer la naturaleza y proporción de los componentes del mortero (ligante y árido). De forma complementaria, el estudio de la composición mineralógica tiene como finalidad obtener información sobre las distintas fases minerales cristalinas o amorfas presentes en el mortero. Es importante a su vez, conocer las propiedades texturales del mortero como son la dosificación del ligante, la relación ligante/árido y la distribución granulométrica, proporciones, forma o tamaño de los distintos áridos. Por último, el análisis químico de los morteros persigue la determinación de su composición, con mayor o menor exactitud en función de los objetivos del trabajo.

Por su parte, la caracterización del comportamiento físico-mecánico en morteros antiguos es dificultosa debido a la falta de material del que normalmente se dispone y el volumen necesario de muestras que muchos de estos ensayos requieren.

La distribución del sistema poroso es una de las propiedades fundamentales para caracterizar a los morteros. La porosidad determina la facilidad de circulación de agua y aire en el interior del

material y, en gran medida, condiciona otra serie de características físico-mecánicas del mortero como son la dureza o la resistencia mecánica.

Las propiedades mecánicas están encaminadas a determinar la dureza del mortero, propiedad en la que influyen sus componentes principales (ligante y árido) y el grado de cohesión entre ellos. Suele determinarse la dureza superficial y las resistencias a compresión y flexión, llegando a constituir la resistencia a compresión, un requisito esencial que tiene que cumplir cualquier tipo de mortero. Los factores que tienen influencia en las resistencias abarcan desde la naturaleza y calidad de las materias primas, dosificación y forma de ejecución del material hasta el evidente factor de la existencia de factores agresivos a lo largo del tiempo.

3.2 Objetivos de la investigación del mortero histórico

El presente trabajo se centra en el estudio del mortero histórico empleado en tres monumentos de estilo Mudéjar de la comunidad de Aragón. La singularidad de la composición de morteros mixtos de yeso y cal y/o exclusivamente de yeso, es en la actualidad, un aspecto muy poco tratado en el estudio del comportamiento de materiales. De ahí que a pesar de la falta de antecedentes, ha resultado de interés el conocer no solo su composición y /o dosificación, sino también en la medida de lo posible, el proporcionar unas pautas de comportamiento una vez puesto en obra.

El objetivo principal del estudio se refiere a la caracterización de los distintos tipos de mortero seleccionados (juntas, revestimiento, enlucido), desde un punto de vista petrográfico-mineralógico, químico y físico-mecánico, mediante la aplicación de distintas técnicas analíticas y ensayos normalizados. A partir del análisis de las propiedades que caracterizan a estos materiales podremos conocer las pautas y procesos de alteración que influyen en el deterioro de los Monumentos.

Partiendo de su caracterización, se pretende clasificar composicionalmente los distintos morteros investigados, valorar su calidad técnica, así como diseñar morteros de restauración con características compatibles a los morteros antiguos y con el resto de materiales que constituyen la fábrica.

De forma paralela, es objeto de esta investigación la reconstrucción de la secuencia estratigráfica de los morteros de enlucido recogidos en distintas zonas de la iglesia de Sta. María de la Huerta. Esta reconstrucción estará sustentada en la propia caracterización de los materiales y en la información histórica. El estudio estratigráfico de los enlucidos permitirá concretar aspectos como la evolución decorativa y constructiva de los acabados interiores del templo.

Asimismo, se realizará el estudio arqueométrico con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre los procesos tecnológicos que han intervenido en la fabricación de estos materiales; naturaleza de las materias primas, composición y características de ligante y árido, dosificación de la mezcla ligante/árido y las técnicas empleadas en su elaboración.

A continuación, se describen los objetivos específicos que se pretenden cubrir en el estudio del mortero histórico:

❖ Caracterizar el conjunto del material de construcción desde un punto de vista petrográfico-mineralógico, químico y físico-mecánico con un doble objetivo:

- Clasificar composicionalmente cada tipología de mortero seleccionado.
- Evaluar el estado de conservación de los morteros históricos y valorar su calidad técnica para uso constructivo y su comportamiento en obra.

- ❖ Comparar las características de los morteros históricos (junta y revestimiento) de distintas partes de cada edificio, o entre conjuntos arquitectónicos del mismo Monumento. Comprobar si existe alguna relación entre composiciones distintas y etapas constructivas diferenciadas.
- ❖ Comparar las características entre los morteros (junta y revestimiento) de los distintos Monumentos estudiados y establecer diferencias y similitudes.
- ❖ Llevar a cabo a partir de la caracterización de los morteros de enlucido de la iglesia de Sta. María de la Huerta, su reconstrucción estratigráfica y conocer la evolución decorativa de estos acabados.
- ❖ Realizar el estudio arqueométrico del material antiguo para determinar los procesos tecnológicos que han intervenido en la fabricación de estos morteros.

3.3 Metodología experimental

La completa caracterización del mortero mudéjar se llevó a cabo mediante la aplicación de una serie de técnicas analíticas y de ensayos normalizados entre los que se incluyen el análisis petrográfico-mineralógico y químico y el estudio de las propiedades hídricas (distribución de la porosidad y del tamaño de poro) y de la resistencia mecánica de estos materiales.

3.3.1 Técnicas instrumentales

Las técnicas analíticas empleadas en el estudio del mortero fueron las siguientes.

3.3.1.1 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)

El estudio petrográfico-mineralógico se llevó a cabo con un microscopio óptico de polarización (MO), modelo Olympus AX70 con equipo de microfotografía, del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Las láminas delgadas se elaboraron con direcciones de corte perpendiculares a los bordes de los fragmentos con el fin de observar posibles modificaciones composicionales y texturales desde el borde externo al borde interno de las muestras. Además, se les aplicó la tinción mixta con rojo de alizarina para la distinción entre los carbonatos, calcita y dolomita.

El análisis petrográfico proporciona información fundamental sobre las características del mortero histórico. Permite identificar la naturaleza de las distintas especies minerales que constituyen el árido del producto elaborado, así como la composición del aglomerante, su grado de cristalinidad y distribución en caso de mezcla de ligantes.

Igualmente, con el MO puede realizarse el análisis textural mediante la determinación de la distribución del tamaño de grano del árido y la dosificación ligante/árido así como la caracterización de la macroporosidad (morfología, tamaño y grado de conexión). Esta técnica resulta muy útil en el estudio de las zonas de contacto entre la matriz y el árido, especialmente por la observación de aureolas de reacción. Además, en el estudio del deterioro, la observación bajo lámina delgada ayuda a realizar una evaluación del daño experimentado por estos materiales.

3.3.1.2 Análisis textural mediante Tratamiento Digital de Imágenes (TDI)

El análisis textural de los morteros se completó con el tratamiento digital de microfotografías representativas de las pastas (TDI), en condiciones de luz polarizada plana y cruzada. Estas imágenes fueron tratadas con el software informático de análisis Adimag 1.2., elaborado por el Servicio de Tratamiento Digital de Imagen de la Universidad de Zaragoza.

Este software permite realizar la transformación de una primera imagen mediante la aplicación de una serie de parámetros (calibrado, segmentación, cribado, filtro y relleno), en una imagen final (máscara) a partir de la cual se realizan los análisis morfométricos.

Los valores obtenidos se recogen en una hoja de cálculo, para su posterior tratamiento y representación gráfica. Para el empleo de esta técnica se eligieron como prototipo únicamente morteros de la iglesia de San Gil. Previamente, las muestras fueron analizadas bajo MO, seleccionando aquellas que, siendo representativas, presentaran las mayores variaciones texturales.

La aplicación del tratamiento digital de imágenes es una herramienta muy útil para la estimación de la dosificación ligante/árido y de las proporciones relativas de los distintos tipos de áridos existentes, así como la porosidad del mortero, con la lógica limitación del tamaño de poro visible al máximo aumento del microscopio. Asimismo, el análisis de la distribución de la granulometría de los áridos aporta información sustancial para la clasificación del material y el análisis de la tecnología utilizada en la producción del mortero.

3.3.1.3 Análisis químico-mineralógico

El estudio químico-mineralógico se realizó mediante la combinación de tres técnicas analíticas; Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos-X (DRX) y Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG).

Los morteros fueron analizados de forma íntegra, sin separar sus componentes principales, en este caso ligante y áridos. Previamente, las muestras se tamizaron con un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula por debajo de 63 μm , mezclando fragmentos significativos del centro y del borde externo, para evitar diferencias relativas a la profundidad de carbonatación.

El análisis de las muestras se realizó en los laboratorios del Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción (IETcc), ubicado en Madrid.

Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojos se basa en que para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo así el campo dieléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y causar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Esta técnica se usó como método instrumental cualitativo para la identificación de los componentes principales de los morteros y de los posibles productos de reacción, complejos de detectar mediante otras técnicas analíticas. Se utilizó un espectroscopio de infrarrojos modelo

Nicolet 6700 de doble haz, de doble red de difracción, con posibilidad de registro entre 4000 y 400 cm^{-1} , y una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

La preparación de la muestra incluyó la pulverización, secado, mezclado y prensado de fragmentos significativos del centro y del borde externo de las muestras junto con bromuro potásico (KBr), obteniéndose la pastilla necesaria para la medida. Previamente a la realización de la medida, debe llevarse a cabo un background para eliminar las posibles interferencias con el entorno (humedad, cantidad de oxígeno). Los números de onda correspondientes a las absorciones características de la muestra se cotejan con los estándares para identificar por posición y forma de las bandas los compuestos presentes en las muestras.

Difracción de Rayos-X (DRX)

La caracterización químico-mineralógica cualitativa de las distintas fases cristalinas, se completó con los datos de difracción de rayos-X (DRX) por el método de polvo cristalino desorientado. Los registros difractométricos se obtuvieron con un equipo Phillips XPert MPD PRO utilizando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito, que trabaja a 40 kV y 30 mA, con rendija automática de divergencia, en barridos con paso angular de 0.02 y 0.5 segundos de tiempo de paso. Los intervalos angulares registrados fueron de 5-60° (2 θ). Durante la toma de datos las muestras se rotaron a 15°/min. Para el tratamiento de los datos se usó el software Eva basado en el método de las intensidades de referencia, con opciones de búsqueda en la base de datos ICDD.

Por otra parte, se realizó el análisis semicuantitativo utilizando los poderes reflectantes de los minerales más comunes presentes en las muestras (Tabla 57), tomados de la bibliografía (Schultz, 1964; Barahona, 1974; De la Torre, 1995). El error de medida mediante este método se sitúa en torno al 5-10%, dada la relación de tipo no lineal existente entre la intensidad de los picos y la concentración de las fases (debido a la posible existencia de orientaciones preferentes).

Especie Mineral	2θ	d (Å)	Poder reflectante
<i>Filosilicatos (illita-moscovita)</i>	8.8	10	1.0
<i>Yeso</i>	11.6	7.56	1.5
<i>Anhidrita</i>	25.5	3.49	1.5
<i>Cuarzo</i>	26.7	3.34	1.5
<i>Plagioclasa (Anortita)</i>	28.1	3.17	0.97
<i>Calcita</i>	29.4	3.03	1.0
<i>Dolomita</i>	31.4	2.85	1.0

Tabla 57. *Ángulo 2 θ , valores de espaciado de la reflexión de intensidad máxima y poderes reflectantes característicos de las distintas especies minerales detectadas.*

Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)

Los métodos térmicos consisten en la respuesta de una sustancia sometida a un programa de temperatura controlado. Existen diversas técnicas que analizan este tipo de respuesta y entre ellas el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD) fueron particularmente las usadas en esta investigación.

El ATG se basa en la medida continua de la variación del peso de las muestras, obteniéndose las curvas termogravimétricas derivadas. Su aplicación más relevante es la separación cuantitativa de los componentes de una muestra. Por su parte, mediante el ATD se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia. Este análisis da una idea de las transformaciones físico-químicas que tienen lugar en una sustancia y las temperaturas a las cuales esas transformaciones aparecen. Se obtuvieron simultáneamente ambos registros.

Tras una adecuada homogeneización de las muestras seleccionadas, se utilizó para el análisis un equipo TA SDT Q600 que opera en condiciones de atmósfera de nitrógeno, con alúmina como material inerte de referencia y un intervalo de medida que varía entre la temperatura ambiental y 1000°C. La velocidad de calentamiento es de 4°C/minuto para el tramo hasta 250°C y de 10°C/minuto hasta el final del experimento.

La información que aporta esta técnica resulta de gran utilidad en el estudio de los morteros ya que, por una parte, permite realizar un análisis mineralógico cualitativo a partir de la temperatura de descomposición de las fases presentes y, por otra, un análisis cuantitativo preciso gracias a la gran sensibilidad y exactitud de la técnica, a partir de los porcentajes de pérdida de peso de las fases existentes.

3.3.1.4 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM)

El conocimiento de las características y distribución del sistema poroso es muy importante, ya que de él dependen otros parámetros hídricos que determinan la durabilidad del mortero.

Mediante Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM), se caracterizaron la porosidad abierta, la distribución del tamaño medio de poro y la densidad real y aparente de las muestras. La distribución del tamaño de poro se calcula a través de un modelo ideal que supone que los poros son perfectamente cilíndricos, aunque en realidad en un mortero son frecuentes los poros de morfología fisural y los denominados poros en cuello de botella (De la Torre, 1995).

El equipo empleado fue un porosímetro Micromeritics Autopore IV 9500 del IETcc, con registro automático de presión, de diámetro de poro, de volumen de intrusión y de área superficial de poro, con tamaños de acceso de poro entre 0.007-439 μm . Las determinaciones se llevaron a cabo sobre fragmentos irregulares, de dimensiones próximas a 1x1x1 cm.

3.3.2 Ensayos normalizados

En la determinación de las propiedades físico-mecánicas de los morteros históricos, se emplean con frecuencia diversos ensayos normalizados descritos en la normativa vigente (UNE, UNE-EN, RILEM). La caracterización de estas propiedades presenta ciertas limitaciones ya que muchas de estas determinaciones requieren una cantidad de material, con forma y tamaño normalizado, que la mayoría de las veces no es posible extraer del edificio.

Aunque la variedad de ensayos realizables es muy amplia, la normativa considera únicamente la caracterización de morteros fabricados en la actualidad. Por tanto, ante la escasa cantidad de muestra disponible y la dificultad de obtener probetas representativas con dimensiones homogéneas, únicamente fueron ejecutados ensayos mecánicos de resistencia a compresión adaptando la normativa actual al mortero histórico.

3.3.2.1 Ensayos mecánicos

Resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión (RC) se realizó según la norma UNE-EN 13279-2, sobre probetas de muestras con dimensiones de 4x4x4cm, cumpliendo los requerimientos indicados en la normativa. Para el ensayo se utilizó una prensa IBERTEST-AUTOTEST 200/10, del IETcc.

Esta propiedad de relativo interés en el material antiguo, adquiere especial relevancia en morteros de restauración. La resistencia mecánica en los morteros antiguos dependerá tanto de factores intrínsecos, como son la composición química y mineralógica, textura, porosidad y estado de conservación, como de factores extrínsecos, como el procedimiento de ensayo y las condiciones ambientales.

3.4 Resultados y Discusión

Se exponen a continuación los resultados correspondientes a la caracterización del mortero antiguo mediante las distintas técnicas analíticas y ensayos realizados. Para este estudio, el conjunto de muestras han sido agrupadas por tipología de mortero, diferenciando entre morteros de junta y de revestimiento y morteros de enlucido (sólo en Sta. María de la Huerta).

3.4.1 Caracterización petrográfica

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización petrográfica bajo el microscopio óptico de polarización (MO), de los morteros de los tres edificios se resumen en las Tablas 58-60. En ellas, se detallan aspectos de las muestras como son la naturaleza del ligante, las características texturales del mortero (macroporosidad del ligante, dosificación ligante/árido y distribución de tamaño de grano del árido), así como la estimación por observación visual de los distintos componentes mineralógicos que forman el árido.

3.4.1.1 Morteros de junta y Morteros de revestimiento

Todos los morteros de junta-revestimiento presentan bajo el MO una matriz de tamaño de grano fino (microcristalina) y de composición fundamentalmente yesífera o mixta con yeso y baja proporción de carbonato cálcico (Figura 72A). Únicamente se ha diferenciado una muestra (*MGL-37*) en Sta. María de la Huerta, con ligante de cal, por lo que sus características petrográficas han sido descritas de forma independiente al resto de los morteros.

El árido tiene una amplia distribución de tamaño de grano (limo grueso-grava) aunque destacan los áridos gruesos (0.25 mm - >2 mm), formados preferentemente por fragmentos líticos de rocas yesíferas, carbonatadas y, en menor medida, silicatadas (Figura 72A). El árido de tamaño de grano fino (0.016 mm - 0.25 mm) está compuesto a su vez por fragmentos líticos de idéntica naturaleza que los del árido grueso, aunque también se han identificado clastos monocristalinos de cuarzo y feldespatos. La estimación de la dosificación ligante/árido es muy diferente de unos morteros a otros aunque la proporción de ligante es, en la mayor parte de las muestras, muy superior a la del árido. La relación ligante/árido varía entre 5:1 y 1.5:1. Sólo una muestra de mortero de revestimiento correspondiente a Sta. María de la Huerta (*MGL-6*), presenta una dosificación de ligante mayor, en torno a 6:1 (ligante/árido).

Por otra parte, la porosidad observada en el ligante es en líneas generales alta y presenta morfologías preferentemente subredondeadas (Figura 72A). Debe tenerse en cuenta que cuando se analiza la porosidad estimada por observación visual bajo MO nos referimos siempre a términos de macroporosidad (poros >5 µm) debido a la lógica limitación del tamaño de poro visible al máximo aumento del microscopio.

Edificio	Muestras	Ligante			Macroporosidad	Relación Ligante / Árido %	Árido (%)						Accesorios	
		(%)					Árido grueso (0.25 mm - 2.5mm)	Árido Fino (0.075 mm - 0.25 mm)			Fragmentos Roca	Fragmentos Roca		Fios
		yeso	yeso-cal	cal										
Sta. María de la Huerta	MGL-2	82	--	--	alta	4.5:1	14	--	2	1	0.5	0.5		
	MGL-6	--	86	--	alta	6:1	6.5	1.5	2.5	0.5	1.5	1.5		
	MGL-7M	--	77	--	alta	3.5:1	15.5	2	2	0.5	2.5	0.5		
	MGL-8M	--	75	--	alta	3:1	17.5	0.5	1.5	0.5	4	1		
	MGL-15M	84	--	--	media-baja	5:1	10	--	2.5	1	2	0.5		
	MGL-21M	--	80	--	alta	4:1	11.5	1	2.5	0.5	3	1.5		
	MGL-23	75	--	--	alta	3:1	19	--	1.5	1	1.5	2		
	MGL-24	65	--	--	media-baja	2:1	27	--	1.5	1	3.5	2		
	MGL-37M	--	--	70	may baja	2.5:1	30	--	3	21.5	5	0.5		

Tabla 58. Características petrográficas de los morteros de unión-revestimiento de la iglesia de Sta. María de la Huerta y su estimación relativa bajo MO. FRY: Fragmento de Roca Yesífera; FRC: Fragmento de Roca Carbonatada; FRQ: Fragmento de Roca Cuarcítica; FRA: Fragmento de Roca Arenítica; FRL: Fragmento de Roca Lutítica; Qtz: Cuarzo monocristalino; Ftos: Feldespatos; Veg: Partículas de ceniza vegetal; Cha: Chamotas.; Anh: Anhidrita.

Edificio	Muestras	Ligante yeso-cal (%)	Macroporosidad	Relación Ligante / Árido	Árido (%)										Accesorios
					% Total	Árido grueso (0.25 mm - 2mm)			Árido Fino (0.075 mm - 0.25 mm)			Fragmentos Roca	Veg, Chu, Anh		
						Fragmentos Roca			Qz + Fos						
						PRY	PRV - PRQ	FRI - PRQ		FRA					
Sta. Maria Magdalena	MGD-1	65	media-baja	2:1	35	7.5	15	7	1	0.5	3.5	3.5	0.5		
	MGD-2	70	media-alta	2.5:1	30	7	10	6	3	0.5	3	3	0.5		
	MGD-3	60	media-alta	1.5:1	40	7.5	18	9	0.5	-	4	4	1		
	MGD-6	60	media	1.5:1	40	8	14	9	4	1	3.5	3.5	0.5		
	MGD-8	70	media-alta	2.5:1	30	10	7.5	6.5	3	1	1.5	1.5	0.5		
	MGD-10	75	alta	3:1	25	9.5	4.5	4.5	1.5	-	4.5	4.5	0.5		
	MGD-11	55	media-baja	1.5:1	45	18	13	7	1.5	1.5	3	3	1		
	MGD-13	80	media-alta	4:1	20	3.5	10.5	0.5	1.5	-	2.5	2.5	1.5		
	MGD-14	77	alta	3.5:1	23	9	4	1.5	2.5	0.5	4.5	4.5	1		
	MGD-15	80	muy alta	4:1	20	6	2.5	3.5	2	1	4	4	1		
	MGD-16	75	alta	3:1	25	10	5	1	3.5	1	3	3	1.5		
	MGD-17	75	alta	3:1	25	8	5	3	3	1	4.5	4.5	0.5		
	MGD-18	73	muy alta	3:1	27	10.5	6	0.5	5	0.5	4	4	0.5		
	MGD-19	75	alta	3:1	25	8.5	7.5	3	1.5	1	2	2	1.5		
	MGD-21	65	media-alta	2:1	35	13	12	4	2.5	0.5	2.5	2.5	0.5		
	MGD-24	70	alta	2.5:1	30	12	5	8	1.5	1	2	2	0.5		
	MGD-25	80	alta	4:1	20	7.5	4.5	3	1	1.5	2	2	0.5		
	MGD-27	80	muy alta	4:1	20	6	3.5	3	3	0.5	3.5	3.5	0.5		

Tabla 59. Características petrográficas de los morteros de unión-revestimiento de la iglesia de Sta. María de la Magdalena y su estimación relativa bajo MO.

Edificio	Muestras	Ligante yeso-cal (%)	Macroporosidad	Relación Ligante / Árido	Árido (%)								Accesorios
					% Total	Árido grueso (0.25 mm - >2mm)				Árido Fino (0.075 mm - 0.25 mm)		Veg. Cha. Anh	
						Fragmentos Roca				Qty + Fitos	Fragmentos Roca		
						IRV	IRC	IRV + IRC	IRL + IRQ + FRA				
San Gil	SGM-1	60	media-alta	1.5:1	40	10	11	15	1.5	1	1	0.5	
	SGM-2	75	muy alta	3:1	25	7.5	8.5	3.5	2.5	0.5	2.5	--	
	SGM-3	60	alta	1.5:1	40	8	10.5	12	5.5	2.5	1.5	--	
	SGM-4	75	media-alta	3:1	25	6	12	2.5	3	1	0.5	--	
	SGM-5	78	media-alta	3.5:1	22	5.5	4.5	5.5	4	0.5	1.5	0.5	
	SGM-6	75	media-baja	2.5:1	25	9.5	7.5	6	2.5	1.5	0.5	0.5	
	SGM-7	60	media-alta	1.5:1	40	17	6.5	9	5	1	1.5	--	
	SGM-8	75	media	3:1	25	6	7.5	8.5	1	1	0.5	0.5	

Tabla 60. Características petrográficas de los morteros de unión-revestimiento de la iglesia de San Gil y su estimación relativa bajo MO.

Matriz o Ligante

En las muestras de Sta. María de la Huerta, el ligante principal es el yeso con un tamaño de grano muy fino. Por su parte, todos los morteros que proceden de Sta. María Magdalena y San Gil así como algunas muestras de Sta. María de la Huerta, presentan como ligante una combinación de yeso y calcita microcristalina (Tablas 58-60).

El yeso aparece de forma general como un mosaico de microcristales (5-20 μm) compactos con textura uniforme. En ocasiones, se observan también agregados microcristalinos con orientación preferente, nodulizaciones irregulares o recrystalizaciones del yeso en los poros y fisuras de la matriz o de los fragmentos que componen el árido.

La calcita identificada en la matriz de los morteros, procede de la carbonatación ambiental de la cal apagada empleada como materia prima en la fabricación del material. Se caracteriza por presentar un tamaño de grano muy fino que corresponde a micrita ($<4 \mu\text{m}$) y se encuentra dispersa en la matriz, aunque también se ha observado calcita de tamaño mayor (esparita o microesparita, $>4 \mu\text{m}$). La combinación de ambos componentes del ligante (yeso y calcita), se observa al MO como una masa oscura y de baja cristalinidad.

Además, se ha identificado cal viva (CaO) concentrada en zonas específicas de la matriz de algunas muestras, como resultado de una incompleta reacción de carbonatación del ligante (Figura 72B). En zonas puntuales, son visibles bordes de reacción ya sea englobando a los áridos (Figura 72E) o en la interfase matriz-árido, como consecuencia de la carbonatación diferencial del ligante. Los carbonatos formados durante la carbonatación de la cal podrían ser, al menos parcialmente, carbonatos amorfos o con bajo grado de cristalinidad (Montoya *et al.*, 2003). Finalmente, tapizando la porosidad ha sido identificada también precipitación de calcita (microsparita 4-20 μm) y sobre todo, de yeso secundarios.

Árido

La naturaleza de los áridos inorgánicos presentes en las muestras es variada, pero mayoritariamente están constituidos por fragmentos irregulares de rocas yesíferas, carbonatadas y, en menor medida, de composición silicatada (fundamentalmente lutíticas, aunque también cuarcíticas y areníticas), con un tamaño de grano grueso (0.25 mm - $>2 \text{ mm}$) (Figura 72C, D, E). Estas observaciones son acordes a las de otros trabajos sobre morteros históricos (Luxán *et al.*, 1995; Franzoni *et al.*, 2010).

Los áridos yesíferos, presentan un tamaño de grano variable aunque preferentemente son de tamaño grueso (0.25 mm - $>2 \text{ mm}$) y morfología de angulosa a subredondeada. Se distinguen también bajo el MO, formas lenticulares y fibrosas. Se trata de áridos de yeso de tipo alabastrino, en los cuales se observan distintos grados de descomposición térmica; desde gránulos que no han

sido afectados por la cocción, a otros que presentan fracturación y agrietamiento por contracción durante la reacción de deshidratación del sulfato cálcico (Figura 72C).

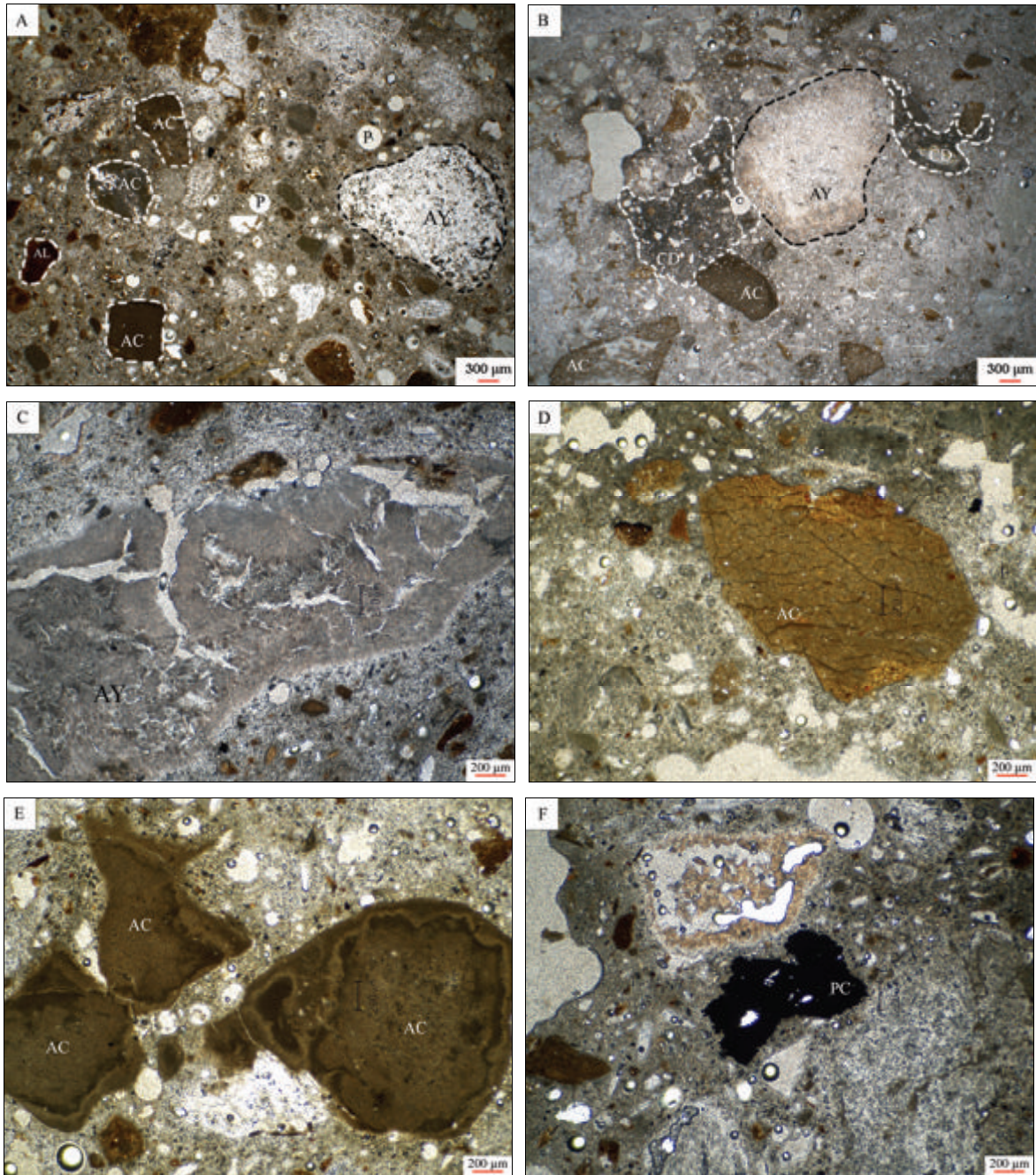


Figura 72. Características generales de los morteros de junta-revestimiento bajo el MO (nícoles paralelos). A) Aspecto característico de los morteros. B) Detalle de concentración de cal en zonas específicas de la matriz. C) Árido yesífero con agrietamiento por alteración térmica durante la cocción. D) Árido carbonatado con presencia de fisuras por contracción durante la cocción. E) Áridos carbonatados en los que se observan aureolas de reacción por hidratación diferencial en los bordes. F) Detalle de una partícula de ceniza presumiblemente de origen vegetal. AY: Árido Yesífero; AC: Árido Carbonatado; AL: Árido Lutítico; P: Poro; CD: Carbonatación diferencial (Acumulación de CaO); PC: Partícula de ceniza.

Estos agregados pueden contener de forma accesoria inclusiones microcristalinas de anhidrita, bassanita, celestina y relictos de yeso primario, junto con sílice autigénica (calcedonia), además de impurezas lutítico-margosas o de carbonato micrítico. Este tipo de inclusiones son habituales en los nódulos alabastrinos que proceden de las secuencias sedimentarias de la cuenca terciaria del Ebro (Ortí, 1977; 1990), que han sido empleados como materia prima para la fabricación de los materiales.

Atendiendo a sus características ópticas, texturales y composicionales se han diferenciado al menos cuatro tipologías distintas de árido yesífero (Igea *et al.*, 2008):

- *Tipo 1*: El árido yesífero predominante se caracteriza por ser un agregado microcristalino homogéneo con textura elongada fluidal. Sus cristales individuales ($<100\ \mu\text{m}$) con extinción no uniforme, tienden a subeuhedrales y en ocasiones presentan hábitos elongados e interpenetrados (Figura 73A). El contacto entre la matriz y el borde del árido está pobremente definido, por lo que en ocasiones es complejo precisar sus límites.

- *Tipo 2*: El segundo tipo de agregado presenta un contacto relativamente bien definido con la matriz microcristalina. Está formado por un agregado irregular de cristales con una textura de reacción, que muestra una gradación de tamaño de grano de centro a borde del árido. Los cristales más grandes ($100\text{-}250\ \mu\text{m}$) de tendencia euhedral están rodeados por una asociación heterométrica de cristales más pequeños ($20\text{-}50\ \mu\text{m}$) (Figura 73B). Estos cristales presentan una extinción no uniforme e inclusiones microcristalinas ($<50\ \mu\text{m}$) de elevado color de interferencia (rojos y amarillos de segundo orden) que pueden corresponder a bassanita.

Característico de ambos tipos de árido yesífero son las escasas inclusiones de anhidrita, el tamaño medio de los agregados (arena gruesa-grava), así como una porosidad intrapartícula relativamente alta, fundamentalmente en el tipo 2, que puede estar rellena de partículas carbonosas.

- *Tipo 3*: Está constituido por un agregado irregular de cristales anhedral ($>100\ \mu\text{m}$), con extinción relativamente uniforme y contactos interpenetrados. Se encuentra en los morteros en menor proporción relativa que los dos anteriores y presenta un tamaño medio menor (arena media-gruesa) (Figura 73C). El contacto entre la matriz y el borde del árido está bien definido. Las inclusiones anhidríticas son minoritarias, y la porosidad muy baja o nula.

- *Tipo 4*: El cuarto tipo de árido, es el más minoritario y se caracteriza por fragmentos de pequeño tamaño de yeso selenítico con hábitos prismáticos y que presentan cristales con extinción uniforme y tendencia al idiomorfismo. No presenta inclusiones ni porosidad intrapartícula (Figura 73D).

A estos cuatro tipos básicos cabe añadir la presencia de fragmentos mixtos de yeso impuro con abundante matriz de carbonato cálcico micrítico y cierta cantidad de componentes arcillosos y margosos, con un peso muy importante en la cantidad total de áridos en los morteros de Sta. María Magdalena y San Gil (Tablas 59 y 60).

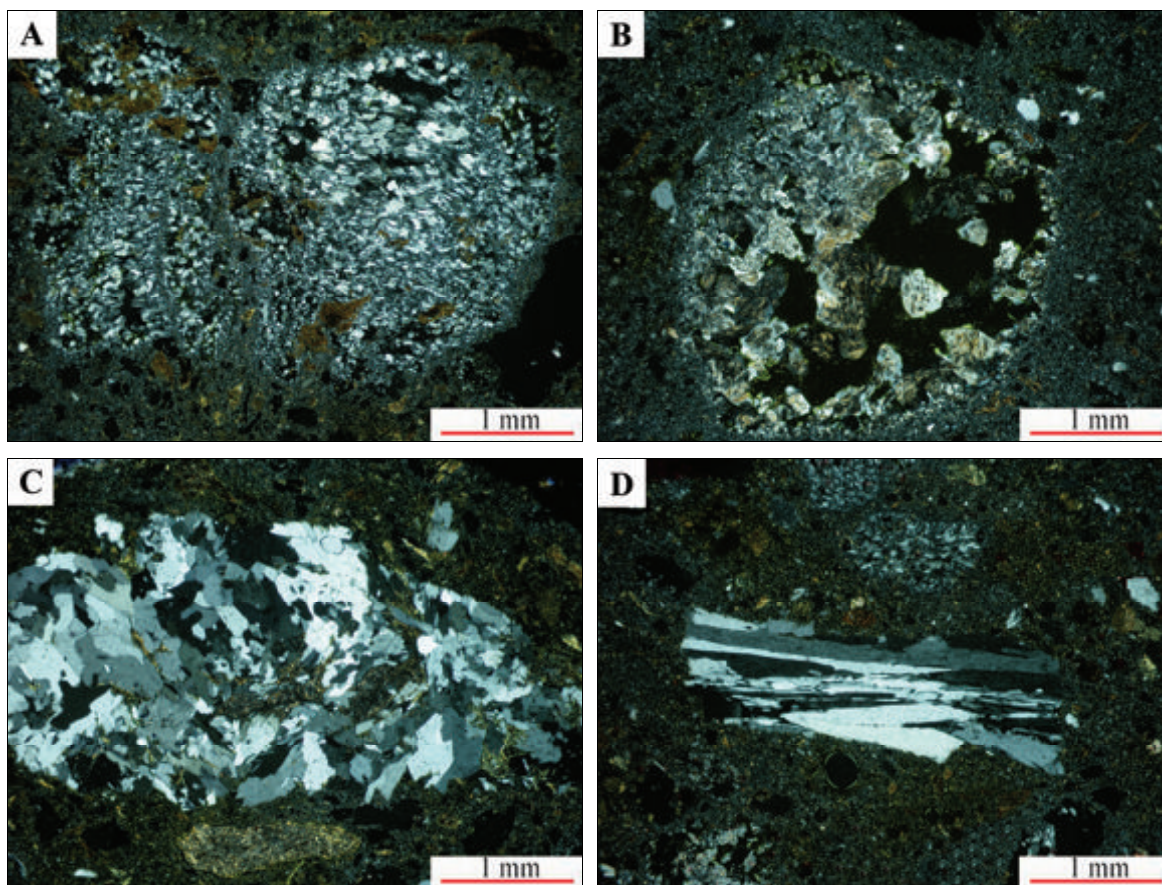


Figura 73. *Aspecto general y detalles de los cuatro tipos de árido yesífero alabastrino distinguidos bajo el MO (nícoles cruzados). Obsérvese que el tamaño que alcanza este tipo de áridos es de varios milímetros. A) Árido de tipo 1 con cristales elongados en una misma dirección. B) Árido de tipo 2, con textura gradacional e inclusiones microcristalinas (<50 μm) de bassanita en los cristales de mayores dimensiones. C) Árido de tipo 3: Agregado heterométrico con individuos fuertemente interpenetrados. D) Árido de tipo 4: Fragmento de yeso selenítico con hábito prismático.*

En cuanto a los áridos carbonatados, debe destacarse que son muy abundantes en las muestras correspondientes a Sta. María Magdalena y San Gil.

Estos áridos presentan una morfología irregular preferentemente angulosa y tamaño medio similar al presentado por los yesíferos (0.25 mm - >2 mm). Su composición es básicamente calcítica, aunque texturalmente pueden diferenciarse áridos compuestos únicamente por calcita con textura micrítica, áridos calcíticos con textura micrítica e inclusiones minoritarias de cuarzo y también han sido observados fragmentos fosilíferos como ooides o restos de conchas. En la porosidad de estos áridos es frecuente la recristalización de calcita con textura esparítica o microesparítica (>4 μm).

En los morteros con proporciones elevadas de áridos carbonatados, se observa la cristalización de calcita englobando estos clastos, que provoca que la unión del ligante con el árido sea más fuerte

(De la Torre, 1995). En algunas de estas muestras se han reconocido además, proporciones escasas de fragmentos de roca dolomítica, que aparecen como granos redondeados policristalinos, alrededor de los cuales puede haber también cristalización de la calcita del ligante.

Una característica destacable de este tipo de árido, es que han sido observados fragmentos de rocas carbonatadas en diferente estado de descomposición térmica; desde fragmentos de roca carbonatada sin transformar, a otros parcialmente descompuestos (Figura 72D) e incluso nodulizaciones o grumos de cal. Observaciones de detalle muestran aureolas de reacción en algunos de estos nódulos por hidratación diferencial en los bordes (Figura 72E).

De forma adicional a los áridos principales identificados, pueden distinguirse una gran variedad de componentes. Los fragmentos de rocas silicatadas (cuarcíticas, areníticas y lutíticas) son abundantes en algunas muestras. Por su parte, es destacable la presencia en muy baja proporción de cuarzo monocristalino con tamaño de grano fino (0.016 mm - 0.25 mm) mientras que los feldespatos raramente pueden ser observados dada su escasa proporción y pequeño tamaño.

Como accesorios, se han observado otros componentes minerales como anhidrita, filosilicatos y óxidos de hierro. Además, se distinguen restos partículas carbonosas de origen vegetal de tamaño muy variable (Figura 72F). Su presencia minoritaria en los morteros sugiere que son impurezas que se incorporaron a la pasta probablemente debido a la contaminación procedente del horno de cocción de las materias primas (Bustamante y Sánchez de Rojas, 2007). De igual modo, el análisis mediante MO ha permitido identificar en algunas muestras fragmentos angulosos de piezas cerámicas (chamotas) muy depuradas y de idénticas características petrográficas a los ladrillos empleados en la edificación de los templos.

Las características texturales de los áridos principales (fragmentos de rocas yesíferas y carbonatadas), su amplio rango de distribución de tamaños y, sobre todo, la morfología angulosa de la mayoría de los clastos carbonatados (Figura 72E), evidencian su adición intencionada a la pasta, previo machaqueo de las correspondientes rocas usadas como materia prima.

Porosidad

La porosidad es variable y depende del tamaño de los áridos principales y de la proporción entre el aglomerante y los áridos que componen el mortero (Luxán *et al.*, 2000). Guarda a su vez una relación directamente proporcional con la degradación del material. La porosidad es de tipo vacuolar, con poros que presentan morfologías preferentemente subredondeadas. Este tipo de porosidad esférica se ha relacionado (Elsen *et al.*, 2004; Elsen, 2006) con mezclas de aditivos orgánicos que contienen proteínas (Figura 72A), y pueden corresponder a su vez a burbujas de aire producidas durante el amasado de la mezcla.

También se ha observado en las muestras porosidad móldica y diversos grados de microfisuración. Los poros de tipo fisural suelen ser originados por retracción en la pasta durante la fabricación del mortero. Además, los poros de ambas morfologías pueden estar intercomunicados y/o tapizados con yeso y carbonato secundarios.

A continuación, se describen las características petrográficas que han permitido diferenciar los morteros de junta-revestimiento, de uno y otro edificio. Como ya se ha advertido anteriormente, las variaciones principales se producen entre Sta. María de la Huerta por un lado y Sta. María Magdalena y San Gil por el otro, en base a características como la composición del ligante, la naturaleza y proporción de los áridos principales y las dosificaciones ligante/árido.

Sta. María de la Huerta

Las mayores diferencias petrográficas entre los distintos templos las encontramos en la composición del ligante. Como se observa en la Tabla 58, en Sta. María de la Huerta podemos diferenciar entre muestras en las cuales el ligante está formado por yeso en forma de pasta microcristalina y muestras (*MGL-6*, *MGL-7*, *MGL-8*, *MGL-21*) en las que se observa una composición mixta de yeso y bajas proporciones de carbonato cálcico.

La proporción del árido en las muestras se sitúa entre el 14 y el 35% en todos los casos estudiados. Por tanto, la cantidad de ligante es siempre muy superior a la de árido y la dosificación ligante/árido varía, como se observa en la Tabla 58, entre 2:1 y 5:1. La única muestra de mortero de revestimiento analizada en este templo (*MGL-6*) contiene la mayor dosificación de ligante/árido con una estimación de 6:1. La porosidad es en general alta con desarrollo de fisuración en algunas muestras y se ha observado además porosidad de disolución relacionada directamente con el grado de deterioro del material. Es muy común la existencia de yeso secundario rellenando los poros.

La composición del árido es variada, pero mayoritariamente (>50%) constituida por fragmentos de roca yesífera (Figura 74A) de tamaño grueso (0.25 mm - >2 mm), alterados térmicamente. En cantidades apreciables están siempre presentes los fragmentos de rocas lutíticas (Figura 74B) junto al cuarzo monocristalino, que caracterizan a su vez el árido de tamaño más fino (<0.25 mm). Es destacable la mínima proporción de fragmentos de roca carbonatada (Figura 74C). Estos áridos se han identificado en las muestras (*MGL-6*, *MGL-7*, *MGL-8*, *MGL-21*), compuestas a su vez por ligante mixto de yeso y carbonato cálcico. Es característica también la ausencia de áridos yesíferos con matriz carbonatada y son muy frecuentes las partículas carbonosas en todos los morteros (Figura 74D).

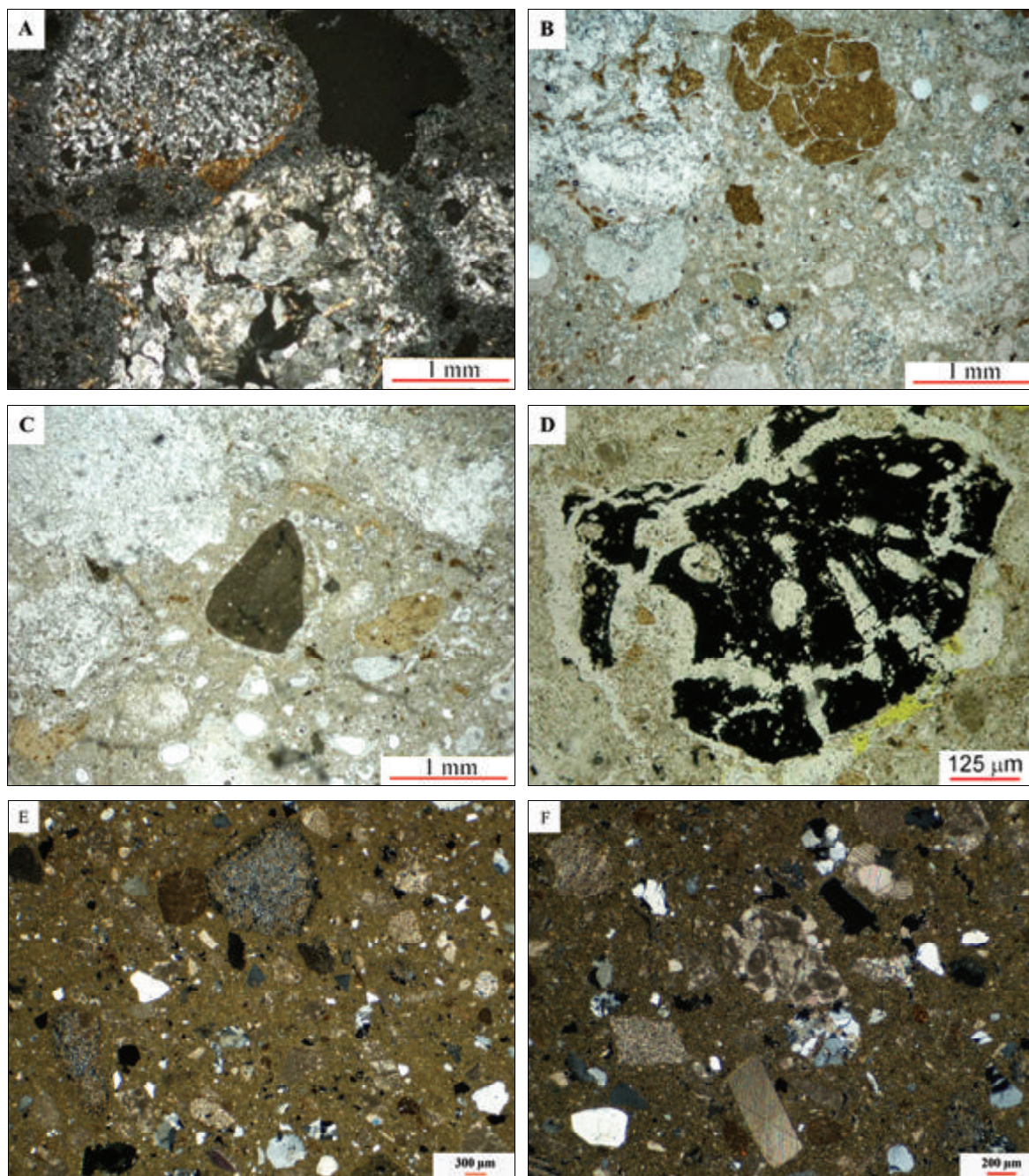


Figura 74. Microfotografías características de morteros de junta-revestimiento procedentes de Sta. María de la Huerta. A (NC): Detalle de agregados yesíferos; B (NP): Fragmento de roca lutítica con agrietamiento; C (NP): Árido carbonatado; D (NP) Partícula carbonosa de origen vegetal. E y F (NC): Microfotografías correspondientes a la muestra MGL-37. E: Ligante de cal microcristalino y áridos de distinta composición; F: Detalle de distintos áridos carbonatados. NP (nícoles paralelos). NC (nícoles cruzados).

Existe en este edificio, una muestra anómala (MGL-37) dentro de esta clasificación. Es un mortero de juntas procedente de una zona considerada como una rehabilitación de época barroca muy posterior a la etapa mudéjar de construcción del templo. El ligante es de cal (ahora carbonato

cálcico) de tamaño fino (micrítico) (Figura 74E) aunque puede variar a esparítica en algunas zonas de la matriz. Presenta a diferencia del resto de muestras, una porosidad muy baja con morfología vacuolar.

La diferencia más notable con respecto al resto de morteros de junta-revestimiento, es la buena selección del árido, que no supera el tamaño de arena gruesa (<2 mm) (Figura 74E). Está formado casi en su totalidad por fragmentos de rocas silicatadas (principalmente rocas cuarcíticas aunque también metamórficas, areníticas y lutíticas) y en menor medida carbonatadas, de tamaño grueso (Figura 74F). El árido fino (5%), lo componen el cuarzo monocristalino y fragmentos de roca carbonatada. La dosificación es similar a la de los morteros mudéjares, 2.5:1, y está algo alterado por lo que se observa yeso de origen secundario con morfología lenticular. No se han identificado partículas carbonosas ni fragmentos de chamota como accesorios, sólo una pequeña proporción de inclusiones opacas (0.5%).

Sta. María Magdalena y San Gil

En ambos templos, el ligante presenta una composición mixta de yeso y bajas proporciones de carbonato cálcico (Figura 75A, B). En estos morteros son por tanto frecuentes las distintas relaciones texturales observadas bajo el MO, originadas por la combinación de ambos componentes como son zonas de carbonatación diferencial o la concentración de cal en zonas específicas de la matriz. Además, se identifica la cristalización de calcita englobando los áridos carbonatados que refuerza la unión en el contacto árido-matriz, aportando mayor compacidad a estos morteros.

La dosificación del ligante sigue siendo al igual que en Sta. María de la Huerta muy superior a la de árido pero, en este caso, el tanto por ciento de árido estimado nunca es inferior al 20% y llega a alcanzar la cantidad de 45%. La relación ligante/árido se sitúa entre 1.5:1 y 4:1, en estos templos.

La composición del árido es variada, pero mayoritariamente está constituida por fragmentos irregulares de rocas yesíferas y carbonatadas de tamaño de grano grueso (0.25 mm - >2 mm) (Figura 75A, B). Es muy común observar bajo MO, este tipo de áridos con distinto grado de alteración térmica. Son sobre todo abundantes los fragmentos de roca carbonatada, a diferencia con los morteros de Sta. María de la Huerta, en los que estos áridos son muy minoritarios. Destacan también los áridos yesíferos con presencia de carbonato cálcico micrítico y componentes arcillosos-margosos, que llegan a predominar sobre el resto de áridos (Figura 75C). Cabe recordar que esta tipología de árido no ha sido observada en Sta. María de la Huerta.

Los fragmentos de árido silicatado pueden ser abundantes en algunas muestras, sobre todo formando parte del árido de tamaño de grano más fino (<0.25 mm), junto a fragmentos de roca carbonatada y cuarzo monocristalino. Además, sólo en estos templos se han reconocido fragmentos de roca dolomítica y como accesorios, se han identificado partículas carbonosas y fragmentos de chamotas (Figura 75D).

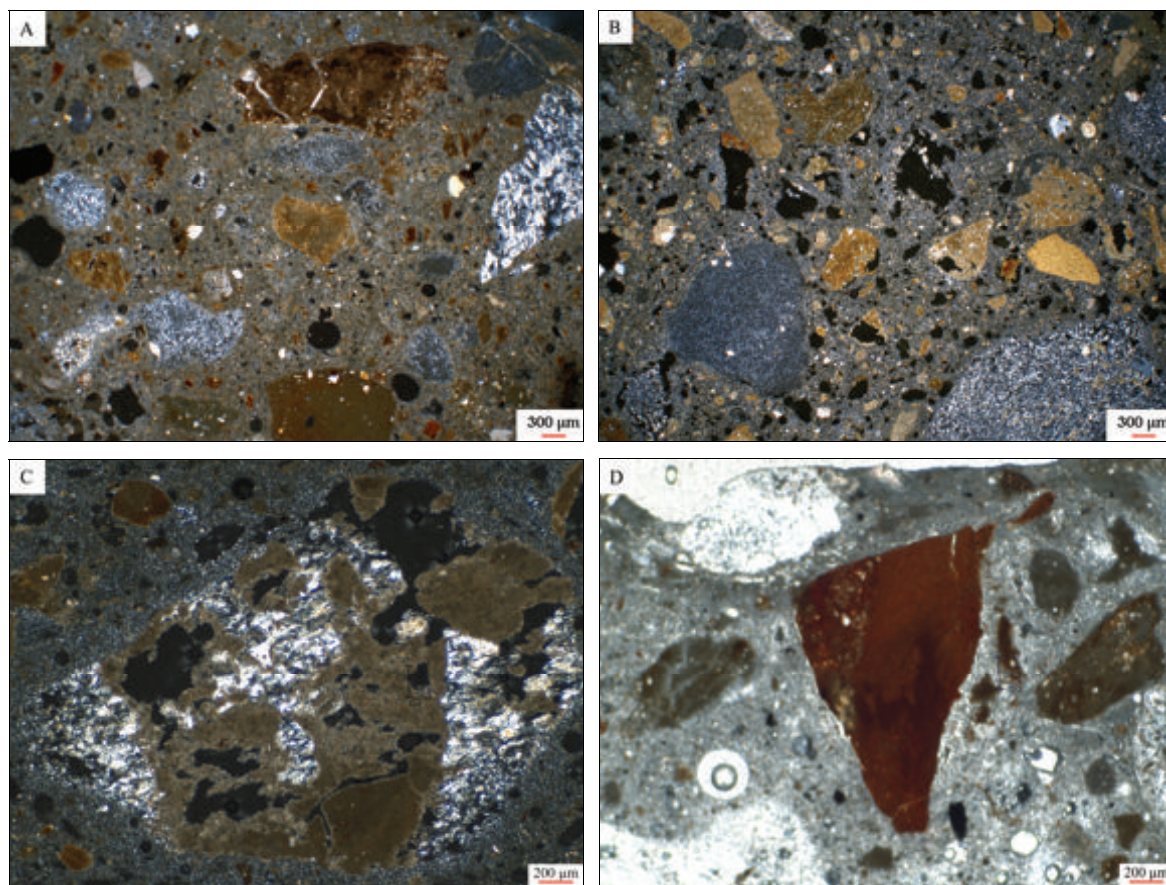


Figura 75. Microfotografías características de morteros de junta-revestimiento procedentes de Sta. María Magdalena y San Gil. A y B) Detalle del ligante mixto de yeso-carbonato cálcico microcristalinos y los distintos tipos de árido. C) Árido mixto compuesto por yeso y carbonato cálcico micrítico. D) Fragmento de chamota. A, B y C (nícoles cruzados). D (nícoles paralelos).

3.4.1.2 Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)

Respecto al mortero de enlucido, es preciso advertir que no ha sido posible llevar a cabo el estudio petrográfico en tres muestras (MGL-28, 29 y 31). El espesor milimétrico unido a la escasa coherencia del material, impidió realizar su lámina delgada.

Cabe recordar que estas muestras corresponden a la capa de enlucido más superficial muestreada y que pueden presentar colores rojizos, ya que su función es la de soporte de los restos de pinturas murales de la decoración del templo (ver Capítulo I).

El mortero de enlucido se caracteriza por tener un ligante netamente yesífero. Bajo el MO, el yeso aparece como una masa de cristales de tamaño muy fino y que puede formar a su vez agregados policristalinos irregulares. La porosidad es muy variable de unas muestras a otras y presenta morfología de vacuolas aunque también se ha observado porosidad fisural. Asimismo, es frecuente la precipitación de yeso secundario tapizando los poros.

Por su parte, el árido está compuesto preferentemente por fragmentos de roca yesífera y lutítica tanto en la fracción gruesa como en la fracción fina. Es destacable la abundancia de áridos lutíticos, ya que en algunas muestras llegan a tener proporciones superiores a los yesíferos, por lo que no se descarta que posean algún poder aglomerante (De la Torre, 1995).

Como accesorios, se distinguen proporciones considerables de partículas vegetales (hasta del 2%) y cuarzo monocristalino. Algunos autores (Luxán *et al.*, 2000), consideran que la adición de estas partículas vegetales a la pasta evita la retracción y fisuración de los morteros y le confiere una mayor resistencia mecánica. Además, debe tenerse en consideración que en los enlucidos, componentes del árido como son los fragmentos de rocas carbonatadas y silicatadas (areníticas y cuarcíticas), son muy minoritarios (Tabla 61).

Texturalmente, es un mortero de grano más fino que el de junta-revestimiento debido a una mejor selección del árido. En los enlucidos, el árido grueso no supera el tamaño medio de arena (0.25 mm - 2mm) y su proporción relativa en algunas muestras es similar o inferior a la de árido fino (0.016 mm - 0.25 mm) (Tabla 61). De igual forma, el tamaño de las partículas vegetales se ajusta a la granulometría correspondiente de los áridos en los distintos tipos de mortero analizados en la investigación. Por tanto, se confirma que la distribución granulométrica del árido está directamente relacionada con la función del material de construcción en el edificio.

Por otra parte y a diferencia con los de junta-revestimiento la relación ligante/árido es muy homogénea en el conjunto de morteros de enlucido. De nuevo, la dosificación de ligante es superior ya que como mínimo triplica a la proporción estimada de árido, que no supera el 22% del total. Así, la relación ligante/árido se sitúa entre 3.5:1 y 4.5:1 en todas las muestras estudiadas (Tabla 61).

Se han diferenciado 2 tipos distintos de mortero de enlucido de acuerdo a la naturaleza del árido que predomina en las muestras:

- *Tipo I* (muestras *MGL-12, 27, 32*): El tipo I se caracteriza por un árido mayoritariamente lutítico.
- *Tipo II* (muestras *MGL-11, 26, 30, 33*): El tipo II, está compuesto por un árido de naturaleza fundamentalmente yesífera.

Entre estos grupos, encontramos tres muestras (*MGL-10, 25, 34*) con un árido compuesto por proporciones similares de fragmentos yesíferos y lutíticos. Estas agrupaciones no son coincidentes en gran medida, con la tipología de morteros de enlucido definida en el muestreo (ver Capítulo I).

Edificio	Muestras	Ligante yeso (%)	Macroporosidad	Relación Ligante / Árido	Árido (%)									
					% Total	Árido grueso (0.25 mm - 2mm)			Árido Fino (0.075 mm - 0.25 mm)			Accesorios		
						Fragmentos Roca			Qtz + Fitas	Fragmentos Roca		Veg. Anh		
						TRY	FRC	FRC		FRQ, FRA	TRY		FRL	
Sta. María de la Huerta	MGL-10	80	baja (calenta sec.)	4:1	20	6	0.5	5	0.5	2	4	2		
	MGL-11	82	media-baja	4.5:1	18	4	0.5	2	1	6.5	3.5	0.5		
	MGL-12	78	media-baja	3.5:1	22	5	1	8	0.5	1.5	5	1		
	MGL-25	80	media-alta (húmed.)	4:1	20	7	0.5	5.5	0.5	3.5	2.5	0.5		
	MGL-26	81	alta	4:1	19	7	0.5	4.5	0.5	3	3	0.5		
	MGL-27	82.5	alta	4.5:1	18.5	1.5	0.5	7	0.5	3.5	4.5	1		
	MGL-30	82	alta	4.5:1	18	10	0.5	0.5	0.5	3	3	0.5		
	MGL-32	80	media-alta	4:1	20	4	--	7	0.5	2.5	4	2		
	MGL-33	80	media	4:1	20	9	--	4.5	--	3	3	0.5		
	MGL-34	82	alta (calenta sec.)	4.5:1	18	7	--	6	0.5	1	2.5	1		

Tabla 61. Características petrográficas de los morteros de enlucido de la iglesia de Sta. María de la Huerta y su estimación relativa bajo MO. FRY: Fragmento de Roca Yesífera; FRC: Fragmento de Roca Carbonatada; FRQ: Fragmento de Roca Cuarácítica; FRA: Fragmento de Roca Arenítica; FRL: Fragmento de Roca Lutítica; Qtz: Cuarzo monocristalino; Ftos: Feldespatos; Veg: Partículas de ceniza vegetal; Anh: Anhidrita.

3.4.2 Análisis textural mediante Tratamiento Digital de Imágenes (TDI)

El análisis textural se ha completado con el tratamiento digital de microfotografías representativas de las muestras (TDI), en condiciones de luz polarizada plana y cruzada utilizando el software informático *Adimag 1.2*. En esta investigación, se pretende realizar una valoración de esta técnica para su empleo en el análisis textural de morteros históricos. Por tanto, se han elegido como prototipo únicamente morteros de junta-revestimiento de la iglesia de San Gil.

Como se observa en las Figuras 76 y 77, mediante la aplicación del TDI, se realiza la transformación de imágenes digitales en nuevas imágenes binarias (máscaras) sobre las que se realiza el análisis textural. Los valores obtenidos se recogen en una base de datos fácilmente modificables para un tratamiento estadístico.

El TDI se ha llevado a cabo en 4 muestras (*SGM-1, 2, 4, 6*) representativas de las distintas dosificaciones ligante/árido establecidas previamente bajo el MO. El análisis textural se ha centrado, por un lado, en la caracterización de parámetros como el tamaño, la forma, la redondez o la rugosidad de los clastos que forman el árido y, por el otro, en la cuantificación del árido y en la relación de proporción entre matriz/árido. Así, se ha determinado la superficie ocupada por los áridos midiendo todos los clastos que mostraban sus límites bien definidos.

Para el análisis granulométrico se han obtenido de cada muestra dos máscaras complementarias; la correspondiente a los áridos con colores claros (en general, fragmentos de roca yesífera) (Figuras 76, 77) y la del resto de inclusiones con colores oscuros u opacos bajo lámina delgada (principalmente fragmentos de roca carbonatada) (Figuras 76, 77). Por su parte, la proporción del ligante respecto a la de los áridos se ha establecido por diferencia de la medida superficial ocupada por éstos, incluyendo la porosidad como parte del ligante.

En las Figuras 76 y 77, se esquematiza el proceso de análisis mediante TDI; partiendo de una microfotografía representativa de la pasta, se obtienen las máscaras de los distintos áridos, excluyendo la porosidad. Como se observa, estas máscaras pueden ser tratadas con otros programas de imagen como *Adobe Photoshop*, para una mejor visualización de los resultados.

En cuanto a la granulometría, se han establecido los siguientes rangos de tamaño de diámetro máximo para cada inclusión: limo fino (<0.016 mm); limo grueso ($0.016 - 0.0625$ mm); arena fina ($0.0625 - 0.25$ mm); arena media ($0.25 - 0.50$ mm); arena gruesa ($0.5 - 2$ mm); grava (>2 mm). En la Tabla 62, se recogen los porcentajes de las fracciones mencionadas en cada uno de los morteros. De forma complementaria, se han realizado gráficas granulométricas representando el conjunto de inclusiones correspondientes a los áridos y separando las fracciones correspondientes a los distintos tamaños frente al porcentaje acumulativo (Figura 78).

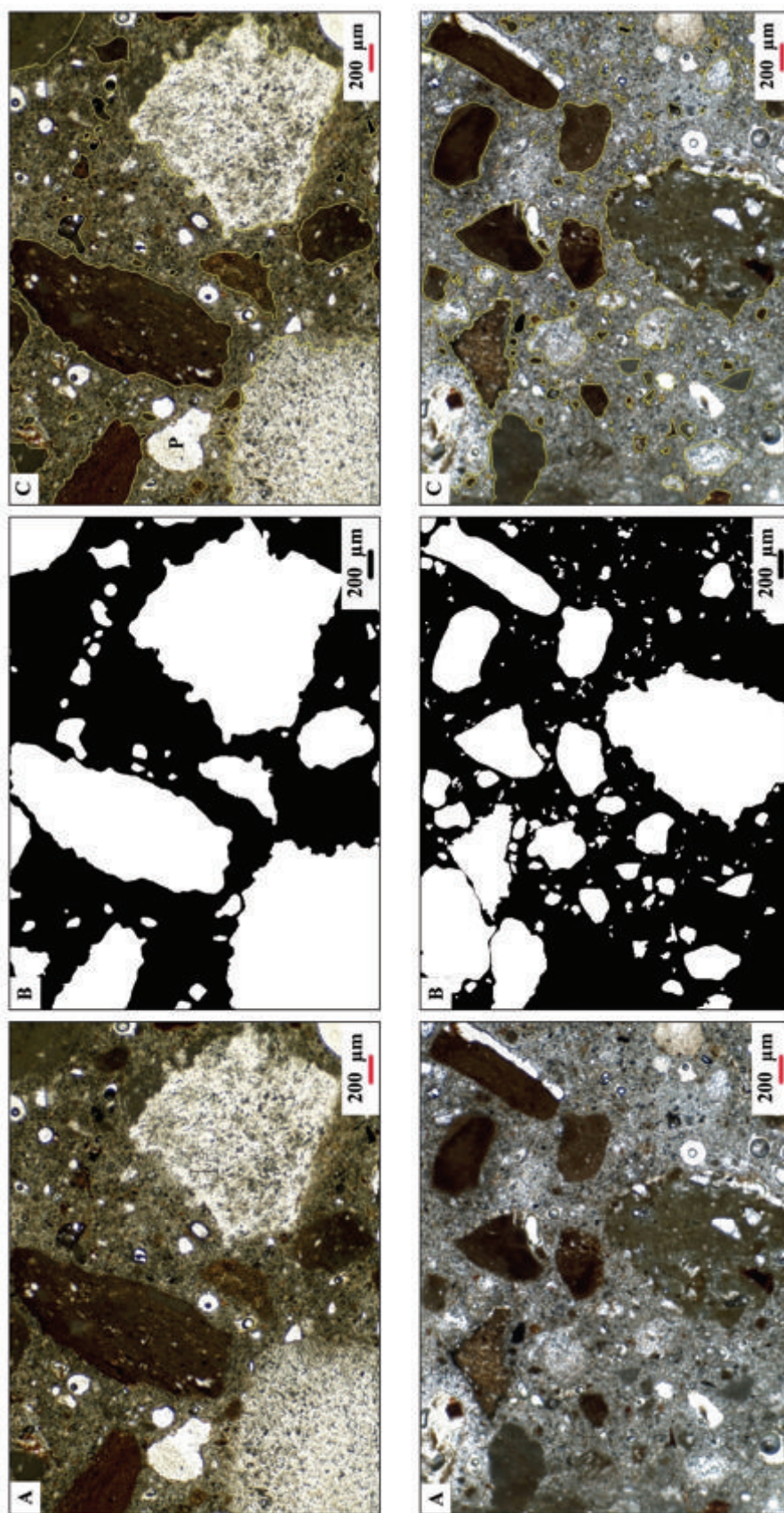


Figura 76. Secuencia de microfotografías que representan el TDI en dos zonas distintas de la muestra SGM-1. A) Imagen inicial; B) Obtención de una imagen final (máscara) a partir de la cual se realizan los análisis morfométricos. C) Posibilidad de utilización de las máscaras en otros programas de TDI.

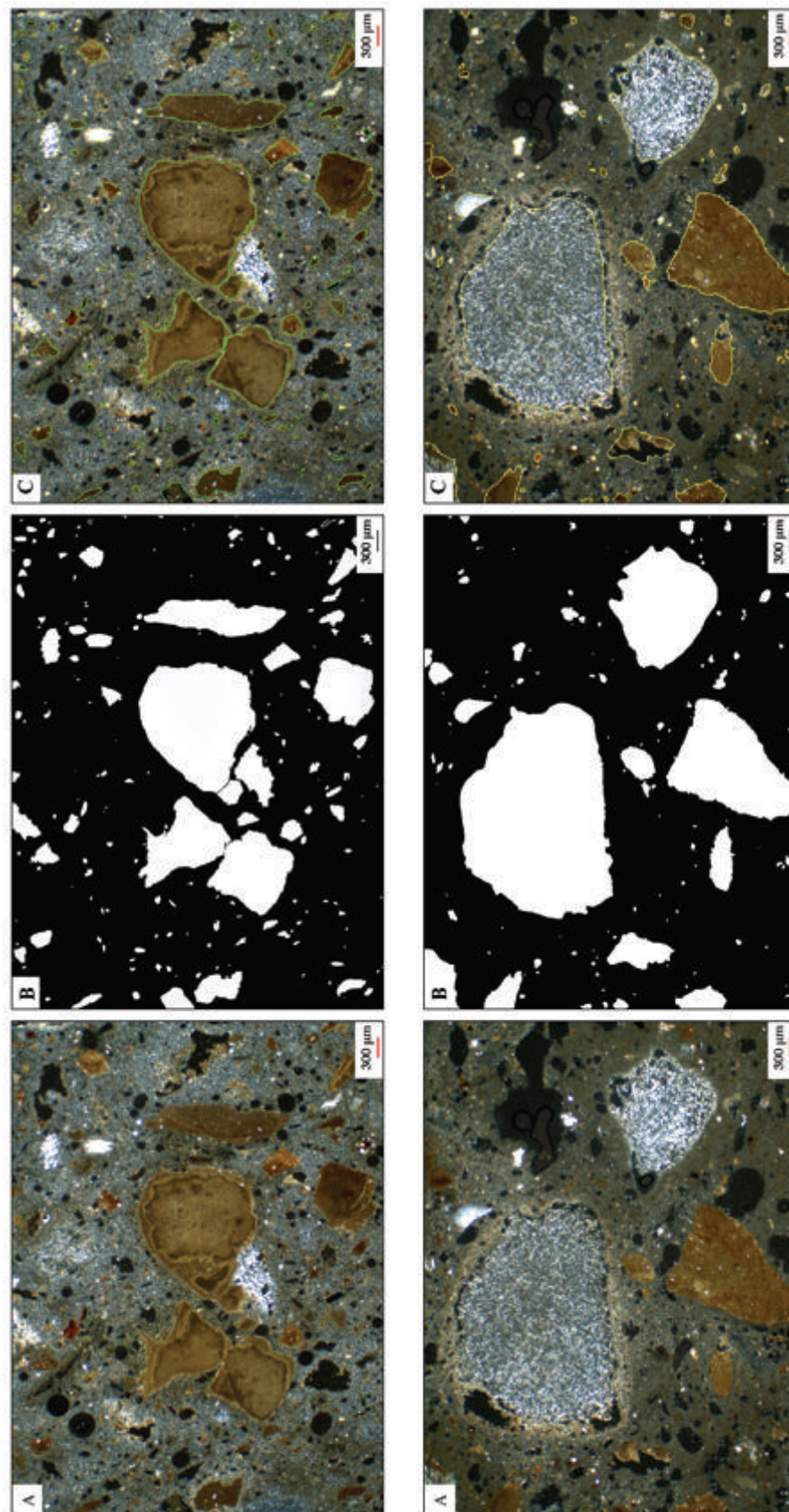


Figura 77. Secuencia de microfotografías que representan el TDI en la muestra SGM-2 (arriba) y SGM-4 (abajo). A) Imagen inicial; B) Obtención de una máscara a partir de la cual se realizan los análisis morfométricos. C) Posibilidad de utilización de las máscaras en otros programas de TDI.

Como había sido observado mediante el estudio petrográfico, se confirma que la mayor parte del árido presenta un tamaño preferente entre arena fina y grava.

Edificio	Muestras	Arido (%)						Total (%)	Matriz (%)
		Limo fino	Limo grueso	Arena Fina	Arena media	Arena Gruesa	Grava		
San Gil	<i>SGM-1</i>	0.01	1.39	4.89	7.06	26.23	--	39.57	60.43
	<i>SGM-2</i>	--	0.34	2.24	2.83	15.33	--	20.75	79.25
	<i>SGM-4</i>	--	0.20	1.24	1.83	12.02	13.64	28.92	71.08
	<i>SGM-6</i>	--	0.36	2.80	1.69	13.67	8.03	26.55	73.45

Tabla 62. Estimación porcentual mediante TDI de las distintas fracciones granulométricas en los morteros analizados.

En dos de las muestras que nos ocupan (*SGM-1*, 2), el árido se concentra en la fracción arena, no habiéndose diferenciado inclusiones de tamaño grava. En *SGM-4* y *SGM-6* por su parte, la mayor parte del árido se concentra en los mayores tamaños, correspondientes a la arena gruesa y la grava. Es destacable también la baja proporción de limo en el conjunto de morteros, siempre en proporciones inferiores al 1.5 %.

Además, en la Tabla 63 y en la Figura 79, se representan conjuntamente los porcentajes de áridos yesíferos y carbonatados de todos los morteros. Como puede observarse, las proporciones de unos y otros varían considerablemente, aunque de forma general dominan los áridos carbonatados.

Edificio	Muestras	Tratamiento Digital Imágenes (TDI)			
		Árido Total (%)	Árido Yesífero (%)	Árido Carbonatado (%)	Relación Ligante/Árido
San Gil	<i>SGM-1</i>	39.57	7.98	31.59	1.5:1
	<i>SGM-2</i>	20.75	1.83	18.92	4:1
	<i>SGM-4</i>	28.92	20.02	8.90	2.5:1
	<i>SGM-6</i>	26.55	10.15	16.40	3:1

Tabla 63. Estimación de la proporción de los áridos principales frente al porcentaje total.

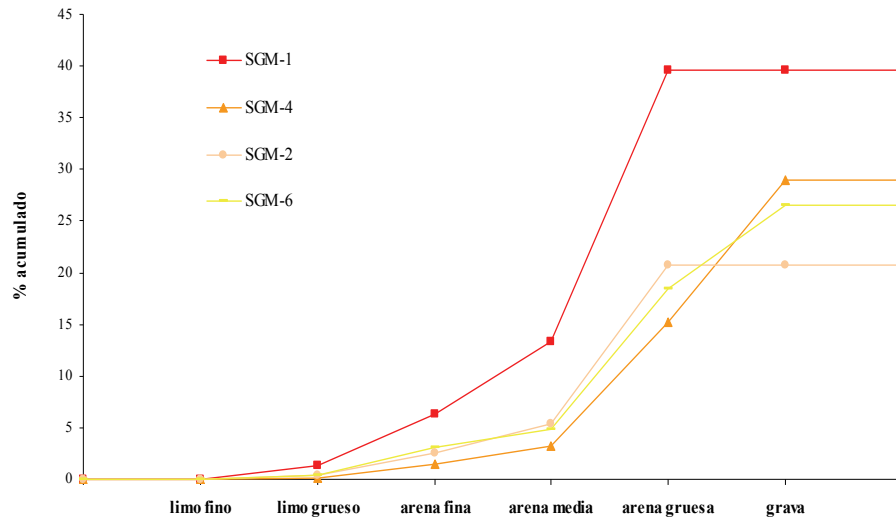


Figura 78. Curvas granulométricas correspondientes a los distintos morteros descritos. Se expresa en porcentaje acumulativo de las fracciones: limo fino (<0.016 mm); limo grueso (0.016 - 0.0625 mm); arena fina (0.0625 - 0.25 mm); arena media (0.25 - 0.50 mm); arena gruesa (0.5 - 2 mm); grava (>2 mm).

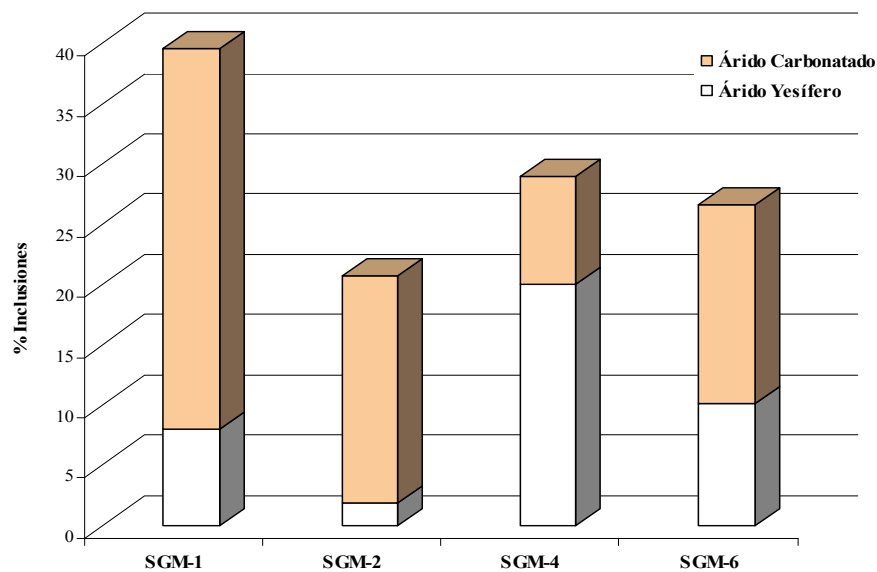


Figura 79. Comparación entre la proporción de áridos yesíferos y carbonatados en los morteros analizados.

Los valores obtenidos por TDI se ajustan, con bastante precisión, a los estimados por observación microscópica (Tabla 64). Además, el estudio mediante TDI ha aportado información sustancial acerca de la distribución granulométrica de los áridos que es de gran ayuda para la reconstrucción de la tecnología de fabricación del mortero.

Edificio	Muestras	Petrografía (MO)			Tratamiento Digital Imágenes (TDI)		
		Ligante (%)	Árido (%)	Relación Ligante/Árido	Ligante (%)	Árido (%)	Relación Ligante/Árido
San Gil	SGM-1	60	40	1.5:1	60.4	39.6	1.5:1
	SGM-2	75	25	3:1	79.25	20.75	4:1
	SGM-4	75	25	3:1	71.1	28.9	2.5:1
	SGM-6	75	25	2.5:1	73.45	26.55	3:1

Tabla 64. Comparación de los resultados obtenidos en el análisis textural entre MO y TDI.

3.4.3 Estudio químico-mineralógico

La caracterización químico-mineralógica de todos los morteros históricos se completó realizando un estudio combinado mediante espectroscopía de infrarrojos (FTIR), difracción de rayos-X (DRX) y análisis térmicos (ATD-TG).

Es preciso hacer notar que a diferencia con la caracterización petrográfica, en este caso sí ha sido posible realizar el estudio químico-mineralógico en los tres morteros de enlucido (MGL-28, 29, 31), correspondientes a Sta. María de la Huerta. El análisis de estas muestras será fundamental a la hora de clasificar composicionalmente los distintos tipos de enlucido.

A continuación, se describen los resultados obtenidos en los distintos tipos de mortero, a partir de cada técnica aplicada.

3.4.3.1 Espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

Morteros de junta y Morteros de revestimiento

En la Tabla 65, se sintetizan las fases identificadas mediante FTIR y las bandas de absorción características de cada fase mineral detectada para el conjunto de los morteros. De forma cualitativa, todas las muestras presentan idéntica asociación mineralógica compuesta por yeso-cuarzo-calcita-dolomita y como impureza nitratos (Igea *et al.*, 2010).

En la Figura 80, se presenta un espectro característico de los morteros de junta-revestimiento analizados. En general, las frecuencias a las que aparecen las diferentes bandas se corresponden bien con las citadas en la bibliografía (Huang y Kerr, 1960; Gadsden, 1975; De la Cruz, *et al.*, 1983, 1986). El espectro se ha dividido en 4 zonas (ν_1 - ν_4) a partir de intervalos de frecuencias de absorción definidos (Tabla 65).

Componente	Bandas de absorción (cm^{-1})				
	ν_1 (4000-2000 cm^{-1})	ν_2 (2000-1200 cm^{-1})		ν_3 (1200-1000 cm^{-1})	ν_4 (1000-400 cm^{-1})
Yeso	3550, 3405f 3245d	1685m 1620f		1144, 1120f 1005h	670m 602m
Cuarzo	--	--		--	797, 778m 460f
Calcita	~ 2500d	1420-1450f	1795d	--	875m 713d
Dolomita	--		--		729d
Filosilicatos	--	--		1030-1005f	--
Nitrato potásico	--	1384d		--	--

Tabla 65. Fases mineralógicas y sus respectivas bandas de absorción características identificadas mediante FTIR. f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro.

Las principales bandas de absorción para la zona ν_1 (4000-2000 cm^{-1}) representadas en los espectros de la Figura 80, fundamentalmente el doblete a 3546-3405 cm^{-1} , son consecuencia de la vibración de tensión de los grupos (OH)⁻ de las moléculas de agua presentes en el yeso. Otra de las frecuencias de absorción características de la vibración de estos grupos (OH)⁻ se encuentra en torno a 3245 cm^{-1} , mediante una débil banda de absorción. Además, puede observarse una banda de débil absorción en torno a 2500 cm^{-1} , que correspondería a calcita.

Analizando la región ν_2 (2000-1200 cm^{-1}), también son características del yeso las bandas de absorción de intensidad menor a 1685 y 1621 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de deformación de grupos (H-O-H). En esta zona se registra una absorción débil a 1795 cm^{-1} perteneciente a la calcita. Además, la fuerte banda de absorción observada 1420-1450 cm^{-1} (Figura 80), es debida a la vibración de los grupos CO_3^{2-} y puede atribuirse tanto a calcita como a dolomita. Asimismo, se registra en todos los espectros una absorción aguda a 1384 cm^{-1} , zona de vibración del grupo NO_3^{2-} , que correspondería a la fase mineralógica de nitrato potásico. Los nitratos suelen estar presentes como impureza o productos de degradación en los materiales de construcción de monumentos localizados en áreas urbanas (Rampazzi y Bugini, 2006; Rincón *et al.*, 2008). En la región definida como ν_3 (1200-1000 cm^{-1}), únicamente el yeso presenta bandas de absorción, con la característica dupla de fuerte absorción a 1144 y 1117 cm^{-1} , respectivamente. Los filosilicatos de tipo illita-moscovita presentan una fuerte absorción a una frecuencia entre 1030-1005 cm^{-1} , pero su presencia en las muestras no queda clara ya que se solapa con un hombro del yeso a 1005 cm^{-1} .

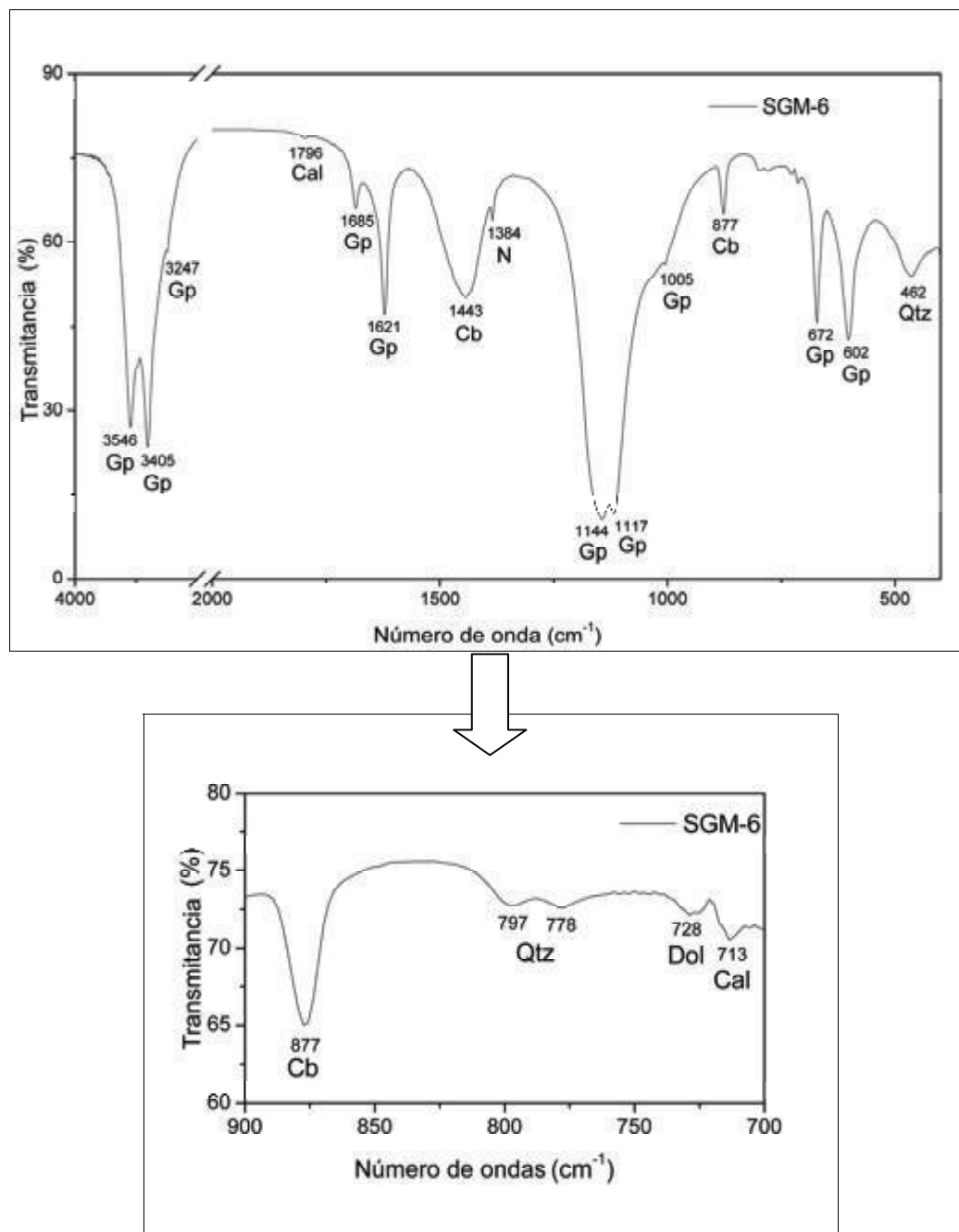


Figura 80. Espectro FTIR y componentes identificados entre 4000-400 cm^{-1} correspondientes a la muestra SGM-6 (arriba). Espectro FTIR ampliado para la región entre 900-700 cm^{-1} (abajo). Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Cal: Calcita; Dol: Dolomita; N: Nitrato potásico; Qtz: Cuarzo.

Por otro lado, en la región ν_4 (1000-400 cm^{-1}), la mayoría de los componentes detectados en las muestras mediante FTIR presentan bandas de absorción. En esta zona, los carbonatos de forma conjunta (calcita y dolomita), presentan una absorción moderada en torno a 875 cm^{-1} . La diferenciación entre calcita y dolomita en las muestras puede realizarse a partir de la presencia de bandas de absorción en esta región de frecuencias (Figura 80). Por una parte, es característica de

dolomita una banda de débil absorción a 729 cm^{-1} mientras que por otro lado, la calcita presenta una banda también de débil absorción a una frecuencia algo menor, en torno a 713 cm^{-1} . El cuarzo se encuentra representado en los espectros de FTIR mediante un par de absorción media a 797 y 778 cm^{-1} y una banda de fuerte absorción detectada en torno a 460 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos Si-O-Si. Por último, el yeso aunque de menor intensidad, también presenta bandas de absorción en esta región de frecuencias a 670 y 602 cm^{-1} respectivamente.

Aunque los resultados obtenidos mediante FTIR para el conjunto de morteros son similares (Figura 81), pueden establecerse variaciones en cuanto a las bandas de absorción identificadas en los distintos templos:

- En los espectros de Sta. María de la Huerta, no han sido observadas las bandas de absorción débiles a 729 y 713 cm^{-1} , características de la presencia de dolomita y calcita respectivamente.
- La presencia de dolomita tampoco está clara en algunos morteros de Sta. María Magdalena.
- En algunas muestras de los tres templos, no se ha identificado el par de absorción media a 797 - 778 cm^{-1} del cuarzo, ni la absorción aguda a 1384 cm^{-1} correspondiente al nitrato potásico.

Los resultados mediante FTIR corroboran los derivados de la caracterización petrográfica; todas las muestras son morteros de yeso o morteros mixtos de yeso con carbonatos. El estudio bajo MO permite diferenciar en que muestras los carbonatos forma parte del ligante, del árido o están presentes en ambos componentes. Asimismo, la ausencia en algunos morteros de cuarzo y sobre todo de dolomita mediante esta técnica, está relacionada con su baja cantidad relativa en las muestras.

Por otra parte, se confirma la muestra *MGL-37M*, correspondiente a un mortero de juntas de Sta María de la Huerta, como un mortero de cal. Mediante FTIR se ha identificado calcita a partir de distintas bandas de absorción (~ 2500 , 1795 , 1425 , 712 cm^{-1}) y cuarzo (798 - 778 , 462 cm^{-1}) (Figura 82). Además, a través de esta técnica, se ha distinguido el yeso ($(3410$, 1620 , 1140 - 1115 , 671 , $602\text{ cm}^{-1})$ que ya había sido caracterizado como mineral de alteración bajo MO, mientras que la presencia de dolomita no queda totalmente verificada por lo que deberá contrastarse con otras técnicas (DRX, ATD-TG).

Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)

En cuanto a los morteros de enlucido, mediante el análisis por FTIR podemos establecer dos grupos atendiendo a su asociación mineralógica (Tabla 66, Figura 83).

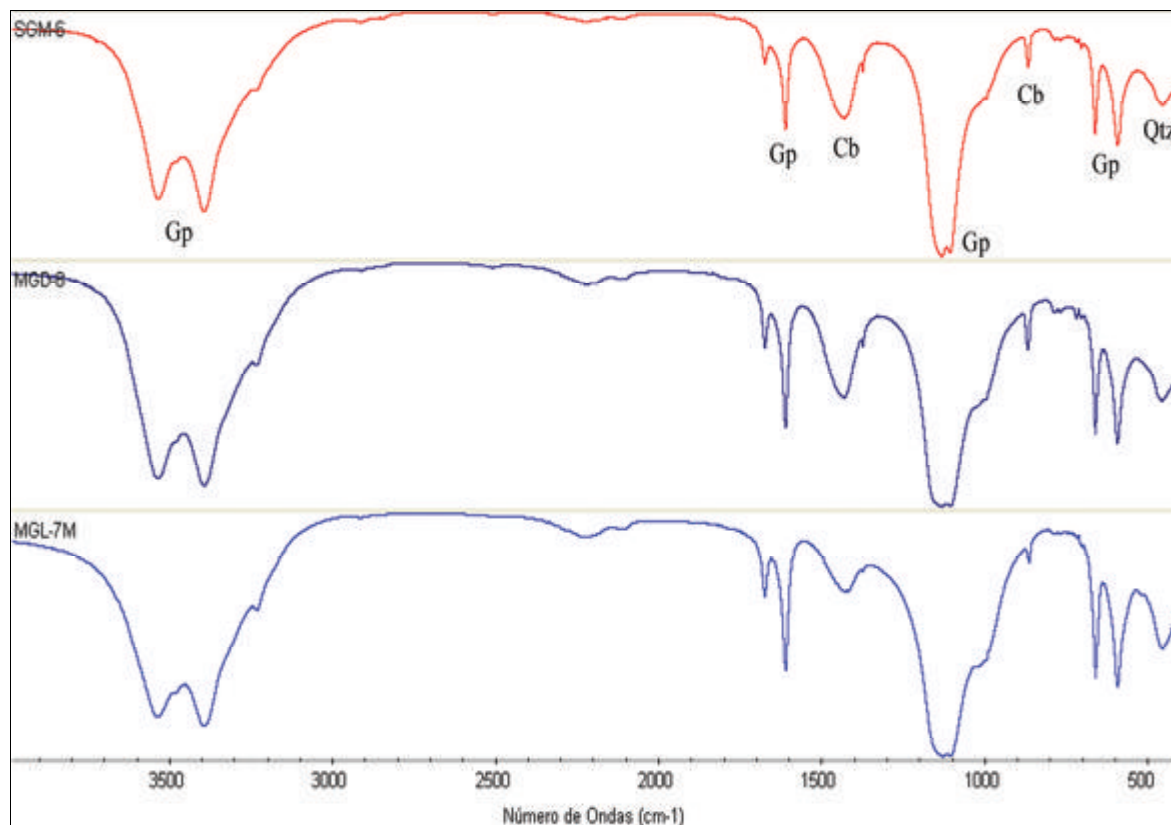


Figura 81. Espectros FTIR característicos de muestras de mortero de junta de los tres edificios. San Gil (SGM-6); Sta. María Magdalena (MGD-8); Sta. María de la Huerta; (MGL-7M). Se observa la similitud de las fases mineralógicas identificadas en cada mortero. Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Qtz: Cuarzo.

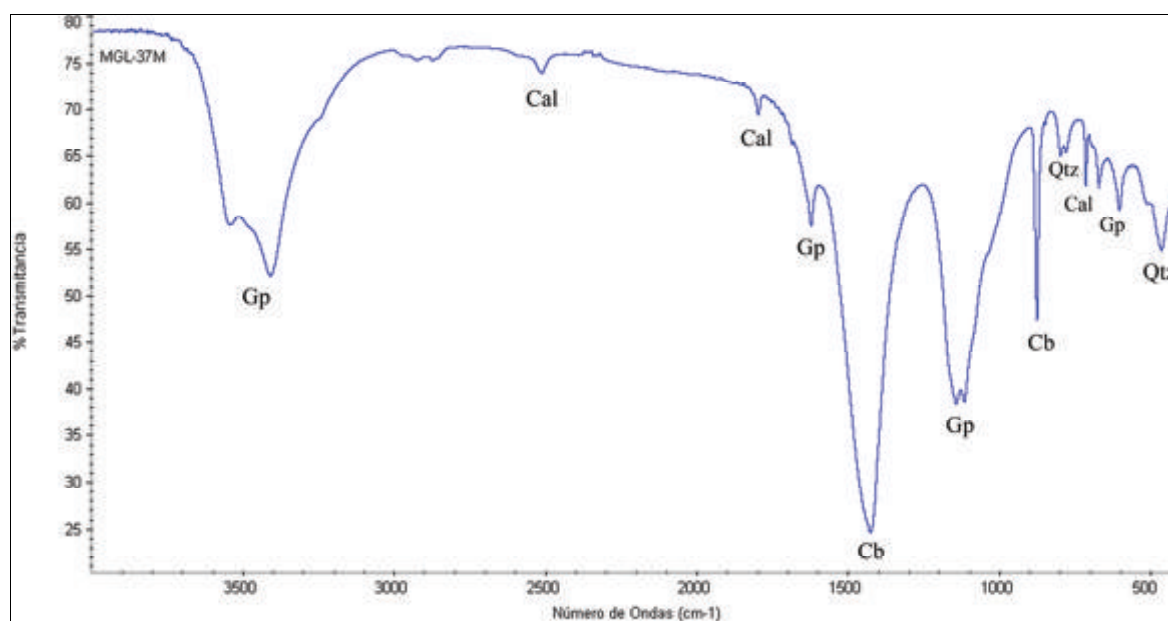


Figura 82. Espectro FTIR de la muestra MGL-37 correspondiente a un mortero de cal de Sta. María de la Huerta. Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Cal: Calcita; Qtz: Cuarzo.

- El primer grupo (*Grupo A*) presenta idéntica asociación mineralógica que la mayor parte de los morteros de junta-revestimiento anteriormente analizados. Sin embargo, y como ocurría en algunas de estas muestras, la característica más importante de este grupo es que no han sido identificadas las bandas de absorción características de la presencia de dolomita y calcita respectivamente (729 , 713 cm^{-1}), sólo una banda de débil absorción de carbonatos entre 1420 - 1450 cm^{-1} . Tampoco se ha distinguido la dupla de absorción media a 797 - 778 cm^{-1} del cuarzo (Figura 83).

- El segundo grupo (*Grupo B*) se caracteriza por la presencia mayoritaria de bandas de absorción de carbonatos (1420 - 1450 , ~ 875 , 850) y más concretamente de calcita (~ 2500 , 1795 , 713 cm^{-1}). Por su parte, el yeso está presente mediante fuertes bandas de absorción (3405 , 1620 , 1140 - 1120 cm^{-1}) y también se identifica el cuarzo (797 - 778 cm^{-1}). No se ha detectado en ningún caso nitrato potásico (Figura 83).

Grupo	Muestra	Bandas de absorción (cm^{-1})				
		Yeso	Cuarzo	Carbonatos	Calcita	Nitrato Potásico
<i>Grupo A</i>	<i>MGL-10</i>	3550-3405f, 3245d 1685m, 1620f 1144f, 1120f, 1005h 670m, 602m	460f	1420-1450d	-	1384d
	<i>MGL-11</i>					
	<i>MGL-12</i>					
	<i>MGL-25</i>					
	<i>MGL-26</i>					
	<i>MGL-27</i>					
	<i>MGL-30</i>					
	<i>MGL-32</i>					
	<i>MGL-33</i>					
	<i>MGL-34</i>					
<i>Grupo B</i>	<i>MGL-28</i>	3400f	797-778m	1420-1450f,	2500m, 1795m	-
	<i>MGL-29</i>	1620f, 1140-1120f	460f	875f, 850d	713d	
	<i>MGL-31</i>					

Tabla 66. Fases mineralógicas y sus respectivas bandas de absorción características identificadas en cada uno de los grupos de morteros de enlucido. *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *h* = hombro.

Por tanto, se puede distinguir entre los enlucidos de yeso, de aquellos compuestos a base de cal. El grupo *A* establecido mediante FTIR, corresponde a morteros de yeso en los cuales la presencia de carbonatos es muy minoritaria. Los tipos I y II distinguidos en la caracterización petrográfica se englobarían dentro de esta agrupación. La presencia de filosilicatos (illita-moscovita) que permitió

diferenciar ambos tipos de enlucido yesífero bajo MO, no ha quedado clara en FTIR por lo que debe ser contrastada mediante otras técnicas analíticas como la DRX.

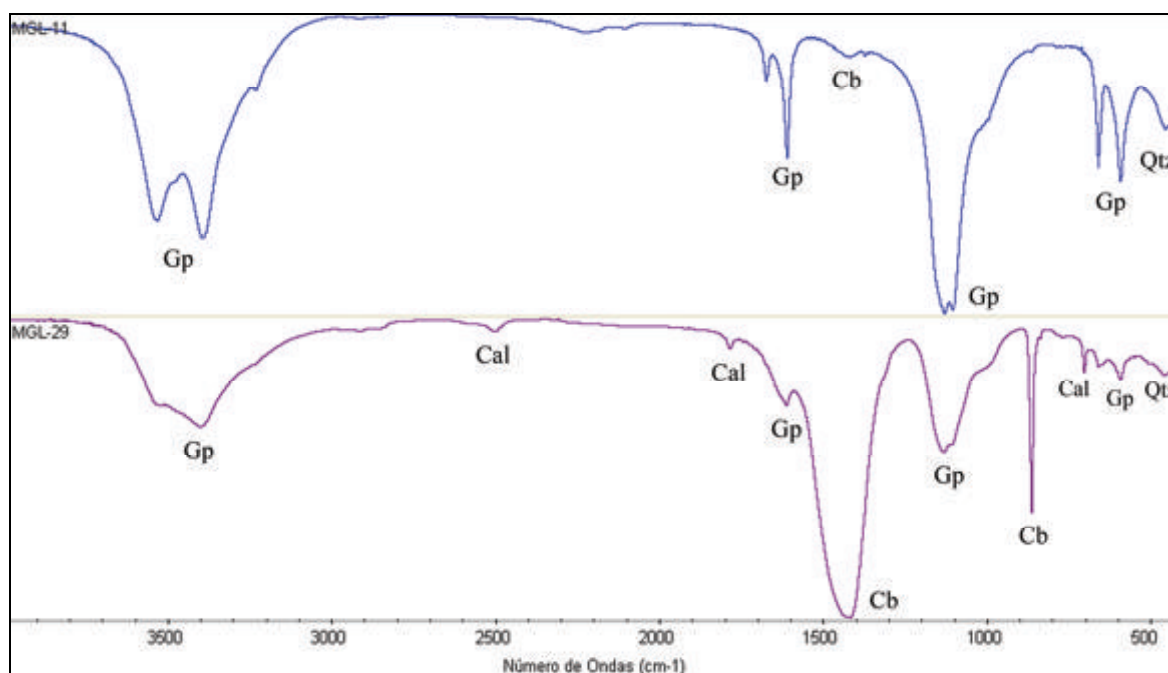


Figura 83. Espectros característicos de los dos grupos de mortero de enlucido diferenciados mediante FTIR. Grupo A (MGL-11), similar al mortero de junta-revestimiento (arriba). Grupo B (MGL-29), con presencia mayoritaria de carbonatos. Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Cal: Calcita; Qtz: Cuarzo.

Por su parte, los morteros correspondientes al *grupo B* diferenciado mediante FTIR, son morteros de cal o morteros mixtos de cal y yeso, con árido de cuarzo. Estas muestras no pudieron ser caracterizadas petrográficamente, por lo que no es posible diferenciar si componentes como la cal y el yeso forman parte sólo del ligante, constituyen también el árido o incluso si alguno de ellos corresponden a minerales de alteración.

3.4.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Morteros de junta y Morteros de revestimiento

Los resultados del análisis semicuantitativo mediante DRX correspondientes a las muestras de los tres edificios se resumen en la Tabla 67. Se expresan también los poderes reflectantes empleados para la estimación de cada una de las fases mineralógicas cristalinas detectadas,

relativos a su intensidad de reflexión máxima. Estos resultados corroboran en gran medida las observaciones realizadas tanto al microscopio petrográfico (MO) como por FTIR.

Edificio	Muestra	<i>Phy</i> ($I_{10} \times 1$)	<i>Gp</i> ($I_{7,6} \times 1.5$)	<i>Anh</i> ($I_{3,49} \times 1.5$)	<i>Qtz</i> ($I_{3,34} \times 1.5$)	<i>Pg</i> ($I_{3,17} \times 0.97$)	<i>Cal</i> ($I_{3,03} \times 1$)	<i>Dol</i> ($I_{2,88} \times 1$)
Sta. María de la Huerta	<i>MGL-2</i>	-	+++	+	+	+	-	-
	<i>MGL-6</i>	+	+++	+	+	+	+	I
	<i>MGL-7</i>	+	+++	I	+	+	+	-
	<i>MGL-8</i>	+	+++	+	+	+	+	-
	<i>MGL-15</i>	+	+++	+	+	+	-	-
	<i>MGL-19</i>	+	+++	-	+	+	-	-
	<i>MGL-21</i>	+	+++	I	+	+	I	-
	<i>MGL-23</i>	I	+++	+	I	+	-	-
	<i>MGL-24</i>	I	+++	+	+	+	-	-
	<i>MGL-37</i>	+	+	I	++	-	+++	-
Sta. María Magdalena	<i>MGD-1</i>	-	+++	I	+	+	I	I
	<i>MGD-2</i>	I	+++	I	+	I	+	I
	<i>MGD-3</i>	I	+++	-	I	I	+	I
	<i>MGD-6</i>	I	+++	I	+	I	+	I
	<i>MGD-8</i>	I	+++	I	+	I	+	I
	<i>MGD-10</i>	-	+++	I	+	I	+	-
	<i>MGD-11</i>	-	+++	I	+	+	+	-
	<i>MGD-13</i>	I	+++	I	+	I	+	-
	<i>MGD-14</i>	I	+++	I	+	I	+	-
	<i>MGD-15</i>	I	+++	+	+	+	I	-
	<i>MGD-16</i>	-	+++	I	+	+	+	-
	<i>MGD-18</i>	I	+++	I	+	+	I	-
	<i>MGD-19</i>	I	+++	I	+	I	+	-
	<i>MGD-21</i>	I	+++	I	+	+	+	-
	<i>MGD-24</i>	I	+++	I	+	I	+	I
	<i>MGD-25</i>	I	+++	I	+	I	+	-
	<i>MGD-26</i>	-	+++	I	+	-	+	-
	<i>MGD-27</i>	-	+++	I	+	I	+	-
San Gil	<i>SGM-1</i>	I	+++	I	+	I	+	+
	<i>SGM-2</i>	--	+++	+	+	+	I	--
	<i>SGM-3</i>	I	+++	I	+	+	++	I
	<i>SGM-4</i>	I	+++	I	+	+	+	+
	<i>SGM-5</i>	I	+++	+	+	+	I	--
	<i>SGM-6</i>	I	+++	+	+	I	++	+
	<i>SGM-7</i>	--	+++	+	++	+	I	--
	<i>SGM-8</i>	--	+++	+	+	+	++	I

Tabla 67. Fases mineralógicas identificadas en cada una de las muestras y análisis semicuantitativo a partir del método de los poderes reflectantes. Estimaciones relativas a *Phy* = Filosilicatos tipo illita-moscovita; *Gp* = Yeso; *Anh* = Anhidrita; *Qtz* = Cuarzo; *Pg* = Plagioclasa; *Cal* = Calcita; *Dol* = Dolomita; Proporciones relativas. +++ : mayoritario; ++ : abundante; + : escaso; I: indicios; - : ausente.

En la Figura 84, puede observarse un difractograma representativo de las especies mineralógicas identificadas en esta tipología de morteros.

La fase mineralógica predominante en todos los morteros es el yeso. Como puede observarse en la Tabla 67, también han sido detectadas proporciones menores de cuarzo, feldespatos (plagioclasa), anhidrita y filosilicatos de tipo illita-moscovita. Además, exceptuando algunas muestras correspondientes a Sta. María de la Huerta, han sido identificados en todas las muestras componentes carbonatados; la calcita está presente en mayor o menor proporción relativa, principalmente en los morteros de Sta. María Magdalena y San Gil, mientras que la dolomita sólo ha sido detectada de forma minoritaria en algunas muestras de los tres templos (Tabla 67).

Los valores estimados de la cantidad de cuarzo ($3.34\text{\AA}$) y de plagioclasa ($3.17\text{\AA}$) corroboran las observaciones realizadas en MO, donde estas fases minerales no pasaban de ser componentes subordinados. Por su parte la anhidrita, identificada a partir de un pico a $3.49\text{\AA}$, aparece de forma escasa, con presencia principalmente en los morteros de Sta. Maria de la Huerta y de San Gil. Asimismo, se confirma mediante DRX la presencia de filosilicatos (illita-moscovita) mediante un pico de débil intensidad a $10\text{\AA}$. Su estimación es mayor en Sta. María de la Huerta que en los otros templos, en los cuales sólo se identifica como indicios.

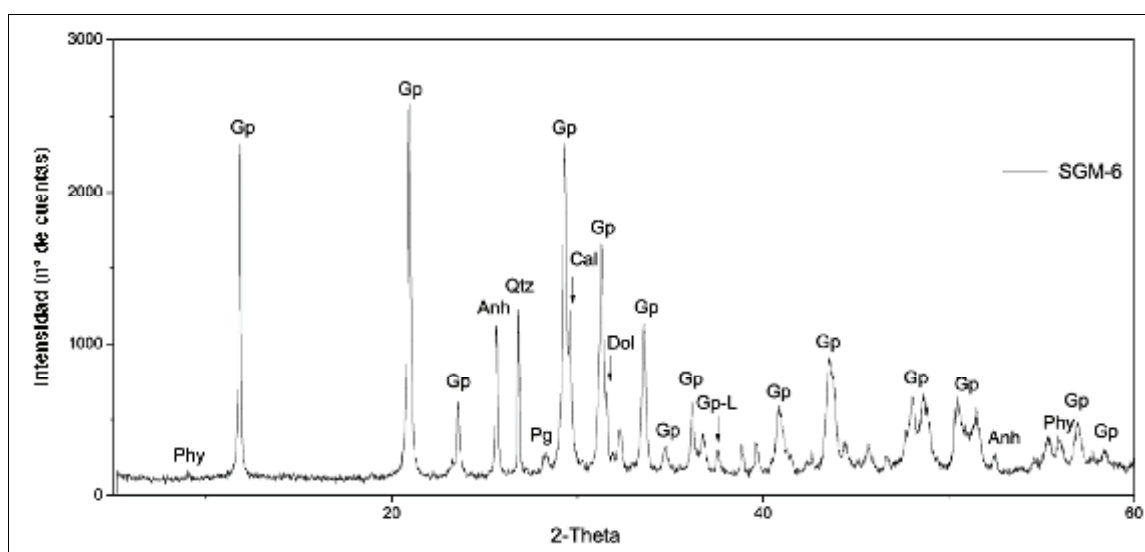


Figura 84. Difractograma correspondiente a la muestra SGM-6. *Phy* = Filosilicatos tipo illita-moscovita; *Gp* = Yeso; *Anh* = Anhidrita; *Qtz* = Cuarzo; *Pg* = Plagioclasa; *Cal* = Calcita; *Dol* = Dolomita; *L* = Cal.

A pesar de estas variaciones en la estimación relativa de uno u otro componente mineralógico mediante DRX, las diferencias principales entre los distintos edificios están relacionadas con la presencia o ausencia de calcita y dolomita y las proporciones relativas de estas fases mineralógicas en los morteros.

La calcita ($3.03\text{\AA}$) se presenta en el conjunto de morteros de forma más abundante que la dolomita ($2.88\text{\AA}$). Se ha detectado en todas las muestras correspondientes a Sta. María Magdalena y San Gil, estimándose en algunos morteros de éste último templo, en proporciones abundantes. En Sta. María de la Huerta únicamente se ha identificado la calcita de forma minoritaria. Por su parte, la presencia de dolomita es escasa en San Gil, mientras que en los otros dos edificios sólo ha sido identificada como indicios (Tabla 67).

Estos resultados corroboran los obtenidos mediante MO y FTIR. En Sta. María de la Huerta, los morteros de junta-revestimiento son de yeso y algunas muestras pueden contener una pequeña cantidad de calcita, mientras que Sta. María Magdalena y San Gil se caracterizan por presentar morteros mixtos de yeso y bajas proporciones de calcita.

Respecto a las diferencias en la cuantificación de calcita y dolomita mediante DRX en estos edificios, cabe hacer una reflexión más profunda ya que, como hemos visto anteriormente, ambas fases carbonatadas han sido detectadas mediante FTIR en la mayor parte de las muestras analizadas. Estas diferencias pueden estar motivadas por tres razones principalmente:

- La ausencia de dolomita puede ser debida a su menor proporción relativa en los morteros, como se había descrito en las observaciones al MO.
- La coincidencia de los picos de mayor intensidad de calcita y dolomita con reflexiones del yeso, provocan la estimación en menor cuantía de las fases carbonatadas.
- Se han formado fases carbonatadas amorfas durante el fraguado del mortero, que debido a su baja cristalinidad no son detectadas mediante DRX.

Del mismo modo, la identificación de cal (CaO) en las muestras mediante esta técnica resulta compleja, ya que el pico de máxima intensidad de reflexión de esta fase ($2.40\text{\AA}$), se ve solapado con picos de menor intensidad del componente principal de los morteros (Cultrone, 2001), en este caso el yeso. Sin embargo, su presencia ha quedado corroborada por observación de las muestras bajo MO.

Por último y como ya ocurriera en el análisis por FTIR, la muestra *MGL-37* a partir del análisis mineralógico de DRX presenta diferencias respecto al resto de morteros de junta-revestimiento de Sta. María de la Huerta. En este mortero es la calcita la fase mayoritaria junto con proporciones abundantes de cuarzo, quedando el yeso como mineral subordinado (Tabla 67). Al igual que mediante FTIR, no ha sido detectada la presencia de dolomita en esta muestra.

Mortero de enlucido (Sta. María de la Huerta)

Los resultados del análisis mineralógico mediante DRX de los morteros de enlucido se recogen en la Tabla 68. Podemos establecer dos grupos de muestras atendiendo a su asociación

mineralógica idéntica a la concretada a partir del análisis por FTIR, que permite realizar una división clara entre morteros de yeso y morteros de cal:

- *Grupo A*: En el primer grupo, de nuevo la fase mayoritaria es el yeso como ya ocurriera entre los morteros de junta-revestimiento de este edificio. Sin embargo, a diferencia de éstos ninguno de los enlucidos presenta como mineral subordinado fases carbonatadas (calcita o dolomita) (Figura 85).

Se identifican también proporciones variables pero siempre escasas de otras especies mineralógicas como son el cuarzo, los feldespatos (plagioclasa) y la anhidrita que ya habían sido caracterizados como componentes accesorios mediante el estudio petrográfico.

Respecto a los filosilicatos, a partir del análisis por DRX se ratifica la presencia de fases de illita-moscovita en este grupo, pero no es posible realizar una diferenciación atendiendo a su proporción relativa como la llevada a cabo en el estudio petrográfico, ya que su estimación en todas las muestras es siempre escasa.

- *Grupo B*: El segundo grupo presenta como característica principal a la calcita como componente mayoritario (no se ha detectado dolomita) y al cuarzo como fase subordinada. Son por tanto morteros de cal. No queda clara la presencia de árido que de existir sería cuarcítico con una dosificación muy baja.

Grupo	Muestra	Phy ($I_{10} \times 1$)	Gp ($I_{7,6} \times 1.5$)	Anh ($I_{3,49} \times 1.5$)	Qtz ($I_{3,34} \times 1.5$)	Pg ($I_{3,17} \times 0.97$)	Cal ($I_{3,03} \times 1$)	He ($I_{2,69} \times 0.79$)
Grupo A	MGL-10	+	+++	+	+	+	-	-
	MGL-11	I	+++	I	I	+	-	-
	MGL-12	+	+++	+	+	+	-	-
	MGL-25	+	+++	I	+	I	-	-
	MGL-26	+	+++	I	+	+	-	-
	MGL-27	+	+++	I	+	+	-	-
	MGL-30	+	+++	+	+	+	-	-
	MGL-32	+	+++	+	+	+	-	-
	MGL-33	I	+++	+	+	+	-	-
	MGL-34	+	+++	+	+	+	-	-
Grupo B	MGL-28	-	-	-	+	-	+++	-
	MGL-29	+	+	-	+	-	+++	I
	MGL-31	+	+	-	+	I	+++	I

Tabla 68. Fases mineralógicas identificadas en cada uno de los grupos diferenciados de mortero de enlucido y análisis semicuantitativo a partir del método de los poderes reflectantes. Estimaciones relativas a Phy = Filosilicatos (illita-moscovita); Gp = Yeso; Anh = Anhidrita; Qtz = Cuarzo; Pg = Plagioclasa; Cal = Calcita; He = Hematites. Proporciones relativas: +++: mayoritario; ++: abundante; +: escaso; I: indicios; -: ausente.

El yeso está presente en proporciones escasas en las muestras *MGL-29* y *MGL-31*, seguramente por contaminación de los estratos de enlucido subyacentes. Sería por tanto yeso secundario de alteración. A esta hipótesis contribuye la ausencia de anhidrita en DRX (Figura 85). En ambas muestras se detectan también cantidades escasas de filosilicatos (illita-moscovita) e indicios de hematites. Esta fase mineral estaría relacionada con la pintura roja de decoración mural observada en la superficie de esta tipología de mortero. Por su parte, la muestra *MGL-28*, correspondería simplemente al mortero de cal, no cubierto por ninguna capa pictórica.

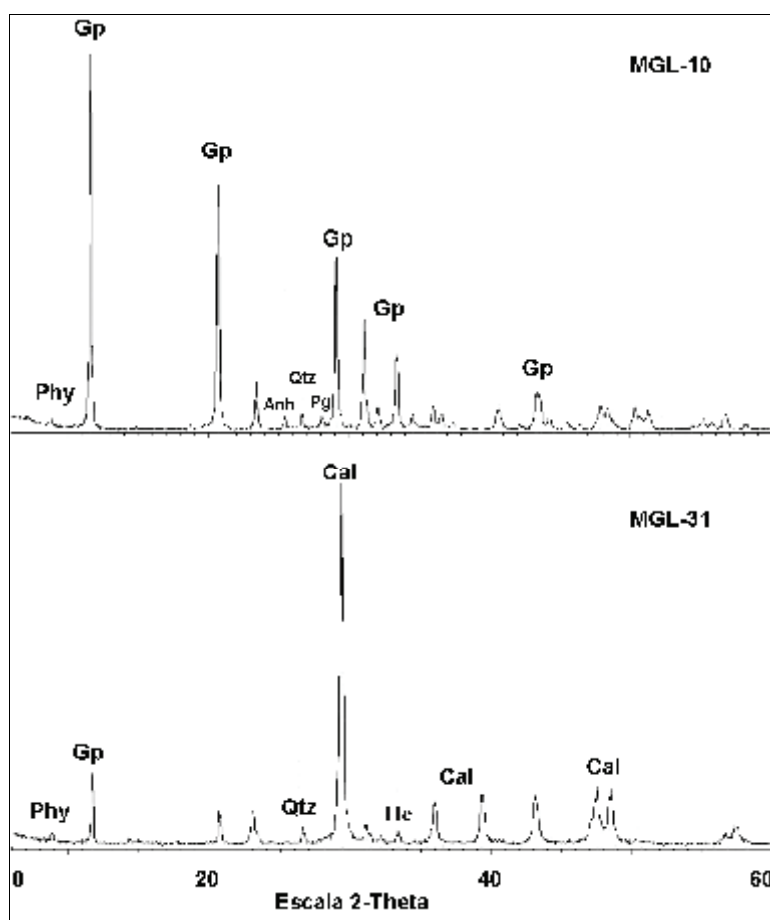


Figura 85. *Difractogramas representativos de los dos grupos de mortero de enlucido diferenciados. Muestra MGL-10 correspondiente al Grupo A (arriba). Muestra MGL-31 correspondiente al Grupo B (abajo). Phy = Filosilicatos; Gp = Yeso; Anh = Anhidrita; Qtz = Cuarzo; Pg = Plagioclase; Cal = Calcita; He = Hematites.*

3.4.3.3 Análisis térmico diferencial-termogravimétrico (ATD-TG)

Para el estudio térmico, se han seleccionado muestras representativas de mortero de juntas y de revestimiento de los tres edificios, así como de morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta) de los dos grupos diferenciados previamente mediante FTIR y DRX.

Morteros de junta y Morteros de revestimiento

Los resultados de los análisis de ATD-TG se muestran en las Tablas 69 y 70. En dichas tablas se presenta la pérdida de peso en tanto por ciento estimado a partir de las curvas de TG para cada rango de temperatura definido. Igualmente, se establece el tanto por ciento de agua estructural en un rango aprox. entre 150-600°C, la cuantificación de yeso y los distintos carbonatos (calcita y dolomita) en las muestras, así como la temperatura de transformación cristalográfica de anhidrita III en anhidrita II, la de reacciones asociadas con la presencia de materia orgánica y la de descomposición del CO₂ contenido en los carbonatos (Tablas 69-70).

Todos los morteros tienen un comportamiento térmico similar con curvas TG en las que se observan al menos cuatro efectos endotérmicos con claridad (Figura 86). Estos termogramas reflejan la composición fundamentalmente yesífera de las muestras, con la mayor pérdida de peso situada en un rango de temperaturas entre 100 y 175°C. Se excluye de esta agrupación a la muestra anómala *MGL-37* (Sta. María de la Huerta), ya que presenta una composición y por tanto un comportamiento térmico diferentes, como veremos posteriormente.

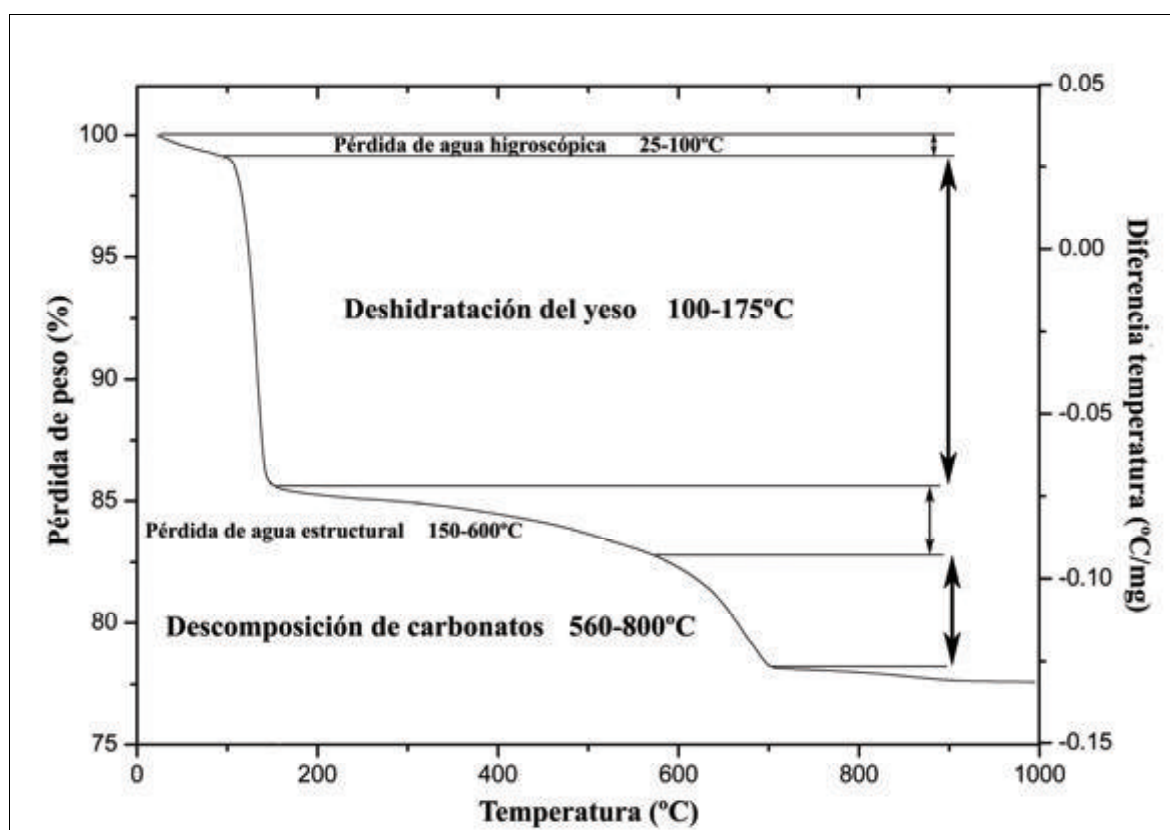


Figura 86. Ejemplo de una curva TG representativa con los cuatro efectos endotérmicos principales que caracterizan a las muestras.

Edificio	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)					$\% H_2O_{estruct.}$	$\% Gp$	$\% Cal$	$T_{Anhyd \rightarrow Anhyd}$ (°C)	T_{MO} (°C)	T_{CO_2} (°C)
		25-100	100-150	150-600	600-700	700-1000						
Sta. María de la Huerta	MGL-2	0.81	18.77	1.61		1.27	22.48	1.61	89.7	248	--	--
	MGL-6	1.14	16.89	1.59	0.42	1.94	22.86	1.59	80.7	249	--	671
	MGL-7	1.06	15.53	1.46	1.59	1.52	31.15	1.46	74.2	250	--	678
	MGL-23	1.49	17.47	2.08		1.22	22.07	2.08	85.5	249	461	--
	MGL-37	0.51	1.86	1.57	28.86	0.15	32.65	1.57	7.5	249	--	789

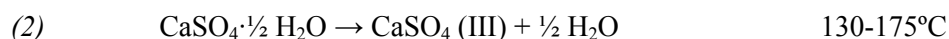
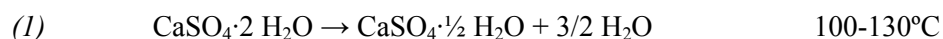
Edificio	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)						$\% H_2O_{uncond.}$	$\% Gp$	$\% Cal$	$\% Dol$	$T_{Anhyd \rightarrow Anhyd}$ (°C)	T_{MO} (°C)	T_{CO_2} (°C)
		25-100	100-150	150-500	500-590	590-710	710-1000							
San Gil	SGM-1	0.79	11.75	2.4	4.07	2.02		2.4	65.7	11.3	--	257	454	673-694
	SGM-2	1.09	15.04	2.33	2.03	2.05		2.33	71.9	4.6	--	258	447	662
	SGM-3	1.07	13.35	2.98	4.42	0.59		2.98	63.8	10	--	258	442	694
	SGM-4	1.08	14.82	2.58	3.33	0.66		2.58	70.8	7.6	--	258	445	683
	SGM-6	1.13	12.95	1.79	4.44	1.89		1.79	61.9	10.1	--	248	433	672
	SGM-8	0.8	14.83	2.72	0.82	1.47	1.43	2.72	70.9	3.3	1.7	259	--	576-669

Tabla 69. Transformaciones térmicas en las curvas de ATD/TG en los morteros de junta-revestimiento correspondientes a Sta. María de la Huerta (izqda) y San Gil (dcha). Cuantificación de agua estructural ($H_2O_{estruct.}$), yeso (Gp), calcita (Cal) y dolomita (Dol) en las muestras. Temperaturas correspondientes a la transformación de Anhidrita (Anh), la presencia de materia orgánica (MO) y la descomposición del CO_2 de los carbonatos.

Edificio	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)							% $H_2O_{\text{estruct.}}$	% Gp	% Cal	% Del	T_{ampli} (°C)	T_{vic} (°C)	T_{roc} (°C)
		25-100	100-175	175-600	600-800		800-1600	Pérdida total %							
					600-700	700-800									
Sta. Maria Magdalena	MGD-1	0.87	15.68	2.28	4.12		0.82	23.77	2.28	74.9	9.4	--	256	458	624-682
	MGD-2	0.24	16.69	0.97	2.68		1.13	21.71	0.97	79.7	6.1	--	255	--	707
	MGD-3	0.56	15.92	1.31	4.60		0.51	22.9	1.31	76.1	10.5	--	256	--	713-726
	MGD-6	0.51	14.42	1.53	4.18	1.27	2.58	24.49	1.53	68.9	2.9	8.8	256	446	590-677
	MGD-8	0.27	14.97	1.57	4.28	1.67	1.4	24.16	1.57	71.5	3.8	9.0	258	448	623-788
	MGD-10	0.27	16.07	1.24	2.78		0.62	21.57	1.24	79.6	6.3	--	258	--	694-728
	MGD-11	0.26	17.25	0.93	2.6		0.6	21.64	0.93	82.4	5.9	--	260	--	719
	MGD-13	0.25	17.11	0.97	2.79		0.9	22.02	0.97	81.7	6.3	--	258	--	721
	MGD-14	0.27	17.33	1.17	2.19		1.1	22.06	1.17	82.8	5.0	--	255	--	683-714
	MGD-15	0.55	16.76	0.5	2.2		0.96	20.97	0.5	80.1	5.0	--	258	--	702
	MGD-16	0.51	17.06	1.84	2.12		0.66	22.19	1.84	81.5	4.8	--	260	456	693
	MGD-17	0.79	16.46	1.97	2.0		0.98	22.2	1.97	78.6	4.5	--	258	--	671
	MGD-18	0.25	17.01	1.18	2.58		0.89	21.91	1.18	81.5	5.9	--	259	--	688-717
	MGD-19	0.24	16.84	1.29	2.19		1.46	22.02	1.29	80.5	5.0	--	258	--	681
	MGD-21	0.66	16.26	1.48	2.98		0.54	21.92	1.48	77.7	6.8	--	258	--	714
	MGD-24	0.49	16.56	1.51	2.61		0.87	22.04	1.51	79.1	5.9	--	258	--	703
	MGD-25	0.29	17.25	1.1	2.81		0.92	22.37	1.1	82.4	6.4	--	259	--	680-714
	MGD-26	0.61	16.42	1.35	2.92		0.85	22.15	1.35	78.5	6.0	--	256	--	715
	MGD-27	0.74	15.91	1.66	2.86		0.57	21.74	1.66	76.0	6.5	--	257	459	707

Tabla 70. Transformaciones térmicas en las curvas de ATD/TG en los morteros de junta-revestimiento de Sta. María Magdalena.

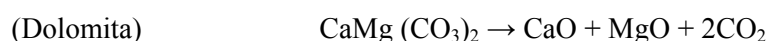
El primer efecto endotérmico tiene lugar en el intervalo de temperatura entre 25-100°C y refleja la pérdida de humedad natural (agua higroscópica) de los materiales. La significativa pérdida de peso que se produce entre 100-175°C, corresponde a la deshidratación del yeso con pérdida de molécula y media de agua (1) y es el pico endotérmico más importante en todas las muestras. A temperaturas mayores, el yeso continúa perdiendo agua, hasta llegar a la transformación en anhidrita III soluble (2), de acuerdo con las siguientes reacciones: (Wirsching, 1985; Sanz, 2009)



La pérdida de peso producida entre 150-600°C se debe fundamentalmente según (Moropoulou *et al.*, 1995) a la pérdida de agua estructural (deshidroxilación) procedente de componentes arcillosos tipo filosilicatos junto con la presencia de materia orgánica en todas las muestras.

Diversos autores (Moropoulou *et al.*, 1995; Bakolas *et al.*, 1995, 1998; Biscontin *et al.*, 2002; Anastasiou *et al.*, 2006), advierten de que en este rango de temperaturas también puede producirse la pérdida de agua estructural de distintos componentes hidráulicos (hidróxidos de calcio y magnesio, hidromagnesita, etc), que son más frecuentes en otros tipos de mortero, como los de cal hidráulica. Estos componentes no han sido detectados mediante las distintas técnicas analíticas.

El último efecto endotérmico visible en la mayor parte de los morteros, se produce entre 560-800°C y corresponde a la pérdida de CO₂ por descomposición térmica de los carbonatos según las siguientes reacciones:



A mayores temperaturas (700-1000°C), la pérdida de peso que se produce llega a ser de en torno a 2%, en algunas muestras. Las reacciones químicas que provocan esta pérdida no han sido todavía definidas con precisión.

Los intervalos de temperatura en los cuales se producen los distintos efectos endotérmicos identificados, varían ligeramente dependiendo de si los morteros proceden de uno u otro templo. Esta variación de temperatura es más evidente en la reacción de descomposición de los carbonatos.

En la gráfica de la Figura 87 pueden observarse, a su vez, las transformaciones térmicas producidas, que no conllevan pérdida de peso gracias al análisis térmico diferencial (ATD). En general, la mayor parte de los morteros presenta al menos dos picos exotérmicos:

- El primero se encuentra a una temperatura en torno a los 250-260°C causado por la transformación cristalográfica de la anhidrita III soluble en anhidrita tipo II.

La anhidrita II, es relativamente inerte e insoluble y puede formarse entre los 200°C y los 1000°C, pudiendo incluso coexistir los dos polimorfos de la anhidrita en el rango de temperatura entre 200-500°C (Christensen, *et al.*, 2008). Por tanto, la estabilidad termodinámica de las fases de sulfato cálcico en este rango de temperaturas es muy variable, produciéndose variaciones en la temperatura de transformación de unas fases a otras debido a la gran cantidad de factores que influyen en el proceso (Wirsching, 1985; Sanz, 2009).

Como consecuencia de esto, en algunas muestras se observa en las curvas de ATD, cómo este pico exotérmico puede duplicarse y/o trasladarse a temperaturas más altas, en torno a los 360°C.

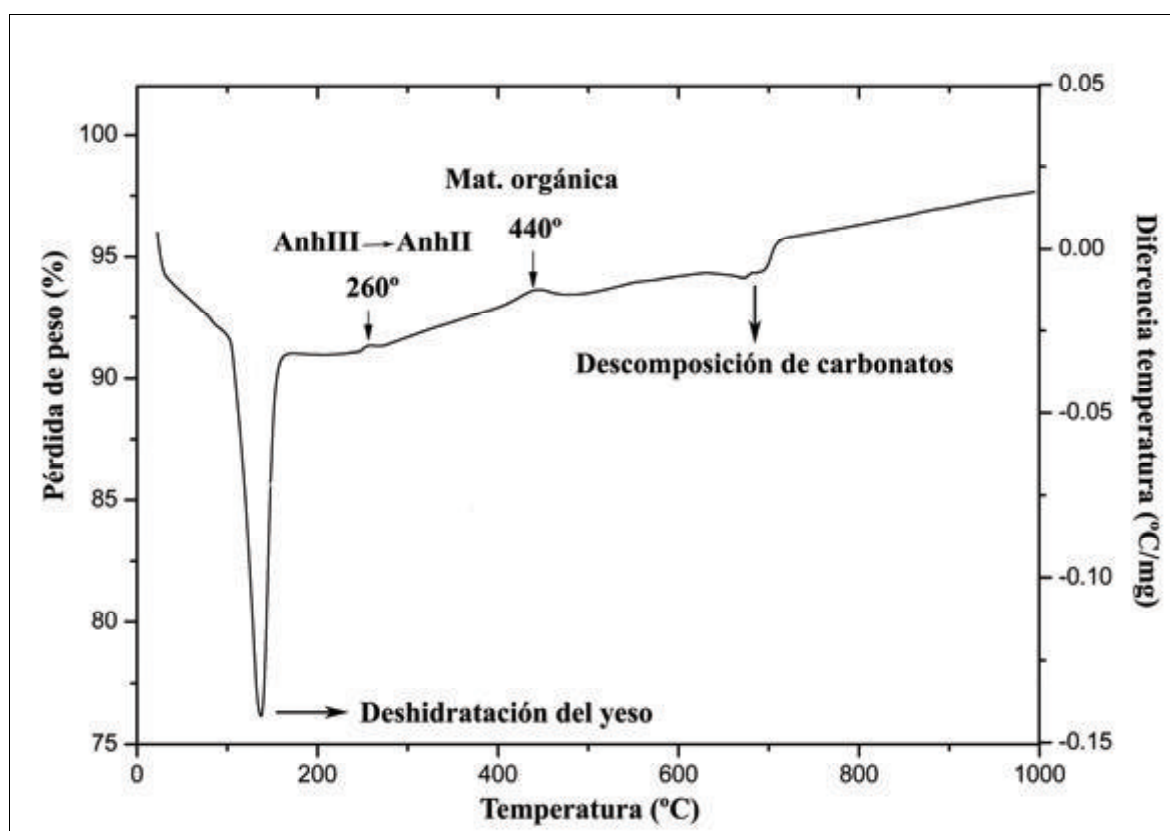


Figura 87. Ejemplo de una curva ATD representativa, con los efectos exotérmicos principales que caracterizan a las muestras; la transformación de Anhidrita III en Anhidrita II (~260°C) y las reacciones derivadas de la presencia de materia orgánica (~440°C). Se observan a su vez, los efectos en la curva térmica resultado de la descomposición del yeso y los carbonatos.

- El segundo pico observado, oscila entre los 430-460°C y se distingue en las muestras de forma más intermitente. Se debe a reacciones exotérmicas producidas en el mortero entre 300-500°C que son atribuidas a la presencia de materia orgánica (Moropoulou *et al.*, 1995).

En la Tabla 71 se recogen los rangos entre temperaturas mínimas y máximas en los que se produce la descomposición térmica de las principales fases minerales identificadas, para los distintos templos. De este conjunto de temperaturas, las más bajas corresponden al yeso. Los valores de temperaturas de descomposición de la calcita y dolomita se solapan entre los morteros de uno y otro edificio. Como se observa en la Tabla 71, no se ha identificado dolomita en ninguna muestra de Sta. María de la Huerta.

Fases Minerales	Rango de Temperatura (°C)		
	<i>Sta. María de la Huerta</i>	<i>Sta. María Magdalena</i>	<i>San Gil</i>
<i>Yeso</i>	100-150	100-175	100-150
<i>Agua estructural (Phy, MO)</i>	150-600	175-600	150-560
<i>Dolomita</i>	--	600-700	560-590
<i>Calcita</i>	600-700	700-800	590-710

Tabla 71. Rangos de temperatura en los que produce la descomposición térmica de las principales fases minerales, observados en los morteros de los distintos edificios. *Phy*: Filosilicatos; *M.O*: Materia orgánica.

Estos valores se corresponden bien con las temperaturas de descomposición de los componentes más frecuentes en los morteros, según diversos autores (Moropoulou *et al.*, 1995; Álvarez Galindo, 1997; Cazalla, 2002; Genestar y Pons, 2003) y que se recogen en la Tabla 72.

Sustancias	Temperatura (°C)
<i>Humedad de la muestra</i>	20-120
<i>Yeso</i>	100-200
<i>Pérdida de agua estructura y materia orgánica</i>	300-550
<i>Dolomita</i>	550-610
<i>Calcita</i>	600-900

Tabla 72. Valores de la temperatura de descomposición de algunos componentes de los morteros. (Moropoulou *et al.*, 1995; Álvarez Galindo, 1997; Cazalla, 2002; Genestar y Pons, 2003).

A partir de los rangos de temperatura obtenidos, pueden establecerse variaciones en el comportamiento térmico, entre las fases minerales principales que forman los morteros de cada templo:

Yeso

La temperatura de descomposición del yeso oscila entre 100-150°C en Sta. María de la Huerta y San Gil, siendo este rango de temperatura más amplio para la iglesia de Sta. María Magdalena, entre 100-175°C. Además, tanto en éste último como en Sta. María de la Huerta, la deshidratación del yeso se produce en algunas muestras en dos pasos, como puede observarse en las respectivas curvas de ATD mediante la distinción de dos picos que pueden estar solapados, como indican (Borrachero *et al.*, 2008); uno a 120-135°C y el otro a 135-140°C (Figura 88A). En cambio, en los morteros de San Gil, esta transformación siempre se produce de forma continua (Figura 88B).

Carbonatos

En cuanto a los carbonatos, debe destacarse que cuando coexisten calcita y dolomita en los morteros, es muy complicado distinguir entre ambas fases minerales ya que las curvas diferenciales pueden solaparse y ser continuas (Cazalla, 2002).

Ambos carbonatos fueron discriminados en determinadas muestras mediante la distinción de sendos picos endotérmicos característicos (Álvarez *et al.*, 2000); el primero a una temperatura inferior causado por la descomposición de dolomita y el segundo situado en un rango mayor de temperatura que correspondería a calcita. Además, como se observa en algunas curvas de ATD (Figuras 88B, 89), la descomposición de la calcita puede producirse en dos pasos, lo que justificaría la presencia de carbonatos con un origen diferente (primario y secundario) y/o de carbonatos amorfos sin cristalinidad (Montoya *et al.*, 2003).

La temperatura a la cual se produce la descomposición de ambos carbonatos varía dependiendo del templo analizado. Así, en los morteros de San Gil la pérdida del CO₂ de la dolomita se produce entre 560-590°C, mientras que la calcita se descompone inmediatamente después (590-710°C). En Sta. María Magdalena, para la dolomita el rango de descarbonatación no es tan restringido y la temperatura es algo mayor (600-700°C) y lo mismo pasa para la calcita que pierde el CO₂ entre 700-800°C (Tabla 71; Figura 90).

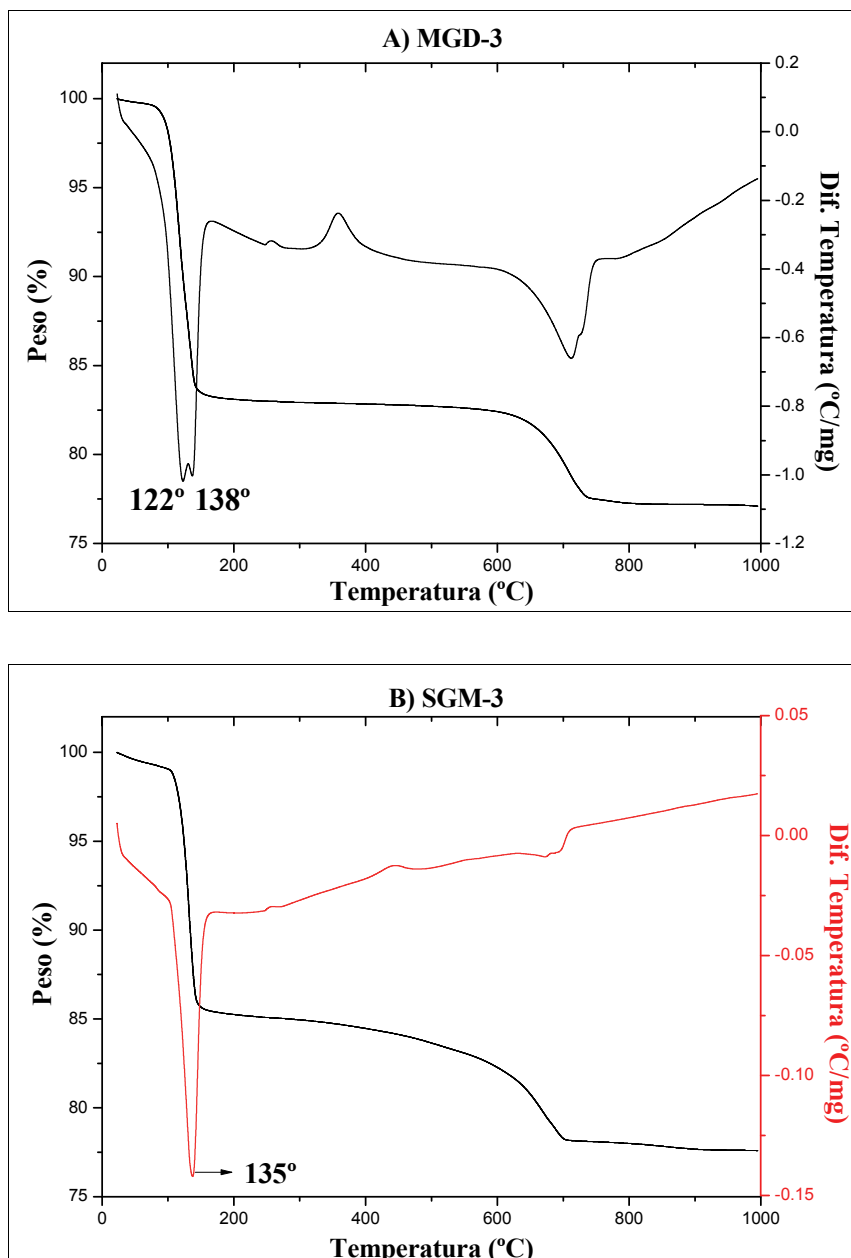


Figura 88. Curvas de ATD-TG en las que se observan las diferencias en el proceso de descomposición térmica del yeso A) Muestra MGD-3 correspondiente a Sta. María Magdalena; la deshidratación del yeso se produce en dos pasos con picos en la curva ATD a temperaturas de 122 y 138°C. B) Muestra SGM-3 correspondiente a San Gil en la que la deshidratación es continua con un pico a 135°C.

A continuación, se discuten los resultados de los análisis térmicos en cuanto a los componentes mineralógicos identificados en el conjunto de los morteros, así como las posibles variaciones composicionales entre las muestras de uno y otro edificio.

La pérdida total de masa es similar y varía entre 21 y 24%, indicando la homogeneidad en la composición de la mayoría de los morteros, siendo el yeso el principal componente de todas las muestras analizadas (Tablas 69-70).

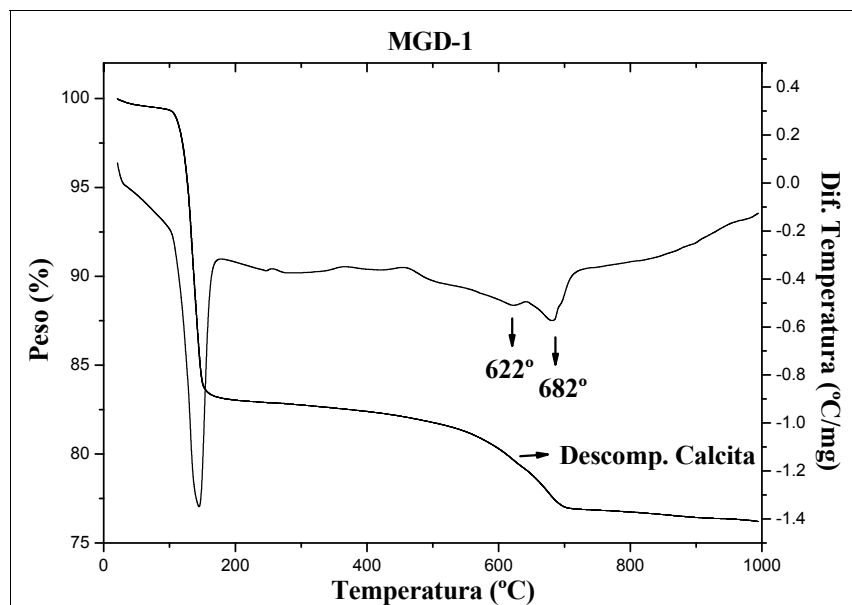
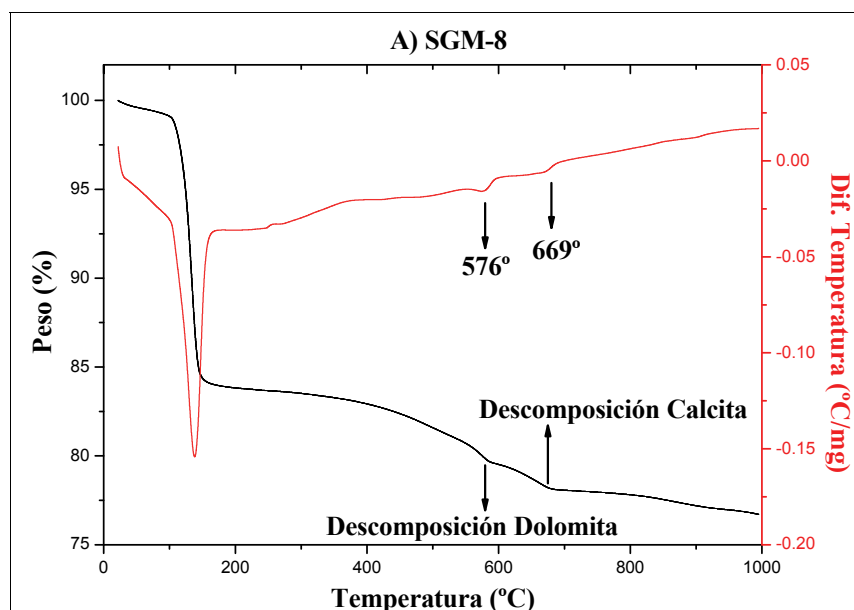


Figura 89. Curvas de ATD-TG de la muestra MGD-1 correspondiente a Sta. María Magdalena en la que se observa como la descomposición de la calcita se produce en dos pasos con picos en la curva ATD a temperaturas de 622 y 682°C, respectivamente.

Estos resultados corroboran los obtenidos mediante las distintas técnicas analíticas (MO, FTIR, DRX). El contenido en yeso estimado a partir de los datos de TG presenta un amplio rango de variación entre 62-90% (Tablas 69-70).

La pérdida de masa correspondiente al agua estructural debido a la presencia de minerales arcillosos, se sitúa en el rango entre 0.5-2.3% para Sta. María de la Huerta y Sta. María Magdalena y es más alta en los morteros de San Gil pudiendo alcanzar el 3.7% (Tablas 69-70).



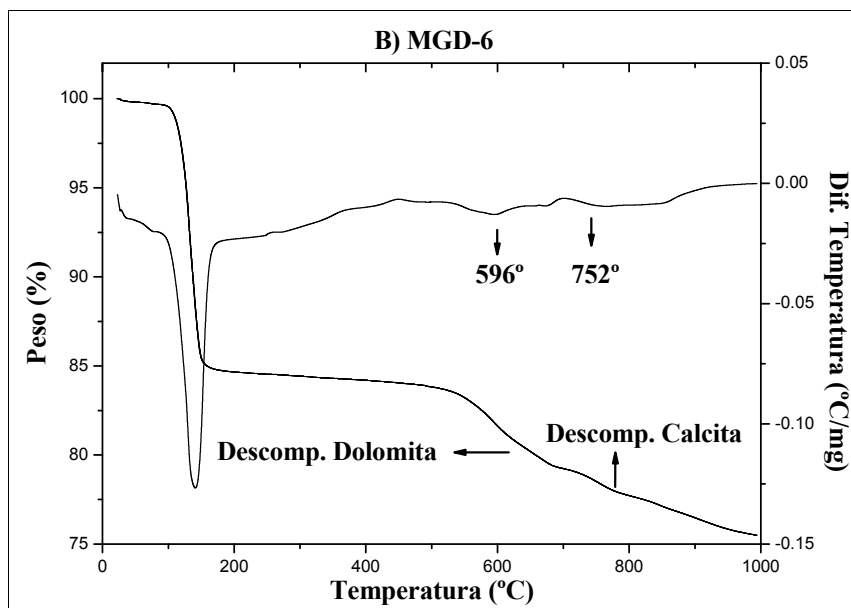


Figura 90. Curvas de ATD-TG en las que se observan las diferencias en la temperatura de descomposición de los carbonatos para los templos de San Gil y Sta. María Magdalena. A) Muestra SGM-8 correspondiente a San Gil. B) Muestra MGD-6 correspondiente a Sta. María de Magdalena.

El cuarzo, había sido estimado como una fase subordinada mediante DRX. En cambio, a partir de los análisis térmicos no se ha identificado este mineral, ya que no se ha observado en las curvas de ATD la característica transformación en torno a 573°C del Cuarzo_α → Cuarzo_β (Moropoulou *et al.*, 1995; Álvarez *et al.*, 2000), o ha quedado enmascarada por reacciones térmicas producidas en otras fases minerales.

Por su parte, los carbonatos (calcita y/o dolomita) se encuentran en los morteros aunque en baja proporción (<13%) (Tablas 69-70). La proporción de dolomita es relativamente menor que la de calcita en el conjunto de materiales y únicamente ha sido diferenciada con claridad en algunas muestras de Sta. María Magdalena y San Gil, como había sido observado a partir de MO, FTIR y DRX.

Si analizamos los resultados del análisis térmico de los morteros cada uno de los templos por separado, podemos realizar una clasificación en base a sus componentes mineralógicos principales (yeso-carbonatos):

Morteros de Sta. María de la Huerta

Se caracterizan por presentar proporciones muy bajas (1-3.5%) o nulas de calcita y por no contener dolomita. La estimación cuantitativa del yeso, además de ser el componente principal, es muy alta (75-90%) y superior a los otros dos edificios (Figura 91A). Por tanto, todos los morteros

de junta-revestimiento de este templo son morteros de yeso con nulas o muy bajas proporciones de calcita.

Por su parte, la muestra *MGL-37* (Figura 91B), es un mortero compuesto por calcita y una baja proporción de yeso como demuestra su cuantificación (65% de calcita y 7% de yeso). Es la única muestra del conjunto de las seleccionadas en los tres edificios con una composición mayoritariamente calcítica, por lo que se confirma como una muestra anómala en la cual el yeso tendría un origen secundario de alteración, como se había visto bajo MO. Es por tanto un mortero de cal utilizado en una restauración barroca, posterior a la época de construcción del templo mudéjar.

Morteros de Sta María Magdalena y San Gil

Ambos edificios presentan una composición similar, con yeso como componente principal con proporciones variables entre el 60 y el 83%. Además, la calcita esta presente en todas las muestras, mientras que la dolomita únicamente se ha identificado en tres morteros. En Sta. María Magdalena es destacable la cuantificación de dolomita mediante esta técnica en dos muestras (*MGD-6, 8*), ya que es superior al 8%.

A diferencia con Sta. María de la Huerta, los morteros de junta-revestimiento de Sta. María Magdalena y San Gil presentan una composición altamente yesífera pero siempre con cantidades relativas de carbonatos que oscilan entre el 5 y el 10%. En ambos templos podemos definir tipos principales de morteros en base a las cantidades de yeso y calcita estimadas mediante ATD-TG.

Así, en San Gil las proporciones de estos componentes principales nos llevan a distinguir entre dos tipos principales de morteros; unos con relación aprox. de yeso/calcita de 65/10 (Figura 91A) y otros con relación de 70/5 (Figura 91B).

Respecto a los morteros de Sta. María Magdalena se han establecido dos grupos bien diferenciados: El primero y mayoritario, presenta una composición de yeso y calcita con proporciones variables entre 80/5 y 75/10 (Figura 91A). En el segundo grupo formado únicamente por dos muestras (*MGD-6, 8*) se engloban los morteros que presentan además de calcita, dolomita en su composición, con una relación aprox. yeso/carbonatos de 70/10 (Figura 91B).

Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)

Los resultados de los análisis de ATD-TG de los dos grupos de mortero de enlucido establecidos previamente mediante FTIR y DRX, se resumen en la Tabla 73. A diferencia con los morteros de junta-revestimiento, no se ha detectado dolomita. Además se confirma la ausencia de cuarzo mediante esta técnica como ya ocurriera en los morteros de junta-revestimiento.

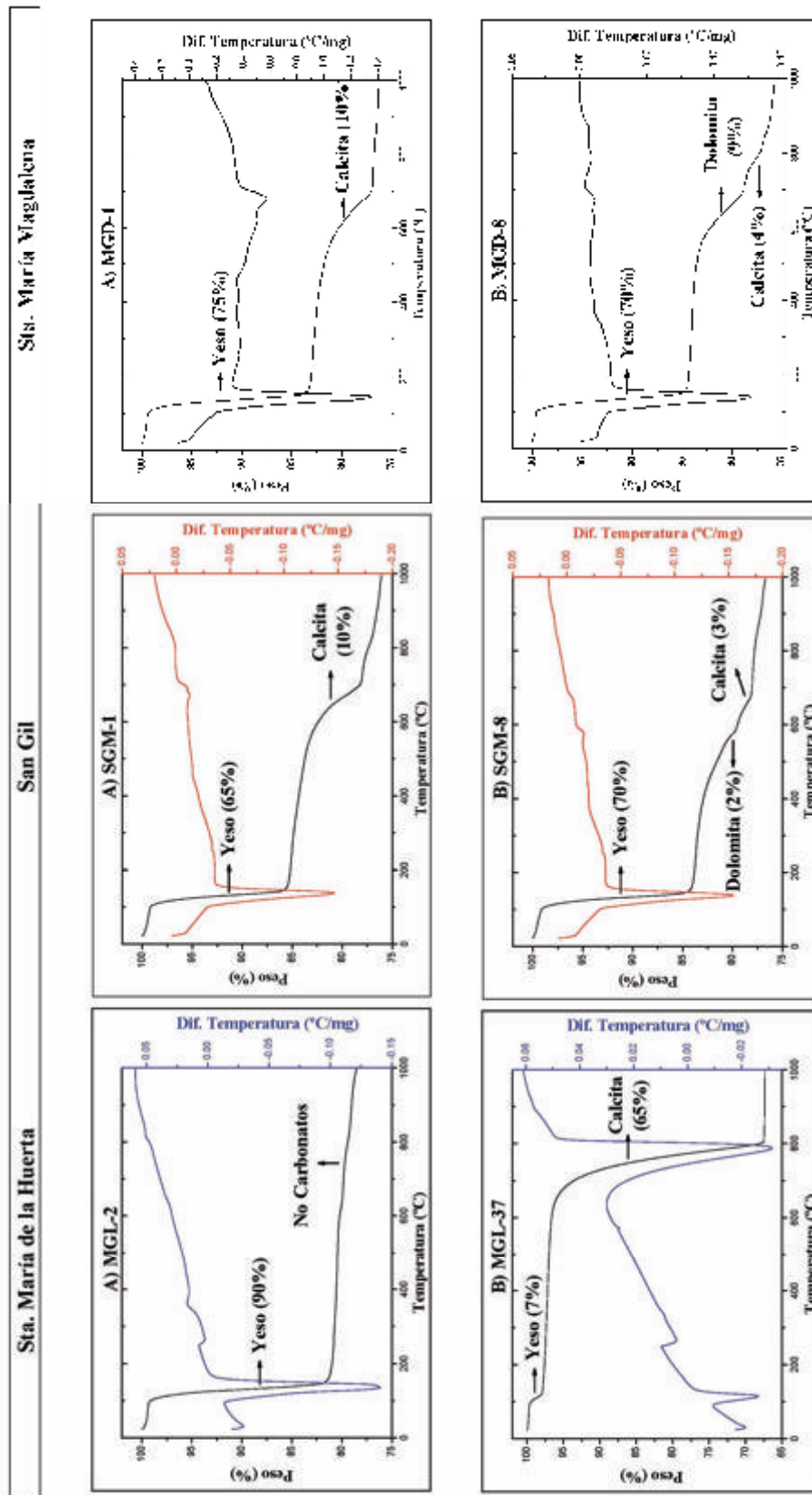


Figura 91. Curvas de ATD-TG correspondientes a los distintos tipos de morteros yeso/carbonatos definidos en cada edificio. Sta María de la Huerta: A) Mortero de yeso sin carbonatos. B) Mortero calcita/yeso (65/7). San Gil: A) Mortero yeso/calcita (65/10). B) Mortero yeso/carbonatos (70/5). Sta María Magdalena: A). Mortero yeso/calcita (75/10). B) Mortero yeso/carbonatos (70/10).

A continuación, se detallan las características de los dos grupos de mortero de enlucido, atendiendo a su diferente comportamiento térmico:

Grupo A

Las muestras de este grupo tienen un comportamiento térmico análogo al de la mayoría de los morteros de junta-revestimiento, con la distinción de similares picos -endo y exotérmicos en las curvas de ATD-TG (Figura 92). En este caso, el rango de temperatura correspondiente a la pérdida de agua estructural se prolonga desde los 150°C hasta los 750°C.

Respecto a la composición, estos morteros presentan una alta proporción de yeso (>75%). Tan solo la muestra *MGL-10* contiene además de yeso, una baja proporción de calcita (<3%). La descomposición térmica de este componente se produce a una temperatura ligeramente superior (750-850°C) que en la otra tipología de morteros, trasladándose también a temperaturas más altas el efecto exotérmico en la curva ATD provocado por la pérdida de CO₂ (Figura 92).

La presencia de filosilicatos parece evidente mediante esta técnica a partir de la observación en las curvas TG del efecto exotérmico producido entre 150-750°C. Sin embargo, no ha podido realizarse una diferenciación en base a su proporción relativa, como la establecida a partir del estudio petrográfico.

Grupo B

Estos morteros son completamente diferentes a los del *grupo A* y obviamente a los morteros de junta-revestimiento analizados, con excepción de la muestra *MGL-37*. Como se observa en la Figura 92 pueden distinguirse en las curvas TG de estas muestras, cuatro efectos endotérmicos:

- La pérdida de agua higroscópica entre 25-100°C es el primer efecto observado.
- La transformación del yeso en anhidrita se produce en un estrecho rango de temperatura (100-120°C), aunque esta fase mineral no se ha detectado en todas las muestras (Figura 92, Tabla 73).

La pérdida de peso que se produce posteriormente, entre 120-650°C, es notablemente superior a la producida en el *Grupo A* de enlucidos y se sitúa por encima del 5%. Se debe fundamentalmente al agua estructural que contienen los componentes arcillosos de tipo filosilicatos y que pierden en este proceso térmico por deshidroxilación. Como se ha comprobado mediante DRX, este componente puede existir en cantidades escasas en estos enlucidos.

- El último efecto endotérmico observado es el más importante y se sitúa en el rango entre 650-780°C, correspondiendo a la pérdida de CO₂ por descomposición térmica de la calcita. Como refleja la curva de ATD esta descomposición se produce en torno a los 760°C (Figura 92).

Edificio	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)						% $H_2O_{estruct.}$	% Gp	% Cal	$T_{AnhIII \rightarrow AnhII}$ (°C)	T_{CO_2} (°C)
		25-100	100-150	150-750	750-850	850-1000	Pérdida total %					
Sta. María de la Huerta	MGL-10	1.25	16.41	2.85	1.0	0.88	22.39	2.85	78.4	2.3	247	772
	MGL-11	0.73	17.82	1.96		1.82	22.33	1.96	85.1	--	251	--
	MGL-27	0.93	17.24	2.35		2.05	22.57	2.35	82.4	--	249	--
	MGL-33	0.83	18.0	1.7		1.6	22.13	1.7	86.0	--	249	--

Edificio	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)						% $H_2O_{estruct.}$	% Gp	% Cal	$T_{AnhIII \rightarrow AnhII}$ (°C)	T_{CO_2} (°C)
		25-100	100-120	120-650	650-780	780-1000	Pérdida total %					
Sta. María de la Huerta	MGL-28	0.82		5.14	30.64	0.76	43.36	5.14	--	83.3	248	762
	MGL-29	1.12	0.94	6.45	32.75	2.13	43.39	6.45	4.5	74.4	247	761
	MGL-31	0.99	1.82	5.87	31.80	1.44	41.92	5.87	8.7	72.3	248	762

Tabla 73. Transformaciones térmicas en las curvas ATD/TG correspondientes a los Grupos A (izqda) y B (dcha) de morteros de enlucido de Sta. María de la Huerta. Cuantificación de agua estructural ($H_2O_{estruct.}$), yeso (Gp) y calcita (Cal) en las muestras. Temperaturas correspondientes a la transformación de Anhídrita (Anh), la presencia de materia orgánica (MO) y la descomposición del CO_2 de los carbonatos.

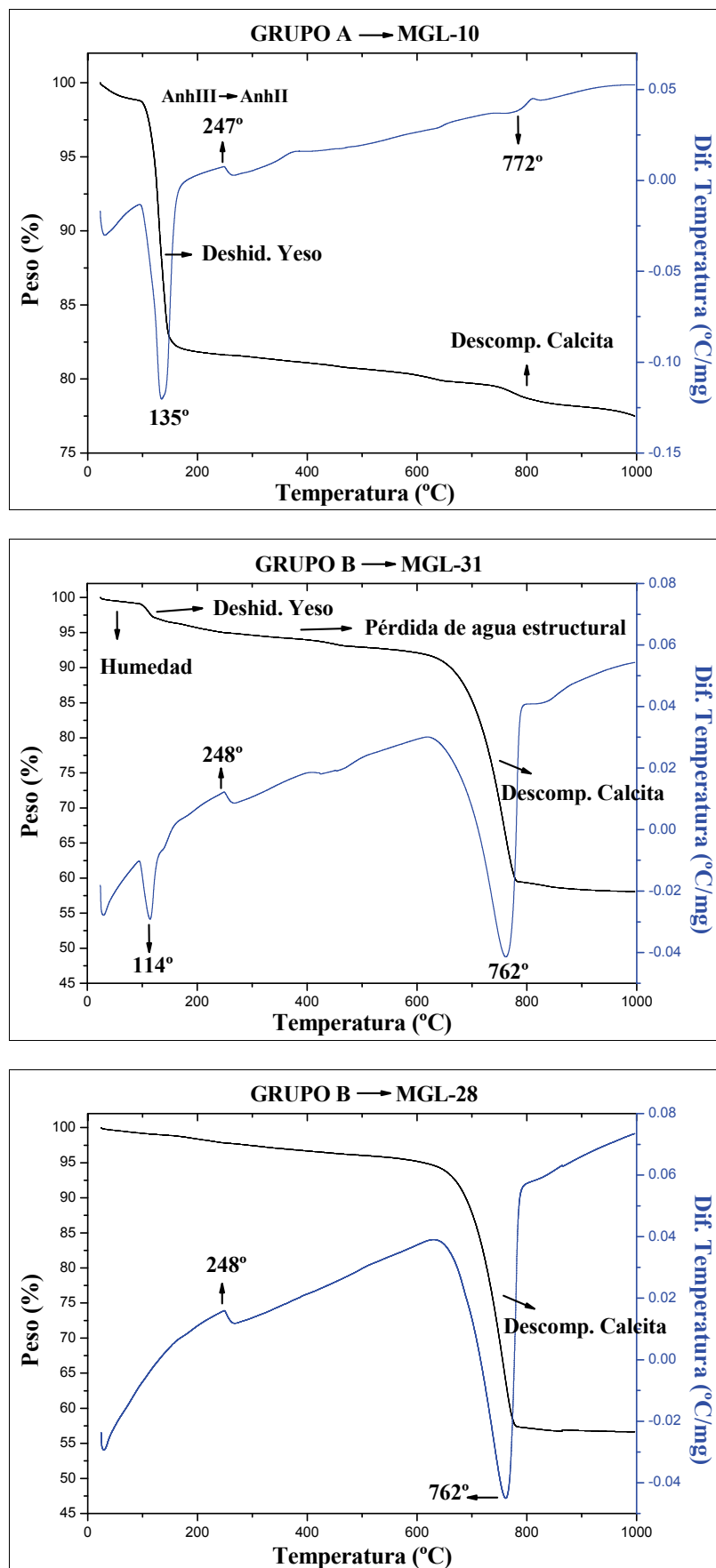


Figura 92. Curvas de ATD-TG con los efectos térmicos característicos y la temperatura a la cual se producen, relativos a los dos grupos de mortero enlucido definidos en Sta. María de la Huerta.

Otras de las características distintivas de esta agrupación son su pérdida total de masa, que es homogénea en los morteros y superior al 40% (prácticamente el doble de la obtenida en los morteros del *Grupo A*), y la ausencia de dolomita ratificada mediante el análisis de DRX.

Por tanto, la calcita es en este caso el componente principal de las muestras (Tabla 73). El contenido en las muestras de esta fase mineral, varía entre el 80% para la muestra en la que no se ha detectado yeso y valores en torno al 70% en los morteros en los que sí se ha identificado este mineral, que se sitúa en proporciones por debajo del 10%.

Los resultados corroboran en gran medida los obtenidos mediante las distintas técnicas mineralógicas (FTIR, DRX), empleadas en la investigación. Estos enlucidos son en realidad de cal con pequeñas cantidades de arcilla utilizada como pigmento para la decoración, en la cual el yeso aparece como mineral de alteración o por contaminación de los estratos inferiores de enlucidos yesíferos.

3.4.4 Análisis de las propiedades físico-mecánicas

En este apartado se han considerado dos de las propiedades más importantes para la caracterización de los morteros; por una parte, se ha realizado el estudio de la porosidad mediante Porosimetría de Inyección de Mercurio (PIM) y por la otra se ha evaluado el comportamiento mecánico a partir del ensayo de resistencia a compresión (RC).

A pesar de las limitaciones de la PIM (existencia de poros en cuello de botella, roturas a alta presión) consideradas por algunos autores (Punuru *et al.*, 1990; Cazalla, 2002), los datos obtenidos son imprescindibles para conocer el sistema poroso de los morteros. 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.

Este espacio poroso, juega un papel fundamental desde el punto de vista de la durabilidad del material ya que es el medio de transporte de todo tipo de fluidos (principalmente agua), que pueden actuar directamente en su degradación. Además, condiciona otra serie de características del mortero como son distintas propiedades físicas y mecánicas (De la Torre, 1995).

En cuanto a la resistencia a compresión, es una propiedad que adquiere mucha más trascendencia en los morteros para fábricas, al trabajar estos fundamentalmente a compresión y por tanto su determinación es un requisito esencial que tiene que cumplir cualquier tipo de mortero actual (Alejandre, 2002).

En la caracterización mecánica de morteros antiguos es muy complicado disponer de muestras con tamaño suficiente como para tallar probetas e incluso es difícil determinar cuáles son las dimensiones mínimas que deben tener estas probetas para obtener un resultado fiable. Para diversos

autores (Hostalet y Aranda, 1997; Alejandre, 2002), debe tenerse en cuenta que el nivel de daño causado en la extracción o tallado de las probetas será mayor y los resultados presentarán mayor dispersión cuanto menores sean las dimensiones de la muestra ensayada. En esta investigación el ensayo ha sido realizado según los requerimientos expresados en la norma UNE-EN 13279-2, de forma que se tallaron probetas del material con dimensiones de 4x4x4cm.

Morteros de junta y revestimiento

Los valores obtenidos a partir de la determinación de las distintas propiedades se expresan en la Tabla 74. En dicha tabla se especifican parámetros hídricos tales como densidades real y aparente, porosidad abierta así como los diferentes porcentajes asignados de macroporosidad ($>5\ \mu\text{m}$) y microporosidad ($<5\ \mu\text{m}$), la distribución de tamaño medio de poro y parámetros mecánicos como la resistencia mecánica a compresión de estos morteros. A su vez, en la Tabla 75, se han calculado los valores medios de porosidad y distribución de tamaño de poro en cada templo y su desviación estándar.

Densidad aparente (D_a) y Densidad real (D_r)

Los valores de densidad aparente (D_a) presentan cierta similitud entre las muestras de uno y otro templo y se sitúan en el rango entre 1.4-1.9 g/cm³. Por su parte la densidad real (D_r) presenta ligeras variaciones entre los morteros de Sta. María de la Huerta por un lado, y los de Sta. María Magdalena y San Gil, por el otro. Así, la D_r en estos templos es siempre $<2.3\ \text{g/cm}^3$, mientras que los morteros de Sta. María de la Huerta son los más densos, con valores situados en un rango entre 2.3-2.9 g/cm³ (Tabla 74).

Porosidad

En conjunto, los valores de porosidad no presentan una gran dispersión. Todos los morteros presentan valores similares, del orden del 30%. Únicamente en determinadas muestras de Sta. María de la Huerta (*MGL-15*, *MGL-21*, *MGL-23*), la porosidad es relativamente inferior y se sitúa por debajo del 20%. Estas variaciones se deben a heterogeneidades presentes en las muestras.

Los valores de porosidad son en líneas generales consistentes con los obtenidos de densidad real y aparente. Como se observa en la Tabla 74, los morteros que presentan las mayores diferencias entre las densidades real y aparente son los que tienen mayor volumen de porosidad. De cualquier forma, el conjunto de valores de porosidad se ajustan en gran medida a los presentados por otros morteros tradicionales y morteros de restauración empleados en construcciones antiguas (Pavía, 1994; De la Torre, 1995; Lezzerini, 1997; Moropoulou *et al.*, 2000).

Parece ser que las ligeras variaciones composicionales en el ligante y los áridos y sobre todo texturales (dosificación ligante/árido) identificadas entre los morteros de uno y otro templo no

influyen decisivamente en el valor de la porosidad. Este último hecho resulta al menos curioso ya que, como es lógico, los morteros con una mayor dosificación de árido debieran presentar un menor volumen de huecos. En este sentido, el grado de selección del tamaño de los áridos influye directamente en la porosidad del material; cuanto mayor variabilidad de tamaños, más compacto resultará el mortero, con un menor porcentaje de huecos.

Edificio	Muestra	Da (g/cm ³)	Dr (g/cm ³)	P _{PIM} (%)	MP (>5 µm) (%)	mp (<5 µm) (%)	D _p (µm)	RC (MPa)
Sta. María de la Huerta	MGL-2	1.78	2.70	34.0	58.2	41.8	10.0	2.1
	MGL-6	1.57	2.29	31.3	40.7	59.3	3.74	3.6
	MGL-7	1.60	2.30	30.4	25.5	74.5	2.38	1.9
	MGL-8	1.44	2.30	37.5	45.6	54.4	4.30	1.2
	MGL-15	1.87	2.31	19.1	29.3	70.7	2.20	--
	MGL-19	1.57	2.29	31.5	15.1	84.9	1.48	0.9
	MGL-21	1.90	2.29	16.9	18.7	81.3	0.66	--
	MGL-23	1.87	2.31	19.2	27.9	72.1	2.75	1.6
	MGL-24	1.81	2.31	21.4	12.8	87.2	1.51	4.5
Sta. María Magdalena	MGL-37	1.66	2.60	36.4	13.2	86.8	2.54	0.2
	MGD-1	1.57	2.28	31.2	15.9	84.1	1.62	3.4
	MGD-2	1.44	2.26	36.3	57.8	42.2	6.27	5.5
	MGD-3	1.42	2.31	38.4	31.3	68.7	2.94	2.5
	MGD-6	1.51	2.33	35.0	16.9	83.1	2.62	6.0
	MGD-8	1.52	2.31	34.4	32.0	68.0	3.50	3.6
	MGD-10	1.42	2.31	38.4	49.8	50.2	4.70	3.3
	MGD-11	1.61	2.31	30.1	13.5	86.5	2.53	5.0
	MGD-13	1.67	2.30	27.5	28.6	71.4	2.67	6.2
	MGD-14	1.59	2.27	29.9	15.8	84.2	2.83	11.6
	MGD-15	1.49	2.22	33.2	36.6	63.4	3.77	--
	MGD-16	1.70	2.27	25.3	31.7	68.3	2.71	9.3
	MGD-17	1.50	2.30	34.7	43.2	56.8	4.15	1.9
	MGD-18	1.46	2.30	36.3	48.1	51.9	4.52	5.2
	MGD-19	1.66	2.30	27.8	27.4	72.6	3.40	9.7
	MGD-21	1.54	1.92	20.1	24.0	76.0	2.76	5.3
	MGD-24	1.60	2.33	31.1	45.4	54.6	4.24	2.0
	MGD-25	1.63	2.31	29.3	24.2	75.8	2.60	--
	MGD-26	1.68	2.27	26.2	26.8	73.2	2.02	4.7
	MGD-27	1.61	2.29	29.6	40.5	59.5	3.66	7.4
San Gil	SGM-1	1.56	2.35	33.4	10.0	90.0	2.00	--
	SGM-2	1.59	2.31	31.2	12.6	87.4	2.02	3.8
	SGM-3	1.60	2.35	31.9	10.0	90.0	1.79	1.7
	SGM-4	1.57	2.35	33.4	12.2	87.8	1.87	--
	SGM-5	1.50	2.29	34.4	7.5	92.5	1.45	--
	SGM-6	1.52	2.33	35.1	11.	88.7	2.58	5.0
	SGM-7	1.70	2.32	26.8	16.0	84.0	2.44	6.7
	SGM-8	1.67	2.33	28.4	19.2	80.8	2.98	--

Tabla 74. Densidad real (Dr) y aparente (Da), Porosidad (P_{PIM}), proporción de macroporosidad (MP) y microporosidad (mp), diámetro medio de poro (D_p) y resistencia mecánica a compresión (RC) de los morteros de junta-revestimiento de cada templo.

Respecto a la composición de los áridos, (Lanas y Álvarez-Galindo, 2003) indican que el empleo de distintos tipos de agregados (silíceos o carbonatados) parece afectar directamente al tamaño de los poros presentes en los morteros. En este trabajo, las variaciones en la tipología de árido no representan una influencia directa en la configuración del sistema poroso de estos materiales.

Edificio	P_{PIM} media (%)	D.T	D. poro medio (μm)	D.T
Sta. María de la Huerta	27.8	7.8	3.2	2.6
Sta. María Magdalena	31.3	4.8	3.3	1.1
San Gil	31.8	2.9	2.1	0.5

Tabla 75. Valor medio de Porosidad_{PIM} y Diámetro de poro en cada templo y desviación estándar (D.T).

Distribución de tamaño de poro

Dentro de los estudios de caracterización de materiales de construcción antiguos, existen distintas clasificaciones en función del tamaño de los poros. Los límites entre las diferentes clases porométricas se establecen en función de la limitación de las técnicas con las que se haya realizado el estudio. En este trabajo, se ha dividido el sistema poroso de los morteros definiendo la macroporosidad como el volumen de poros con diámetro de acceso superior a $>5 \mu\text{m}$ y como microporosidad el volumen de poros con diámetro de acceso inferior a $<5 \mu\text{m}$ (Rodríguez-Navarro, 2003).

Los resultados de distribución de tamaño de poro de estos morteros se representan en las Figuras 93 y 94. Todas las muestras presentan gran similitud en el valor de diámetro medio de poro que se sitúa en el intervalo entre $1\text{--}5 \mu\text{m}$, rango definido como microporosidad. Como se observa en la Tabla 74, existen dos muestras (*MGL-2*, *MGD-2*), que presentan un tamaño medio de poro superior a las $5 \mu\text{m}$ y tan sólo un mortero correspondiente a Sta. María de la Huerta (*MGL-21*) presenta un valor medio inferior a $1 \mu\text{m}$ (Figura 94E), que además se caracterizaba por una porosidad muy baja, $<20\%$.

En cuanto a los porcentajes relativos de macroporosidad ($>5 \mu\text{m}$) y microporosidad ($<5 \mu\text{m}$) respectivamente, se observan notables diferencias entre los morteros de cada templo (Tabla 74). En todas las muestras de San Gil la microporosidad es mayoritaria y representa entre un 80 y un 90% del total. En cambio, tanto en Sta. María de la Huerta como en la Magdalena la variabilidad en la distribución del tamaño de los poros es mayor. En general, dominan las muestras con mayor proporción de microporos pero la macroporosidad es más abundante con relaciones

micro/macroposidad que varían desde 55/45 hasta 87/13. En determinadas muestras los macroporos son muy abundantes y pueden alcanzar el 50% e incluso superar la proporción estimada de microporosidad (*MGL-2*, *MGD-2*).

Por tanto, las curvas obtenidas de la distribución de tamaño de poros de las muestras presentan variaciones importantes con trazados bien distintos, para los segmentos preestablecidos de macro y microporosidad. Esta diferencia en el espectro poroso de los morteros, independientemente de su volumen de poros total, constituye la característica más relevante de la configuración del sistema poroso, por lo que se discute a continuación. A partir de la representación de las curvas porométricas, se han establecido agrupaciones en función de si existe una o varias poblaciones principales, relativas a la distribución del tamaño de poro. También se han realizado los correspondientes histogramas de tamaños de poro que confirman estas agrupaciones (Figuras 93-94).

La mayor parte de los morteros se caracteriza por presentar una población principal de microporos que se sitúan generalmente en el rango entre 0.1 y 5 μm y una población secundaria de menor proporción relativa, correspondiente a macroporosidad ($>5 \mu\text{m}$) (Figura 93A, C).

En ocasiones, la proporción de macroporos con tamaño superior a 100 μm es significativa (superior al 2% de volumen total de poro penetrado). En cambio, la cantidad de microporos por debajo de 0.1 μm suele ser muy baja y a menudo despreciable.

Son también abundantes las muestras con una única moda principal correspondiente a microporosidad (0.1-5 μm), como se observa en las Figuras 93B y 94D. En algunas muestras de Sta. María de la Huerta y la Magdalena la población principal de poros puede tener el máximo de los picos desplazado hacia poros de tamaño ligeramente superior (0.1-10 μm), englobando también una pequeña proporción de macroporos.

Por último, determinados morteros presentan una distribución del tamaño de sus poros diferente, con más de dos poblaciones principales. Así, algunas muestras de Sta. María de la Huerta y de la Magdalena (p. ej: *MGL-15*, *MGD-21*) presentan, además de una moda principal de microporos ($<5 \mu\text{m}$) una segunda población de microporos comprendidos entre 0.1-1 μm , además de presentar una pequeña proporción de macroporosidad (Figura 94F).

Como indica (Cazalla, 2002), la distribución del tamaño de poro y en concreto la proporción de microporosidad, está estrechamente relacionada con el grado de alterabilidad de los morteros. Las presiones ejercidas en los poros de menor tamaño por los distintos agentes de deterioro (agua, hielo, sales) son más dañinas que en poros de mayor tamaño y generan fenómenos disruptivos más intensos en estos materiales. Por tanto, los morteros de San Gil son más susceptibles frente a este tipo de deterioro ya que presentan una mayor proporción de microporos (80-90%) que los otros dos templos.

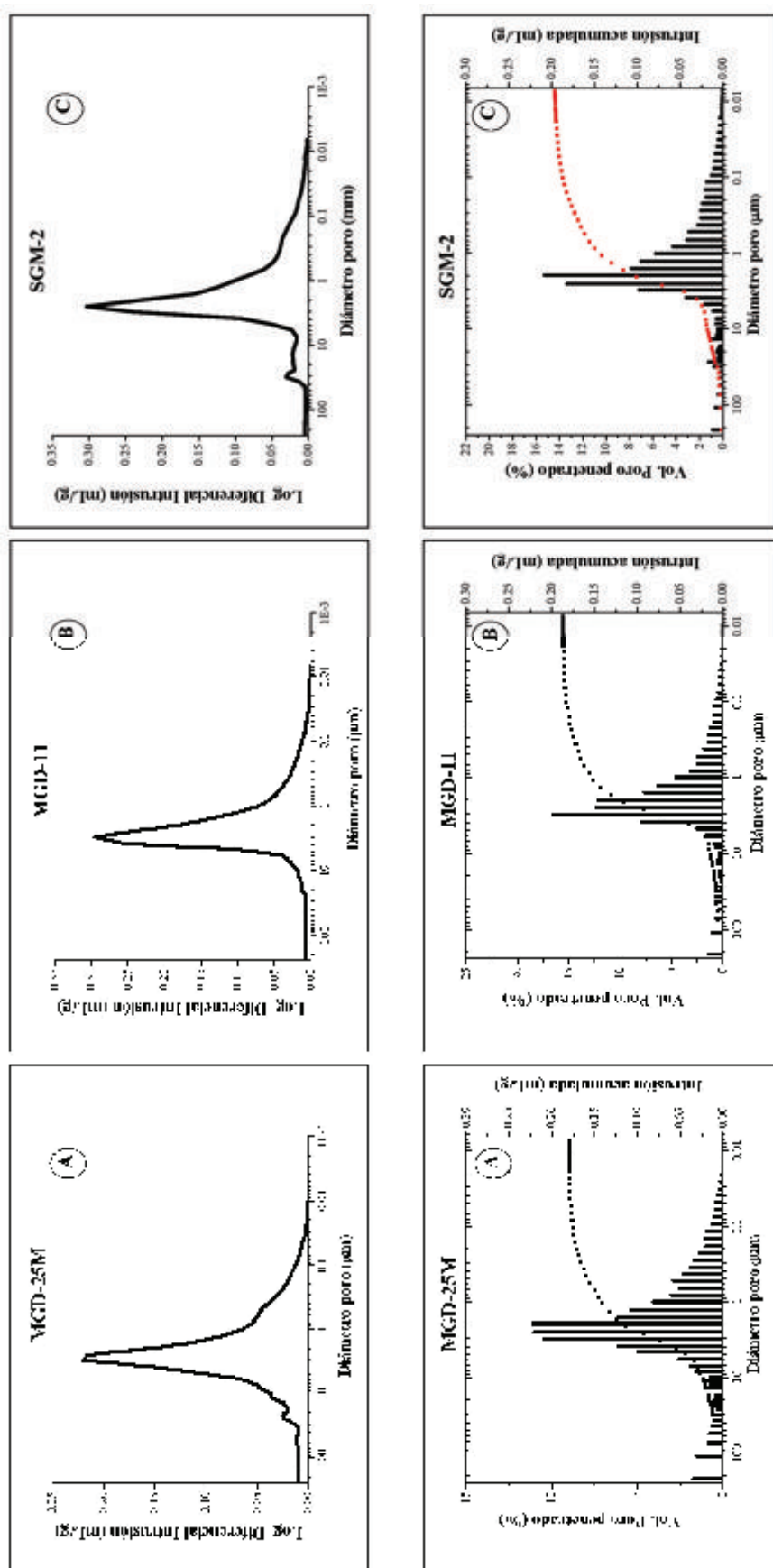


Figura 93. Diagramas porométricos correspondientes a muestras de mortero de juntas-revestimiento representativas. A y B) Sta. María Magdalena. C) San Gil.

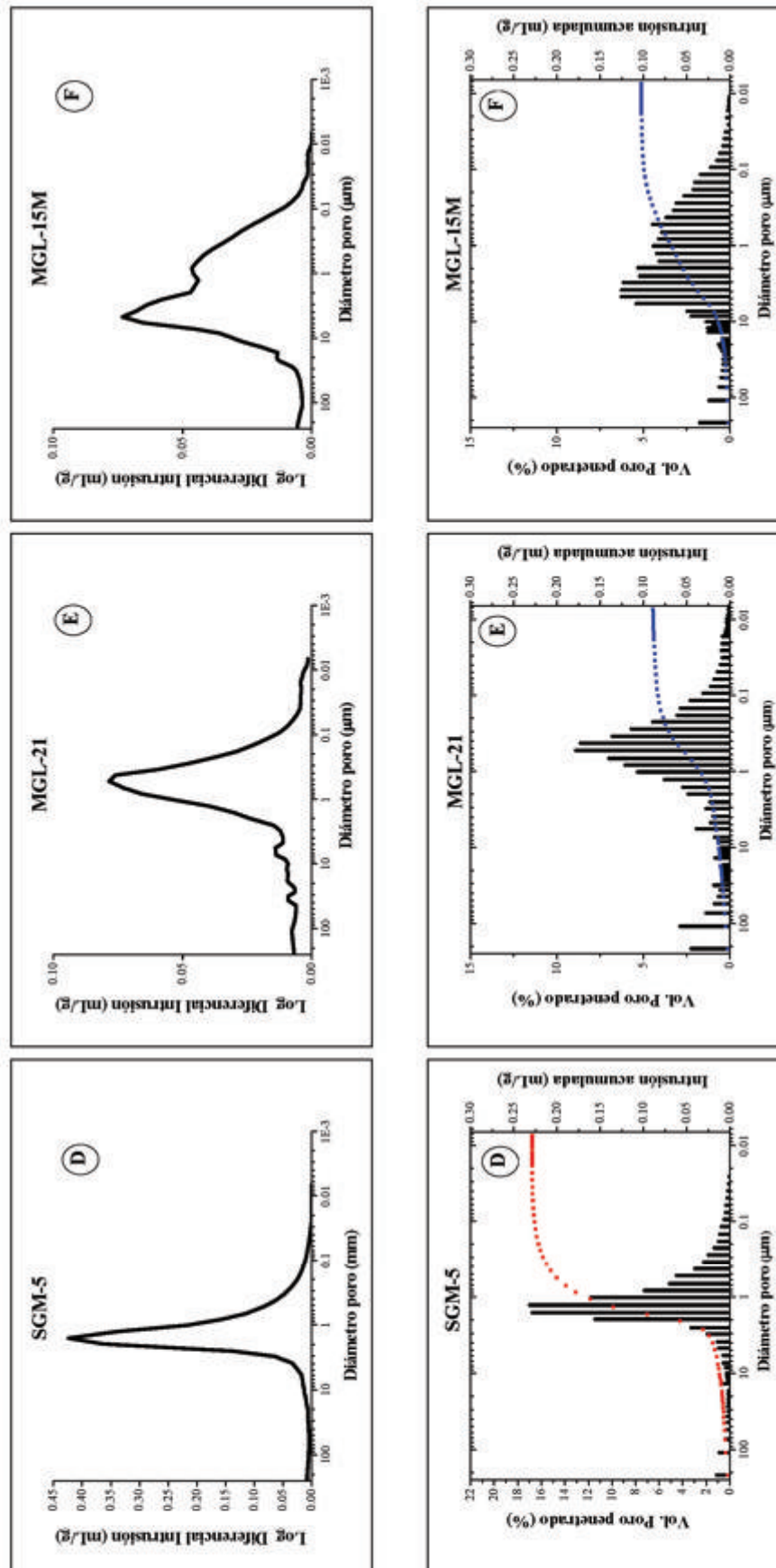


Figura 94. Diagramas porométricos correspondientes a muestras de mortero de juntas-revestimiento representativas. D) San Gil. E y F) Sta. María de la Huerta.

Resistencia mecánica a compresión (RC)

Según (Arredondo, 1991), la resistencia a compresión de los morteros de yeso depende de una serie de factores entre los que destacan la naturaleza de las materias primas, la cantidad de agua de amasado y el contenido de humedad en el momento de rotura del mortero. A su vez, la porosidad juega un papel determinante en la resistencia, cumpliéndose la relación lógica de incremento de la resistencia cuanto menor es la porosidad y viceversa.

En morteros antiguos tiene una gran influencia en la resistencia la tecnología de fabricación del mortero junto con la presencia de distintos agentes agresivos (agua y hielo principalmente), que pueden provocar un deterioro elevado en estos materiales de construcción desde su puesta en obra (Malinowski, 1981).

Todos estos factores han condicionado los resultados del ensayo que, como se observa en la Tabla 74, presenta grandes dispersiones. Por lo tanto, la correlación entre los resultados de composición de los morteros y las características físico-mecánicas debe hacerse con precaución, ya que las muestras son muy heterogéneas. Sin embargo, a pesar de estas dificultades, y teniendo en cuenta que los morteros de yeso poseen bajas resistencias mecánicas, se han obtenido datos que merecen ser tenidos en consideración.

Los resultados del ensayo de resistencia a compresión de cada uno de los morteros ensayados están recogidos en la Tabla 74. A su vez, en la Tabla 76, se han calculado la resistencia media de las muestras de cada templo y su desviación estándar.

De los resultados obtenidos, se han de destacar los aceptables valores de resistencia a compresión que han ofrecido en general, el conjunto de los morteros y fundamentalmente las muestras de Sta. María Magdalena y San Gil. Su valor medio estimado es muy superior a lo que cabría esperar para esta tipología de mortero antiguo, cumpliendo ampliamente la Norma UNE-EN 13279-1, que especifica una resistencia a compresión ≥ 2 MPa para morteros de yeso-cal. Sólo dos muestras (*MGD-17*, *SGM-3*) de estos templos se sitúan por debajo de los 2 MPa (Tabla 74).

Edificio	RC Media (MPa)	D. T
Sta. María de la Huerta	2.0	1.4
Sta. María Magdalena	5.4	2.7
San Gil	4.1	2.5

Tabla 76. Valor medio de Resistencia mecánica a Compresión en cada templo, expresados en Megapascuales (MPa) y desviación estándar (D.T).

Por su parte, los morteros de Sta. María de la Huerta aunque se ajustan a la normativa actual, presentan valores de resistencia muy inferiores (de al menos la mitad) que los otros templos. Del conjunto de los morteros ensayados de este templo, es destacable que la muestra *MGL-37* que, como se ha visto anteriormente, corresponde a un mortero de cal de restauración, es la que presenta el menor valor de resistencia mecánica (0.2 MPa). Su baja resistencia es debida a su deficiente estado de conservación. Como ha sido observado mediante las distintas técnicas analíticas, presenta precipitación de yeso secundario seguramente por contaminación del mortero original situado en zonas adyacentes del muro de fábrica, que ha provocado su mayor alteración.

La menor resistencia mecánica en Sta. María de la Huerta podría deberse a distintas razones; por una parte, la ausencia de carbonato cálcico en el ligante de la mayoría de estos morteros contribuye a su menor resistencia. Como ya han explicado diversos autores (Luxán *et al.*, 2000; Genestar y Pons, 2003), pequeñas adiciones de cal mejoran la resistencia de la mezcla debido a la reacción de carbonatación que se produce a largo plazo en condiciones ambientales. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que el estado de conservación de todo el Monumento, incluidos los morteros, era peor que en los otros templos.

Respecto a la relación entre la porosidad estimada mediante PIM y la resistencia mecánica, cabe destacar que únicamente en Sta. María Magdalena, se observa una tendencia al aumento de la resistencia a compresión de las muestras menos porosas (Figura 95).

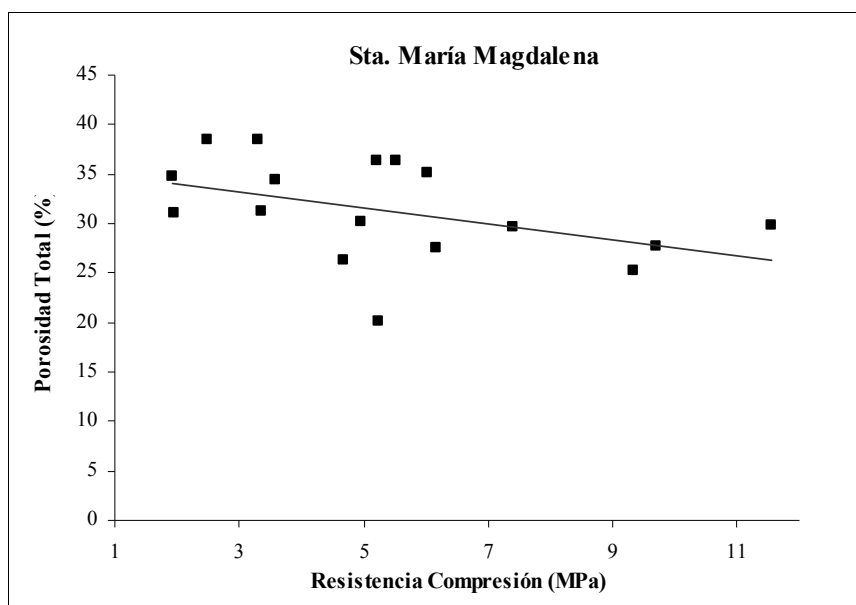


Figura 95. Relación entre la Porosidad y la Resistencia Mecánica a Compresión en los morteros de Sta. María Magdalena.

Morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta)

Los resultados de la caracterización del sistema poroso mediante PIM para los morteros de enlucido se resumen en la Tabla 77. De igual forma que en la caracterización petrográfica, no ha sido posible realizar el estudio de la porosidad a partir de PIM, en las tres muestras de enlucido (MGL-28, 29 y 31).

Los valores de densidad aparente (D_a) pero sobre todo de densidad real (D_r) presentan gran similitud entre los distintos morteros de enlucido. Por su parte, la porosidad media del conjunto de muestras (~35%) es algo mayor que la presentada por los morteros de junta-revestimiento (~30%). De igual forma que en éstos, el tamaño medio de poro se sitúa en el intervalo definido como microporosidad, (<5 μm). Sólo una muestra (MGL-32), presenta un valor superior a las 5 μm de diámetro, que además es coincidente con el dato de mayor porosidad total (40%) de todos los morteros de enlucido analizados.

Edificio	Muestra	D_a (g/cm^3)	D_r (g/cm^3)	P_{PIM} (%)	MP (>5 μm) (%)	mp (<5 μm) (%)	D_p (μm)
Sta. María de la Huerta	MGL-10	1.40	2.28	38.6	7.8	92.2	2.02
	MGL-11	1.43	2.26	36.8	9.8	90.2	2.16
	MGL-12	1.53	2.26	32.5	4.6	95.4	1.57
	MGL-25	1.45	2.27	36.0	40.2	59.8	4.02
	MGL-26	1.53	2.26	32.4	14.2	85.8	2.01
	MGL-27	1.42	2.26	37.5	51.7	48.3	4.92
	MGL-30	1.67	2.26	26.3	29.2	70.8	2.12
	MGL-32	1.38	2.30	40.1	59.0	41.0	7.13
	MGL-33	1.50	2.21	32.0	16.8	83.2	1.96
	MGL-34	1.50	2.26	33.8	29.5	70.5	2.63

Tabla 77. Densidad real (D_r) y aparente (D_a), Porosidad (P_{PIM}), proporción de macroporosidad (MP) y microporosidad (mp) y diámetro medio de poro (D_p) de los morteros de enlucido de Sta. María de la Huerta.

Respecto a las proporciones respectivas de macro y microporosidad en los morteros de enlucido, podemos establecer dos grupos principales:

- Grupo 1 (MGL-10, 11, 12, 26, 33). Domina la microporosidad, con proporciones de microporos entre un 80 y un 90%, frente a la fracción de macroporosidad.
- Grupo 2 (MGL-25, 27, 30, 32, 34). Los macroporos presentan mayores proporciones con relaciones micro/macroporosidad que varían desde 70/30 al 50/50, e incluso en las muestras MGL-27 y MGL-32, los macroporos superan la proporción estimada de microporosidad.

En la Figura 96, se representan distintas curvas porométricas y los histogramas de frecuencia relativos a la distribución de tamaño de poro de estos dos grupos principales de morteros de enlucido.

Como ocurriera con la mayor parte de los morteros de junta-revestimiento, el primer grupo de enlucidos se caracteriza por presentar tanto muestras con una única población principal de microporos situada entre 0.1-5 μm , como muestras que presentan dos modas, una principal de microporos y una pequeña proporción de macroporos ($>5 \mu\text{m}$) (Figura 96A). Respecto al segundo grupo de enlucido presenta siempre dos poblaciones, una principal de microporos y una secundaria correspondiente a la macroporosidad, pudiendo tener la población principal una pequeña cantidad de macroporos (0.1-10 μm) (Figura 96B, C).

Como conclusión al estudio de la porosidad mediante PIM, conviene subrayar que no se han establecido relaciones directas entre la distribución de tamaño de poro y las principales características petrográficas, químico-mineralógicas y texturales en el conjunto de los morteros de enlucido. Las variaciones en el tamaño de poro corresponderían más bien a factores como la tecnología de fabricación y sobre todo, a la diferente alteración del material desde su puesta en obra en función de su exposición a los agentes atmosféricos.

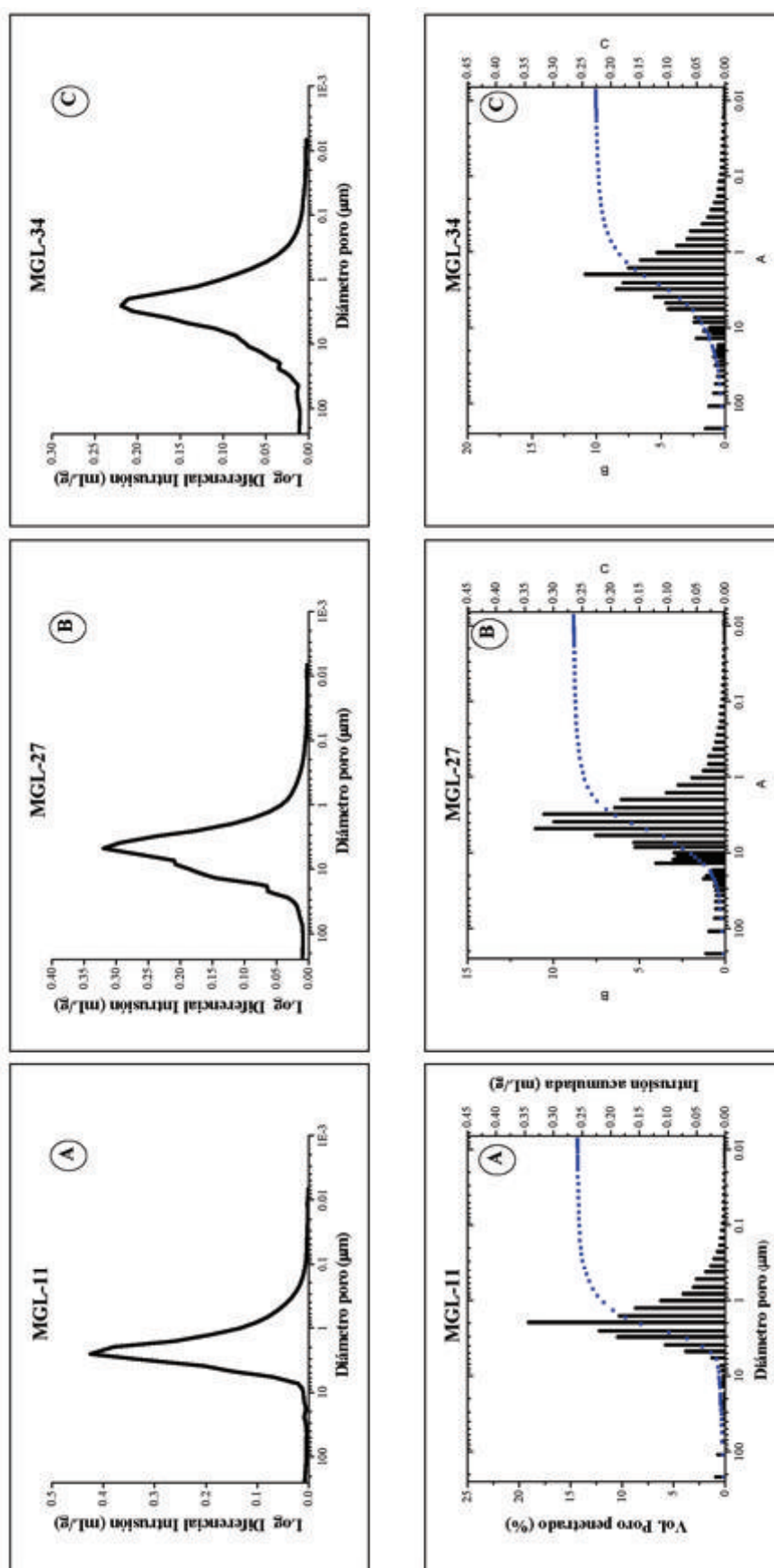


Figura 96. Diagramas porométricos correspondientes a muestras de mortero de enlucido representativas. A) Grupo 1. B y C) Grupo 2.

3.5 Discusión general y Conclusiones

En este apartado se realiza por una parte, la clasificación composicional de cada tipo de mortero investigado (juntas, revestimiento y enlucido) y por la otra, se evalúa su calidad técnica a partir de los resultados del conjunto de técnicas analíticas y ensayos normalizados aplicados. De forma complementaria, se ha efectuado la caracterización arqueométrica de las muestras históricas con el objetivo de ampliar el conocimiento acerca de su tecnología de fabricación, así como la reconstrucción estratigráfica de los morteros de enlucido de Sta. María de la Huerta.

A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se ha realizado el diseño de morteros de restauración con características técnicamente compatibles a las del mortero antiguo y con el resto de materiales históricos que constituyen la fábrica (ver Capítulo. IV).

3.5.1 Clasificación del mortero

El estudio de las muestras a través de a través de las distintas técnicas de análisis, microscopía óptica (MO), tratamiento digital de imágenes (TDI), espectroscopía de infrarrojos (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y análisis térmico diferencial-termogravimétrico (ATD-TG), ha permitido identificar y clasificar cada tipología de mortero analizada. Del conjunto de técnicas empleadas, a la hora de establecer diferencias y similitudes entre los materiales, debemos destacar la ventaja del empleo del MO y el TDI, cuyo uso combinado, permite establecer diferencias composicionales y texturales, frente a otras estrictamente composicionales.

3.5.1.1 Morteros de junta-revestimiento

Se pueden considerar dos tipos de mortero de junta-revestimiento en los templos investigados; los de ligante yesífero sólo identificados en Sta. María de la Huerta y los de ligante mixto de yeso y bajas proporciones de carbonato cálcico (originariamente cal), diferenciados en los tres templos.

Sta. María de la Huerta

La caracterización de las muestras seleccionadas revela que todos los morteros analizados presentan una composición prácticamente constante en el conjunto de áreas estudiadas del templo. Estos morteros se caracterizan por presentar una composición altamente yesífera (75-90%), proporciones de calcita nulas o muy bajas (1-3.5%) y por no contener dolomita.

Ligante

El yeso en forma de pasta microcristalina es el componente principal del ligante en todos los morteros y sólo en determinadas muestras, se ha distinguido una composición mixta de yeso y bajas proporciones de calcita.

Este componente mineral estimado siempre en muy bajas proporciones mediante ATD-TG (1-3.5%), formaría más bien parte del árido en forma de fragmentos de roca carbonatada, como ha sido observado al MO.

Tipo de árido y dosificación ligante/árido

Se ha mencionado ya que el árido está formado básicamente por fragmentos de roca yesífera alterados térmicamente y tamaño variable, pero preferentemente grueso (0.25 - >2 mm). En cantidades menores están siempre presentes los fragmentos de rocas lutíticas junto al cuarzo monocrystalino, que caracterizan a su vez el árido de tamaño más fino (<0.25 mm). Además, son muy frecuentes las partículas carbonosas de restos vegetales en todos los morteros. Sólo en las muestras en las que ha sido identificada calcita como componente del ligante, han sido observadas también fragmentos de roca carbonatada como accesorios.

La dosificación no es homogénea, con proporciones ligante/árido variables entre 2:1 y 5:1. El ligante yesífero se encuentra siempre en proporciones muy superiores llegando a alcanzar la relación de 6:1 en un mortero de revestimiento (*MGL-6*).

Existe en el edificio, una muestra anómala (*MGL-37*) dentro de esta clasificación. Es un mortero con ligante de cal (ahora carbonato cálcico) y un árido de tamaño grueso compuesto mayoritariamente por fragmentos de roca silicatada. Es un mortero de juntas procedente de una zona considerada como una rehabilitación de época barroca (siglo XVII) posterior a la etapa de construcción del templo mudéjar (siglo XIV). La relación ligante/árido es similar a la de los morteros mudéjares con mayor dosificación del ligante de cal frente al árido (2.5:1).

La diferencia más notable con respecto al resto, es que el mortero barroco está mejor ejecutado que su análogo mudéjar; el árido presenta una buena selección y no se han observado fragmentos de roca descompuestos térmicamente, ni partículas carbonosas o chamotas. Por el contrario, está alterado como demuestra su bajo contenido en yeso (~7%). Este componente, que precipita en la porosidad de la pasta con morfología lenticular como ha sido observado bajo MO, tendría un origen secundario, por contaminación del mortero original situado en zonas cercanas del muro de fábrica.

Sta. María Magdalena y San Gil

La clasificación de los morteros de junta-revestimiento se hace de forma conjunta para ambos templos, debido a que presentan en gran medida una composición y textura similares. Son morteros que se caracterizan por un ligante compuesto por una mezcla de yeso y carbonato cálcico (originariamente cal) en muy baja proporción. Esta clase de morteros se conocen coloquialmente como morteros bastardos de yeso-cal o de forma más común como trabadillos (Dorrego *et al.*, 1998; Alexandre, 2002). A su vez, el árido está formado preferentemente por

fragmentos de rocas yesíferas y de rocas carbonatadas en distinto estado de descomposición térmica.

Ligante

Bajo el MO, el yeso aparece de forma común en la pasta con un tamaño de grano muy fino y textura uniforme mientras que la calcita también microcristalina, se encuentra dispersa en la matriz. La combinación de ambos componentes en el ligante se observa como una masa oscura y de baja cristalinidad. Como ha desvelado también el estudio petrográfico, la mezcla de yeso y cal en la pasta de los morteros ha originado a su vez zonas de carbonatación diferencial, bordes de reacción en los áridos principalmente carbonatados o la concentración de cal en zonas específicas de la matriz como resultado de una incompleta reacción de carbonatación del ligante.

Tipo de árido y dosificación ligante/árido

La composición del árido está constituida en su mayor parte por fragmentos irregulares de rocas yesíferas y carbonatadas de tamaño de grano grueso (0.25 - >2 mm). Destacan en estos templos los áridos yesíferos con presencia de carbonato cálcico micrítico y componentes arcillosos-margosos, que llegan a predominar sobre el resto de agregados. Una característica destacable es que a diferencia de Sta. María de la Huerta, son muy comunes los áridos carbonatados en diferente estado de descomposición térmica. Además, sólo en estos templos se han reconocido fragmentos de roca dolomítica y como accesorios, se han identificado partículas carbonosas y fragmentos de chamotas.

La proporción del ligante al igual que en Sta. María de la Huerta, es superior a la de árido pero en este caso la dosificación del ligante es algo menor y la relación ligante/árido se sitúa entre 1.5:1 y 4:1, en estos templos.

Los resultados del análisis mediante ATD-TG han permitido establecer distintos tipos de mortero en base a la cuantificación de yeso y calcita. Así, en San Gil las proporciones de estos componentes principales nos llevan a distinguir entre dos tipos de morteros; unos con relación aprox. de yeso/calcita de 65/10 y otros con relación de 70/5. Por su parte, Sta. María Magdalena presenta un tipo con proporciones aprox. de yeso/calcita entre 80/5 y 75/10 y un grupo complementario formado únicamente por dos muestras (*MGD-6*, *MGD-8*), que presentan en su composición además de calcita, dolomita (en torno al 9%), con una relación aprox. yeso/carbonatos de 70/10. Se ha confirmado que estos morteros se encuentran exclusivamente en una única zona de muestreo de las cinco investigadas en este templo (ver Capítulo I) y que corresponde al muro de fábrica de la fachada norte (Igea *et al.*, 2010). El resto de áreas muestreadas presenta una composición similar, como se ha visto anteriormente.

De forma general, pueden hacerse distintas observaciones complementarias relativas a la composición química y mineralógica del conjunto de los morteros de junta-revestimiento:

- ✓ La mayor o menor proporción estimada de calcita mediante las distintas técnicas analíticas se debe por una parte, a la carbonatación diferencial de la matriz evidenciada por MO y por la otra, a la presencia de áridos carbonatados en distinto estado de descomposición térmica, gran parte de ellos transformados parcialmente a grumos de cal.
- ✓ Tanto por FTIR como por DRX, ha sido identificada en mayor o menor abundancia relativa la dolomita en morteros de Sta. María Magdalena y San Gil. Sin embargo, a partir de los análisis de ATD-TG se ha diferenciado esta fase mineralógica únicamente en tres muestras. Este hecho, unido a que no hay evidencias mediante la observación por MO de la presencia de esta fase mineral en la matriz de los morteros, permite la asignación de la dolomita como componente minoritario únicamente del árido, no del ligante.
- ✓ El cuarzo y los feldespatos son componentes minoritarios del árido. El cuarzo no se ha observado en las curvas de ATD de la mayor parte de las muestras por lo que su elevada proporción relativa estimada en el análisis semicuantitativo por DRX, se debería a la mayor cristalinidad que presentan estos componentes respecto a otras fases mineralógicas y/o al solapamiento de sus reflexiones de mayor intensidad con picos correspondientes a otras especies mineralógicas.
- ✓ La presencia en muy baja proporción de filosilicatos de tipo illita-moscovita así como de materia orgánica, queda evidenciada por las distintas técnicas analíticas empleadas.
- ✓ Todos los morteros presentan en sus espectros correspondientes de FTIR un pico agudo a 1384 cm^{-1} debido a la presencia de nitrato potásico como impureza y que proviene probablemente de la presencia de algún tipo de microorganismo o de la contaminación ambiental (Rampazzi y Bugini, 2006).

3.5.1.2 Morteros de enlucido (*Sta. María de la Huerta*)

En el templo de Sta. María de la Huerta se puede establecer una división clara entre morteros de enlucido con ligante de yeso y los que presentan ligante de cal.

Morteros de yeso

El ligante de estos morteros es únicamente yesífero en forma de pasta microcristalina. Los resultados obtenidos mediante ATD-TG, estiman proporciones de yeso superiores al 75%. Por tanto, los carbonatos (exclusivamente calcita), que han sido identificados en proporciones muy minoritarias se integrarían como parte del árido en forma de fragmentos de roca.

De forma general, el árido presenta una gran similitud al de los morteros de junta-revestimiento del edificio. En este caso, se compone de fragmentos de roca yesífera destacando la abundancia de clastos arcillosos, tanto que ha sido posible realizar una diferenciación bajo MO a partir del predominio de uno u otro en las muestras. Sin embargo, las agrupaciones establecidas no han podido ser corroboradas por otras técnicas analíticas (FTIR, DRX, ATD-TG). La presencia de materia orgánica de forma accesoria, aunque no ha sido identificada en ATD-TG, se confirma por la observación bajo MO de partículas de ceniza correspondientes a restos vegetales.

La diferencia más notable entre estos morteros y los de junta-revestimiento, es que texturalmente los primeros presentan un tamaño de grano más fino debido a una mejor selección del árido. Estas variaciones texturales no se traducen en grandes diferencias en la relación ligante/árido ya que de nuevo el ligante está mucho más dosificado, aunque esta relación se mantiene muy homogénea en el conjunto de morteros de enlucido, situándose entre 3.5:1 y 4.5:1.

Morteros de cal

La calcita (cal en origen) es el componente principal situándose en cantidades superiores al 70% en las muestras. No ha quedado clara la presencia de árido en este grupo de enlucidos, aunque de existir estaría formado por cuarzo en dosificaciones muy bajas. Además, los filosilicatos (illita-moscovita) se detectan en cantidades escasas, como se ha comprobado mediante DRX y ATD-TG.

El yeso, presente en baja proporción (<10%), podría tener relación con procesos de contaminación o deterioro que han podido ocurrir desde su puesta en obra, sobre todo asociados a los morteros de yeso representativos de las zonas internas más cercanas al muro de fábrica. Sería por tanto yeso secundario de alteración.

Por tanto, estos enlucidos son en realidad una lechada de cal con pequeñas cantidades de arcilla roja utilizada como pigmento para la decoración, en la cual el yeso aparece como mineral de alteración o por contaminación de los estratos inferiores de enlucidos yesíferos.

Como indican (Nuñez y Olmo, 2008), el pigmento empleado fue seguramente el denominado como *tierra de almagre*, aunque también se utilizaron otros como la tierra ocre o amarilla y el negro de calcinación (sea de humo o de huesos), para el policromado de los materiales. Las partes blancas del enlucido estarían formadas simplemente por la lechada de cal, no cubierta por ninguna capa pictórica.

3.5.2 Estudio de la secuencia estratigráfica de los morteros de enlucido de Sta. María de la Huerta

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los enlucidos del templo, se ha realizado la reconstrucción de la secuencia estratigráfica de los materiales basándonos en la clasificación tipológica y composicional llevada a cabo en esta investigación, la información histórica y las propias evidencias arqueológicas actuales. El estudio estratigráfico ampliará el conocimiento acerca de aspectos como la evolución decorativa y constructiva de los acabados interiores del Monumento.

Descripción

Como ya se ha indicado con anterioridad, la iglesia de Sta. María de la Huerta se encontraba en el momento del muestreo en unas condiciones de conservación muy deficientes. En lo que concierne al mortero de enlucido y a las pinturas murales, se conservaban en aceptables condiciones en gran parte de la mampostería interna de la cabecera formada por el ábside y los pies de la nave que corresponde al hastial (zonas en las que se realizó el muestreo, ver Capítulo I). En la nave sólo se conservaban algunos restos aislados, debido al mal estado de los muros y ser la zona más desprotegida.

Ábside (muestras MGL-25 – MGL-34)

Del estudio artístico de los acabados, se deduce que el material original es de estilo mudéjar (siglo XIV). Se trata de un enlucido agramilado, esgrafiado y policromado, que fue aplicado directamente sobre la fábrica de ladrillos dispuestos a soga y tizón, levantado con tendeles de 1.8 mm de espesor (Nuñez y Olmo, 2008) y cuya principal misión era la de ocultar los defectos de la fábrica del edificio (Sancho y Hernando, 2002).

En la cabecera del templo, este enlucido está conservado por debajo de la cornisa de arranque de la bóveda hasta 2 metros y medio aprox. desde aquella, con despiece de sillar de doble línea de buena confección (Figura 97). Por debajo se extiende mortero liso salvo en el paño central que conserva restos de motivos circulares yuxtapuestos (Mata y Genua, 2005).

En esta zona, se conservan algunos restos de estratos superpuestos al original y correspondientes a reparaciones de época indeterminada. Se trata de un enlucido liso y más fino que el original. Esta secuencia de dos enlucidos se observa con claridad en algunas columnas adosadas del ábside (Figura 97); El más antiguo es el agramilado mudéjar con despiece de sillar, que se encuentra debajo de un enlucido liso y de menor espesor que el original. La disminución del espesor de los enlucidos tendría su explicación en que el existente se convierte en el enfoscado de la nueva aplicación.

Los resultados del análisis de un total de 7 muestras (*MGL-25, 26, 27, 30, 32, 33, 34*) correspondientes a ambos enlucidos, han confirmado que son morteros de yeso de idénticas características; ligante únicamente de yeso con árido compuesto por fragmentos de rocas yesíferas alteradas térmicamente y abundantes partículas de ceniza, como accesorios.

Por sus semejantes características composicionales a las del enlucido e incluso a las del mortero de junta-revestimiento originales, los restos conservados de los estratos de reparación, no corresponderían a la primera época de construcción del templo, pero son en principio anteriores a la reforma barroca en la cual la utilización de yeso como material de construcción cayó en desuso.

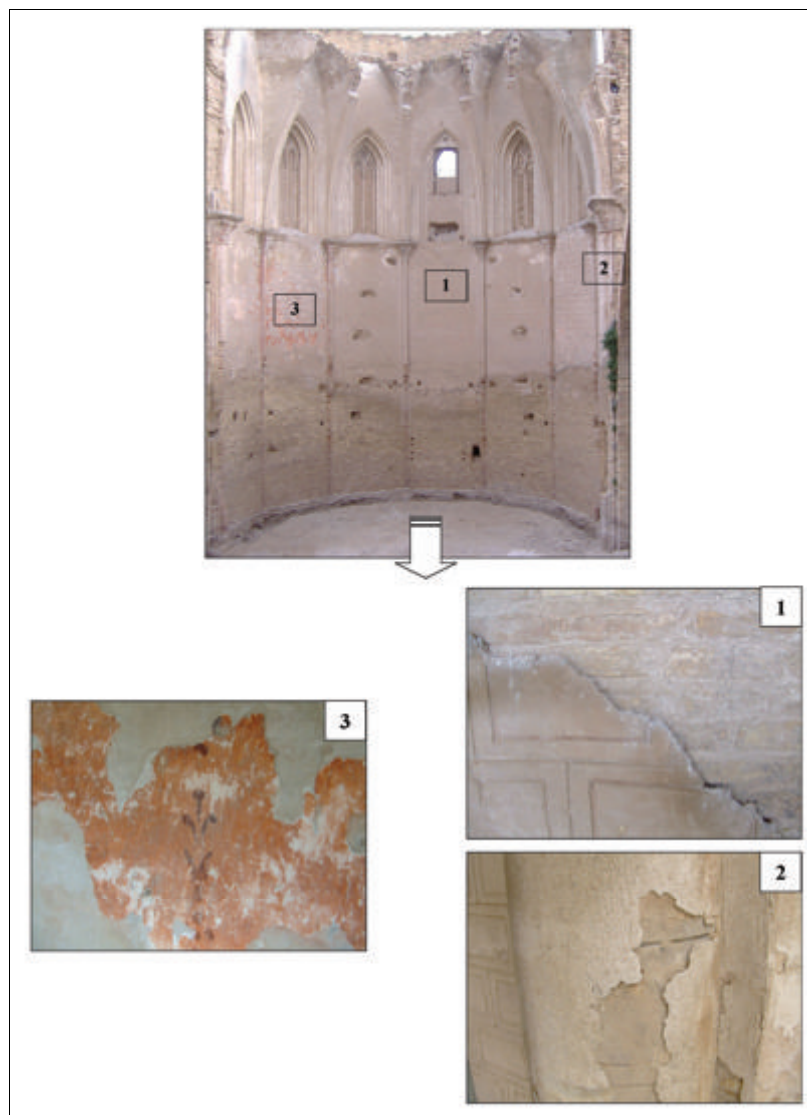


Figura 97. Zona de muestreo correspondiente a la cabecera del templo (Ábside). 1) Enlucido de yeso original con despiece de sillar de doble línea. 2) Secuencia de dos enlucidos de yeso en una columna adosada al ábside. Se observa una capa de enlucido liso recubriendo al original mudéjar con despiece de sillar. 3) Encalado que se superpone a los estratos yesíferos (blanco) que servía como soporte de las pinturas murales (rojo).

Posteriormente en época barroca (siglo XVII) y debido a la construcción de un retablo mayor, el espacio de la iglesia fue dotado de un nuevo acabado. La intervención consistió en la aplicación de un mortero de enlucido liso de color blanco que se aprecia como un estrato de pocos milímetros, sobre bóvedas, muros y ventanales de la cabecera (Nuñez y Olmo, 2008). En el espacio muestreado que nos ocupa, tanto el despiece de sillares original como los estratos añadidos, fueron cubiertos mediante pinturas de cortinaje de color beige sobre fondo rojo (Figura 97).

Las tres muestras analizadas en este trabajo (*MGL-28-29,31*), correspondientes a este tipo de enlucido, confirman que en este periodo se utilizó un encalado que se superpone tanto al mortero mudéjar original como a los estratos yesíferos añadidos. En determinadas zonas esta lechada de cal servía como soporte de las pinturas murales (Figura 97).

Hastial (muestras MGL-10, 11, 12)

La reconstrucción estratigráfica de los morteros de enlucido de la zona del hastial resulta más compleja, debido a las numerosas reformas desarrolladas de forma posterior a la construcción del templo. Entre ellas, pueden destacarse la reforma de estilo renacentista de la que se conservan los restos de la portada o la llevada a cabo en época barroca por la cual se reformó el óculo que ocupaba la parte alta del hastial, cerrándolo con alabastro, amputando y recortando partes significativas de su trazado original (Nuñez y Olmo, 2008).

Respecto a los enlucidos, en la superficie del muro conservada hasta una altura de unos seis metros y medio medidos desde el suelo, encontramos una decoración similar a la de la cabecera: un revestimiento consistente en un despiece de sillar en la parte superior, en torno al óculo que ocupa la parte central y en la zona del coro, y rombos mixtilíneos entrelazados o anudados alrededor de las ventanas. Del estrato de enlucido correspondiente al despiece de sillar se tomó una muestra (*MGL-11*) en la zona del coro para su estudio (Figura 98).

En el primer tramo correspondiente al muro sur adyacente al hastial, se prolonga la misma decoración en aceptables condiciones. En la parte inferior de este muro se aprecia un estrato subyacente con picado de agarre en el que se distingue un dibujo inciso con los mismos rombos mixtilíneos del estrato exterior (Figura 98). De esta zona se analizaron dos muestras más (*MGL-10*, *MGL-12*) correspondientes a los dos estratos de enlucido diferenciados.

El repicado observado en el enlucido aplicado directamente sobre la fábrica de ladrillo (*MGL-10*), ha proporcionado información sobre el sistema constructivo de la aplicación del mortero. Como indican (Bustamente y Sánchez de Rojas, 2007), además de la humedad que aporta el mortero fresco y el soporte, la unión fue posible por las juntas rehundidas del agramilado y principalmente por este repicado, que lograría la adherencia de los enlucidos nuevos con los antiguos.

La caracterización de las muestras revela que son morteros de yeso de idénticas características a los analizados en el ábside. Por tanto, los criterios seguidos para diferenciar una u otra capa de enlucido han sido únicamente artísticos y arqueológicos.

En principio, de los dos estratos diferenciados en el muro sur, la muestra *MGL-10* correspondería al revoco original de estilo mudéjar mientras que la muestra *MGL-12* que forma el estrato visible, pertenecería a una reforma posterior de época indeterminada.

Por su parte, la muestra *MGL-11* que por su decoración en despiece de sillar parece corresponder al mortero mudéjar original, pertenece también a una fase posterior datada entre el siglo XV y XVI. Como indican (Sancho y Hernando, 2002), los motivos esgrafiados en estos enlucidos de la zona del coro presentan una factura distinta a los originales de la cabecera; una ejecución menos cuidada, el agramilado resulta irregular en su trazado y dimensiones y los sillares presentan un módulo y encintado diferente a los originales (Figura 98).



Figura 98. Zona de muestreo correspondiente a los pies del templo (Hastial). 1 y 2) Secuencia de dos enlucidos de yeso muestreados en el muro sur. Se observa una capa de enlucido original (*MGL-10*) con repicado y restos de un dibujo inciso y una capa más externa (parte de arriba) correspondiente a un enlucido liso. 3) Enlucido de yeso con despiece de sillar similar al original perteneciente a una reforma posterior (*MGL-11*).

Finalmente, debe destacarse que en el hastial existen al igual que en la cabecera del templo, zonas donde se ha conservado la capa blanca de encalado superpuesta a estos enlucidos y correspondiente a la reforma barroca.

La secuencia estratigráfica reconocida en Sta. María de la Huerta se ha observado de formas similares en otros monumentos mudéjares como la iglesia de San Pedro de los Francos en Calatayud o en la iglesia parroquial de Ambel, obras contemporáneas a la de Magallón.

3.5.3 Calidad técnica del mortero histórico

Se han analizado un total de 50 fragmentos de morteros de junta-revestimiento en el conjunto de los monumentos; 10 muestras en la iglesia de Sta. María de la Huerta, 19 en la Magdalena y 8 morteros procedentes de San Gil. Además, fueron caracterizadas 13 muestras de mortero de enlucido procedentes únicamente de la iglesia de Sta. María de la Huerta.

La valoración de la calidad técnica del mortero antiguo ha sido realizada atendiendo al estudio de sus propiedades hídricas y mecánicas apoyadas en la caracterización petrográfica-mineralógica de los materiales.

A partir del *estudio mediante PIM* se confirma que los valores de porosidad son similares para el conjunto de los morteros de junta-revestimiento situándose en torno al 30%, y es algo superior (35%), en los de enlucido. Estos datos se ajustan en gran medida a los presentados por otros morteros tradicionales empleados en construcciones antiguas (Pavía, 1994; De la Torre, 1995; Lezzerini, 1997; Moropoulou *et al.*, 2000).

Parecer ser que las ligeras diferencias en los resultados de porosidad, no se ven influenciadas por variaciones composiciones y texturales identificadas en los morteros; tipo de ligante, naturaleza y tamaño de los áridos principales y dosificación ligante/árido.

La característica más relevante de la configuración del sistema poroso de las distintas tipologías de mortero, hace referencia a la distribución de tamaño de poro, concretamente a las importantes variaciones encontradas entre los parámetros de macroporosidad ($>5\ \mu\text{m}$) y microporosidad ($<5\ \mu\text{m}$), respectivamente.

Así, a pesar de que el valor de tamaño medio de poro se sitúa en el intervalo entre $1\text{-}5\ \mu\text{m}$, rango definido como microporosidad, se observan notables diferencias entre los distintos templos, en cuanto a las proporciones relativas de macroporosidad y microporosidad. En San Gil, la microporosidad es mayoritaria y representa entre un 80-90%, mientras que en los otros edificios domina esta fracción de poros pero la macroporosidad es más abundante. Las muestras que presentan elevada cantidad de microporos deben ser tenidas muy en cuenta por su importancia en la durabilidad del mortero en obra, frente a los principales agentes de deterioro (agua, hielo, sales).

Las agrupaciones establecidas revelan que la distribución de tamaño de poro más característica es la bimodal con dos poblaciones principales; una mayoritaria de microporos en el rango entre $0.1\text{-}5\ \mu\text{m}$ y otra secundaria de menor proporción relativa, correspondiente a macroporosidad

(>5 μm). Son frecuentes también en todos los tipos de mortero, las muestras con una única población de microporos (0.1-5 μm).

Como conclusión al estudio de la porosidad, debemos indicar que las ligeras variaciones identificadas entre los morteros de cada templo mediante las distintas técnicas analíticas, parecen no ser suficientes como para explicar las netas divergencias señaladas en cuanto a la distribución del espacio poroso.

En consecuencia, deberían ser otros parámetros distintos a los estrictamente petrográficos-mineralógicos y texturales, los que, de una manera más directa, vendrían a condicionar si no el valor de la porosidad abierta que es bastante homogéneo, sí la particular repartición de tamaño de poro en el sistema poroso, en especial por lo que se refiere a la mayor o menor importancia relativa de las fracciones de macro y microporosidad.

En este sentido, factores como la tecnología de fabricación o la alteración del mortero desde su puesta en obra (relleno de poros, creación de nuevas fisuras, etc), han tenido una influencia decisiva en el sistema poroso del material.

Los resultados obtenidos de *resistencia mecánica a compresión* para el conjunto de los morteros de junta-revestimiento son en general aceptables, destacando los valores que presentan las muestras de Sta. María Magdalena y San Gil, en torno a 5 MPa. Los morteros de Sta. María de la Huerta aunque se ajustan a la normativa actual vigente (≥ 2 MPa), presentan valores de resistencia muy inferiores a los otros templos.

La menor resistencia mecánica de los morteros de Sta. María de la Huerta se debe en gran medida al estado de conservación de este templo, a diferencia con San Gil y Sta. María Magdalena. Así, la presencia de distintos agentes agresivos (agua y hielo, principalmente) han provocado un deterioro elevado en estos materiales de construcción a lo largo del tiempo.

La correlación entre los resultados de composición y las características físico-mecánicas debe hacerse con precaución, ya que las muestras son muy heterogéneas. En este estudio, se ha demostrado que sólo en los morteros de Sta. María Magdalena existe una tendencia al aumento de la resistencia a compresión en las muestras menos porosas.

Además, las diferencias en la tecnología de fabricación de unos morteros y otros han condicionado también los resultados de resistencia mecánica. Entre los factores que caracterizan la fabricación de un mortero antiguo, destacaría la ausencia de carbonato cálcico en el ligante y las bajas proporciones de árido carbonatado en los morteros de Sta. María de la Huerta, como factores con mayor influencia en su menor resistencia a largo plazo.

3.5.4 Estudio arqueométrico del mortero histórico

El estudio arqueométrico ha permitido ampliar el conocimiento sobre los procesos tecnológicos que han intervenido en la fabricación de estos materiales; desde la selección de las materias primas, pasando por su calcinación para obtener el ligante, el amasado de la pasta así como el empleo de áridos y adiciones intencionadas y finalmente su puesta en obra.

El yeso es el componente empleado como ligante en la mayor parte de los morteros de Sta. María de la Huerta. Por su parte, se puede afirmar que el material utilizado como aglomerante en la fabricación de los morteros de Sta. María Magdalena y San Gil, es mixto y se compone mayoritariamente de yeso al cual fueron adicionadas proporciones variables pero siempre minoritarias, de cal (CaO).

La presencia de este componente en algunas de las muestras, indica que parte del carbonato cálcico fue añadido como ligante y que la cal no estaba completamente hidratada a portlandita, existiendo parte como CaO en el momento de fabricación del mortero. Además, debió ser empleada cal aérea ya que no se han encontrado evidencias mineralógicas que pudieran indicar un carácter hidráulico de este componente.

El árido está formado preferentemente por fragmentos de rocas yesíferas y de rocas carbonatadas de composición idéntica al ligante, que son producto del proceso de molienda de la materia prima, previamente calcinada.

Distintas características texturales de estos áridos como su amplio rango de distribución de tamaños y, sobre todo, la morfología angulosa de la mayoría de los agregados carbonatados, manifiestan su adición intencionada a la pasta previo machaqueo de las correspondientes rocas usadas como materia prima. Por ello, es necesario remarcar que, en estos morteros, áridos y matriz microcristalina no se diferencian químicamente lo que dificulta su caracterización.

Las variaciones en la relación ligante/árido, revelan que las dosificaciones no fueron constantes en los diferentes puntos de muestreo. Debe tenerse en cuenta que estos morteros son materiales antiguos y los procesos de mezcla de componentes no fueron perfectos.

La diferenciación de distintos tipos de árido de naturaleza yesífera así como la detección de proporciones variables de anhidrita en las muestras, confirman que los morteros analizados están compuestos por un yeso multifásico producido artesanalmente por la calcinación desigual de aljez (Bustamante y Sánchez de Rojas, 2007). Del mismo modo, la detección de cal y la identificación de fragmentos de rocas carbonatadas parcialmente descompuestas, aducen la utilización de materia prima calcárea previamente calcinada, al menos en la fabricación de los morteros de San Gil y Sta. María Magdalena.

Por una parte, la cocción del aljez proporcionaría productos de desigual calcinación, desde bloques de yeso que permanecerían crudos por no haber estado en contacto con el fuego, a yeso con distinto grado de alteración térmica. La escasa presencia de anhídrita informa del control de las condiciones de cocción del yeso, sin llegar a la calcinación intensa con formación de cal libre.

Por otro lado, los áridos carbonatados muestran igualmente evidencias de haber sido incorporados tras la molienda de bloques de caliza en distinto estado de descomposición térmica. Desde nódulos de cal viva que no habrían experimentado hidratación, a otros que muestran aureolas propias del proceso de apagado de la cal o fragmentos de rocas carbonatadas que no se han visto afectadas por la cocción.

El resto de áridos identificados en los morteros (fragmentos de roca silicatada, cuarzo y feldespatos), son frecuentes en los depósitos de las rocas sedimentarias utilizadas como materia prima para la fabricación de estos materiales de construcción, exceptuando los fragmentos de chamota que, por su contenido insignificante, no parecen haber sido añadidos intencionadamente a la pasta. La detección de partículas carbonosas como impureza en la mayoría de las muestras se explica por la calcinación del material en hornos de leña.

Como ya se ha indicado con anterioridad, el mortero de enlucido es composicionalmente similar al de juntas-revestimiento de Sta. María de la Huerta, pero realizado con una tecnología de producción más elaborada. El mayor cuidado en la selección de los componentes se une a la utilización de un árido texturalmente de grano más fino debido al mejor proceso de molienda de la materia prima. Según (Borrás, 1985), en la fabricación de estos materiales, la molienda manual mediante cedazos y cribas y el amasado correspondiente eran operaciones previas al trabajo artístico de los alarifes. Además, componentes como las arcillas y las cenizas vegetales que se encuentran en proporciones considerables en algunas muestras, podrían ser consideradas como adiciones históricas usadas para influir en las propiedades físicas, mecánicas y el acabado superficial de los enlucidos (Bustamante y Sánchez de Rojas, 2007).

Por lo que atañe a la procedencia y abastecimiento de las materias primas para la fabricación de los materiales constructivos, no se han encontrado documentos históricos que informen acerca de cuáles pudieron ser las canteras concretas que proporcionen el yeso o la cal utilizados en las construcciones de las edificaciones mudéjares de Sta. María Magdalena y San Gil.

En Sta. María de la Huerta, es lógico pensar que al menos tuvo un origen local, como así lo sugiere la presencia de este componente en la zona. Además, los documentos históricos atestiguan extracciones en el municipio en los términos de las eras de San Lázaro, Barrio de San Miguel o en la zona de la Molilla (Pano, 2002).

La fabricación de morteros artesanales de yeso con proporciones variables de cal es una constante en la edificación a partir del siglo VIII, tras la invasión árabe de la Península Ibérica (Dorrego *et al.*, 1998; Bustamante y Sánchez de Rojas, 2007). La adición de cal a los morteros mejora la trabajabilidad de la pasta retardando el fraguado del yeso e incrementa la resistencia mecánica a largo plazo del material de construcción, debido al proceso de carbonatación de la cal (Luxán *et al.*, 2000; Genestar y Pons, 2003). El uso intencionado de los desechos de la molienda de ambas materias primas tras su propia cocción para ser utilizados como áridos, ha influido positivamente en las propiedades físicas y mecánicas de los morteros.

La adición de este tipo de áridos en morteros usados en edificaciones de estilo mudéjar no es un hecho aislado, sino que seguramente fuera bien conocido por los maestros de construcción de la época (Dorrego *et al.*, 1998). Su principal misión era la de estabilizar el volumen, hacer de relleno y disminuir la retracción durante el secado del mortero. La presencia de áridos confiere al material compacidad y, por consiguiente, resistencia, influyendo directamente en las propiedades físico-mecánicas del mortero, mejorando su calidad.

Capítulo IV

**ELABORACIÓN DE
MORTEROS DE RESTAURACIÓN**

4.1 Introducción

En este apartado se recogen las propiedades principales que deben presentar los morteros de restauración para ser empleados en intervenciones arquitectónicas.

4.1.1 Consideraciones generales

Los materiales de construcción que caracterizan el Patrimonio Mudéjar aragonés, suelen presentar problemas de conservación. La restauración de estos materiales es una tarea compleja porque el tipo de deterioro que sufren en sus capas superficiales es consecuencia tanto de factores ambientales como de la acción antrópica. Las diversas actuaciones de restauración llevadas a cabo en los edificios históricos no siempre adecuadas, acentúan en muchos casos su deterioro.

La singularidad de la composición de morteros mixtos de yeso y cal y/o exclusivamente de yeso empleados en la arquitectura Mudéjar de la comunidad de Aragón es en la actualidad, una cuestión que permanece abierta en el estudio del comportamiento de materiales. Existen numerosos estudios sobre el comportamiento de materiales constructivos empleados en edificios históricos (Caro, 1994; Pavía 1994; De la Torre, 1995; Álvarez de Buergo, 1997; Álvarez-Galindo, 1997; Esbert *et al.*, 1997; López-Arce, 2004), pero en este caso, se pretende aplicar estos conocimientos a un estilo arquitectónico determinado, como es el caso del Mudéjar que se circunscribe a un espacio geográfico y cronológico concreto.

Considerando lo anteriormente expuesto, y viendo la necesidad de investigar y ofrecer materiales elaborados a base de yeso y cal se ha acometido el estudio de nuevos morteros de restauración, teniendo siempre presente las características de los morteros antiguos elaborados a base de yeso existentes en los tres Monumentos mudéjares seleccionados y llevando a cabo además, un estudio comparado entre morteros antiguos y actuales de restauración.

4.1.2 Dosificación de morteros de restauración

La dosificación ligante/árido más empleada tanto en la composición de morteros antiguos como en la de morteros de restauración, es la que contiene una parte de ligante y tres de árido (1:3).

Ahora bien, la mayoría de los datos existentes en la bibliografía (Malinowski, 1981; De la Torre, 1995; Moropoulou 1995, 1997; Álvarez-Galindo, 1997) hacen referencia a morteros con ligante de cal y arido arenítico, ya que ha sido la composición mas empleada históricamente.

Sin embargo, es muy difícil encontrar datos sobre la adecuada dosificación de morteros de yeso y más aún de morteros mixtos de yeso y cal. Parece ser que en la fabricación de morteros de yeso las dosificaciones yeso/árido más empleadas fueron 1:1, 1:2 y 1:3, en peso (Adams, 1992; Luxán *et al.*, 1995; Middendorf y Knofel, 1998; Luxán *et al.*, 2000).

En cuanto a la dosificación de morteros de yeso y cal aérea, la variabilidad es muy amplia tanto en materiales tradicionales encontrados en el Patrimonio arquitectónico como en morteros de restauración. Así, tenemos desde mezclas con elevadas dosificaciones de cal respecto al yeso, otras en las que se igualan las cantidades de ambos aglomerantes y por último y las más utilizadas tradicionalmente, mezclas de yeso con adición de cal apagada en bajas proporciones (Gárate 1993, 1999; Alexandre, 2002).

Por otra parte, en la fabricación de morteros actuales la dosificación de la mezcla dependerá de distintos factores entre los que destacan los siguientes (Soriano *et al.*, 1984; Ashurst, 1990):

- La finalidad del mortero en la obra (mortero de juntas, revestimiento, revoco).
- De su composición, cantidad de agua de amasado y de la resistencia mínima deseada.

Para la elaboración de morteros con buenas características es necesario mantener una relación agua/árido baja, usando sólo la necesaria. Una dosificación rica en aglomerante produce mezclas de difícil trabajabilidad en estado fresco, y da lugar a fisuras en estado endurecido, debido a la contracción durante el fraguado del aglomerante. Por su parte, una proporción pobre en aglomerante, genera morteros que se disgregan incluso en estado fresco y no tienen resistencia ni adherencia suficiente en estado endurecido.

4.1.3 Características de los morteros de restauración

En el último siglo, los morteros tradicionales de yeso y cal han sido sustituidos en las intervenciones del Patrimonio arquitectónico por morteros de cemento. Esto ha provocado no sólo que se haya perdido el uso de estos materiales históricos y la mayoría de los conocimientos acerca de su tecnología de fabricación, sino también su mayor deterioro por la incompatibilidad de unos y otros en obra (Cotrim *et al.*, 2008). La alteración que normalmente se observa en construcciones históricas se produce al poner en contacto los morteros de cemento Pórtland con los materiales de fábrica original (piedra, ladrillo y mortero antiguo), siendo la reacción alcalina de la sílice amorfa y las sales con formación de la ettringita y thaumasita, las causantes del deterioro (Blanco-Varela *et al.*, 2003; Álvarez-Galindo y Ontiveros, 2006).

Por tanto, resulta imprescindible ampliar el conocimiento de las técnicas históricas utilizadas ya que aclararán muchos aspectos de la complejidad de su puesta en obra y permitirá el diseño de morteros para su uso en restauración.

Atendiendo a la definición de lo que debe ser un buen mortero de restauración según (Rossi-Doria, 1986), los nuevos morteros deberán presentar de forma general, las siguientes características:

- Reproducción de las principales propiedades del mortero antiguo. El mortero de restauración deberá ser lo más similar posible al mortero al que va a sustituir.
- Fraguado rápido en ambientes tanto secos como húmedos.
- Fácil trabajabilidad, rapidez y seguridad en su colocación en la fábrica y una adherencia adecuada.
- Compatibilidad con los demás elementos de fábrica, en este caso con los materiales cerámicos. Los morteros de restauración deberán presentar unas características físico-mecánicas semejantes.
- Tener un comportamiento adecuado frente a las condiciones ambientales. Ser resistentes y presentar alta durabilidad a los agentes de deterioro externos.

4.2 Objetivos de la investigación de morteros de restauración

Esta investigación se centra en el estudio de nuevos morteros de restauración aplicados en la conservación del Patrimonio Mudéjar aragonés.

El objetivo principal es el de elaborar morteros, que reproduzcan las principales características de los morteros antiguos y sean a la vez técnicamente compatibles en fábrica. Para ello, se ha contado con los resultados obtenidos en el estudio de los morteros mudéjares expuesto en el Capítulo III. La consecución de este objetivo tiene como finalidad 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. Es imprescindible a su vez, poner a punto un método de elaboración de probetas normalizadas para este fin, dada la falta de documentación y normativa adaptada a morteros con ligante de yeso o mixto de yeso y cal.

Con el propósito de valorar la aplicación de los distintos morteros manufacturados, se realizará la caracterización petrográfica-mineralógica, textural y química y el estudio de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad en dicho material, mediante la aplicación de distintas técnicas analíticas y una serie de ensayos normalizados.

Los objetivos específicos que se pretenden conseguir a partir de esta caracterización, se pueden agrupar en tres fases de acuerdo con las distintas etapas de estudio y se detallan a continuación:

- 1) Estudio de los materiales empleados en la elaboración de las probetas de mortero de restauración; ligantes (hemihidrato de yeso y cal aérea) y áridos (arena silicea y yeso alabastrino).
- 2) Análisis de la pasta fresca o de las mezclas de mortero antes del proceso de endurecimiento con varios objetivos:
 - Establecer las dosificaciones de ligante/árido y la relación ligante/árido, respectivamente.
 - Determinar el efecto que produce en las mezclas y más concretamente en el yeso, el empleo de aditivos retardadores del fraguado.
 - Controlar la trabajabilidad de la pasta y la consistencia de los morteros diseñados.
- 3) Estudio de la calidad técnica del mortero endurecido con varios objetivos concretos:
 - Caracterizar los morteros elaborados con los distintos componentes y dosificaciones propuestas y valorar su calidad técnica.

- Conocer la evolución del grado de carbonatación respecto al tiempo de curado y más concretamente de la transformación de portlandita a calcita en los morteros, contrastando los resultados obtenidos con distintas técnicas instrumentales.
 - Caracterizar los cambios de las propiedades físico-mecánicas del mortero respecto al tiempo de curado.
- 4) Estudio del comportamiento de los morteros frente a ensayos de envejecimiento acelerado.

4.3 Materiales empleados

Los morteros de restauración presentan una composición muy variada, ya que en su elaboración se emplearon diferentes tipos de aglomerante, de árido y distintas dosificaciones de ligante/árido respectivamente, como se describe a continuación.

4.3.1 Materias primas

En este apartado, se resumen de forma esquemática, las principales características de los materiales empleados en la elaboración de los distintos tipos de morteros de restauración propuestos:

Ligantes

El hemihidrato de yeso utilizado en la elaboración de los morteros de restauración es un yeso industrial de alta pureza (>90% de hemihidrato de yeso) suministrado por la empresa Esyedebro (Gelsa, Zaragoza).

Respecto a la cal, se ha usado cal cálcica aérea hidratada comercial, de la clase *CL90* de acuerdo a la normativa europea vigente (UNE-EN 459-1) (Tabla 78) y distribuida por la empresa Calcinor con sede social en Altzo (Guipúzcoa). Ambos productos fueron recibidos en embases perfectamente embalados y etiquetados.

Tipos	CL90	CL80	CL70	DL85	CL80
Características	Cal de alto contenido en calcio			Dolomía calcinada	
Requisitos químicos (%)					
<i>CaO + MgO</i>	≥90	≥80	≥70	≥85	≥80
<i>MgO</i>	≤5	≤5	≤5	≥30	>5
<i>CO₂</i>	≤4	≤7	≤12	≤7	≤7
<i>SO₃</i>	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2

Tabla 78. Tipos de cales según la norma UNE-EN 459-1.

Áridos

De los dos tipos de áridos utilizados, el primero de ellos y tomándolo como referencia, ha sido una arena silíceá normalizada (UNE-EN 196-1), suministrada en bolsas de 1350 ± 5 g y con granulometría definida. Este árido procede del Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción (IETcc, Madrid).

El otro tipo de árido empleado ha sido alabastro natural procedente de cantera y suministrado por la empresa Arastone (Quinto de Ebro, Zaragoza), en bloques homogéneos de dimensiones considerables. Por ello, se realizó una reducción de tamaño llevada a cabo con una machacadora de mandíbulas. Posteriormente se llevó a cabo el tamizado manual para conseguir una granulometría adecuada, eliminando la fracción total de finos.

Aditivos

Se ha realizado la adición de ácido tartárico (*ATt*) al 0.1% en peso respecto al ligante, en todas las mezclas elaboradas. Su función es la de retardador del fraguado del yeso, para mejorar la trabajabilidad de los morteros. La incorporación de este aditivo ha sido realizada durante el mezclado de los componentes del ligante.

Agua

El agua utilizada en la fabricación del mortero, debe ser limpia y sin partículas contaminantes (disueltas o en suspensión). Si se emplearan aguas marinas, de río, o procedentes de embalses, deben ser previamente analizadas para determinar sus contenidos en impurezas y sales. Para minimizar esta problemática, en este trabajo se ha optado por el uso de agua destilada en todas las mezclas de mortero elaboradas, de acuerdo a la norma UNE-EN 13279-2.

4.3.2 Proporción relativa del ligante (hemihidrato de yeso/cal aérea) y dosificación ligante /árido

No existen restricciones en la normativa vigente (UNE-EN 13279-1) en cuanto a la proporción relativa de yeso-cal que puede usarse como ligante en la fabricación de morteros. Únicamente, la nomenclatura específica que deberán llamarse morteros de yeso a los morteros con un contenido en cal (CaO) inferior al 5% y morteros de yeso y cal a los que contengan más de un 5% de cal. Tampoco existe limitación en las dosificaciones empleadas al añadir cualquier tipo de árido o de aditivos en los morteros.

Atendiendo a las características de los materiales antiguos, en la composición seleccionada para la fabricación de los morteros de restauración se ha optado por realizar tres tipos de mezclas de ligante de hemihidrato de yeso y cal aérea, con las siguientes proporciones (yeso/cal): 1:1; 1:0.4 y 1:0.2. En cuanto a la proporción de áridos se proponen realizar tres variantes en la dosificación de ligante/árido, y que son las siguientes: 1:1; 1:2 y 1:3, en peso. En esta investigación se han utilizado las proporciones en peso por su facilidad en la elaboración de los morteros en laboratorio, su repetitividad y su aplicación a pie de obra.

4.3.3 Tipología de morteros fabricados

Los distintos morteros de restauración caracterizados, han sido elaborados manualmente siempre atendiendo a la normativa vigente (UNE, UNE-EN), aunque en determinados aspectos se han realizado diversas modificaciones que se describirán más adelante.

Pueden establecerse 3 grandes grupos dentro de los distintos tipos de mortero de restauración fabricados. Sus características se resumen en la Tabla 79.

Tipo de mortero	Ligante	Relación yeso/cal	Árido	Aditivo	Relación Ligante/Árido		
YC-S	yeso/cal	1:1	Arena sílicea	--	1:1:3		
		1:1		ATt	1:1:3	1:0.4:3	1:0.2:3
		1:0.4			1:1:2	1:0.4:2	1:0.2:2
		1:0.2			1:1:1	1:0.4:1	1:0.2:1
YC-A	yeso/cal	1:1	Yeso alabastrino	ATt	1:1:3	1:0.4:3	1:0.2:3
		1:0.4			1:1:2	1:0.4:2	1:0.2:2
		1:0.2			1:1:1	1:0.4:1	1:0.2:1
Y-S	yeso	--	Arena sílicea	--	1:3 - 1:2 - 1:1		
				ATt	1:3 - 1:2 - 1:1		

Tabla 79. Características de los tipos de mortero elaborados. ATt: Ácido Tartárico.

4.3.3.1 Mortero de yeso-cal y arena sílicea (YC-S)

Estos morteros se han elaborado utilizando hemihidrato de yeso y cal aérea como ligantes en distintas proporciones de mezcla, y arena sílicea como árido, en distintas dosificaciones (Tabla 79).

4.3.3.2 Mortero de yeso-cal y árido alabastrino (YC-A)

En este caso, el ligante empleado es de nuevo una mezcla de hemihidrato de yeso y cal aérea, utilizándose como árido yeso alabastrino. Las distintas proporciones de ligante (yeso/cal) y de ligante/árido utilizadas, han sido exactamente las mismas que en el mortero anterior (Tabla 79). La finalidad ha sido la de poder comparar la influencia de la naturaleza del árido en el comportamiento de morteros con idéntica composición química del ligante.

A ambos tipos de mortero les ha sido añadido un aditivo retardador de fraguado basado en ácido tartárico para mejorar la trabajabilidad de la pasta. Como se observa en la Tabla 79, en los morteros YC-S, se ha realizado a su vez una mezcla (1:1:3) sin aditivar para establecer por comparación el comportamiento de uno y otro mortero.

4.3.3.3 Mortero de yeso y arena silíceo (Y-S)

Paralelamente, se ha fabricado otro tipo de mortero con hemihidrato de yeso únicamente como ligante y como árido, arena silíceo. Respecto a este mortero se han elaborado también mezclas con y sin aditivo retardador de fraguado (Tabla 79).

Básicamente, el objetivo es el de comparar un mortero con ligante únicamente yesífero con otros que tienen una mezcla de ligante formado por yeso-cal, contrastando la influencia que ejerce el ligante en las características físicas, químicas y mecánicas en cada material. En esta última tipología de mortero se ha pretendido también comparar la influencia que ejerce en las características del ligante yesífero la adición, o no, de ácido tartárico.

4.4 Elaboración de las probetas de ensayo

Los morteros se elaboraron manualmente siguiendo el protocolo de la norma UNE-EN 13279-2, referente a los morteros de yeso.

El uso y modificación de normativa específica para la elaboración de morteros mixtos de yeso-cal tuvo como propósito el de obtener una alta reproducibilidad y repetitividad en el proceso de la elaboración de las probetas de los distintos tipos de morteros. El objetivo era que los datos obtenidos fueran comparables con estudios realizados por otros autores, teniendo siempre en cuenta las posibles diferencias existentes entre la metodología empleada en uno y otro caso.

Antes de proceder a la elaboración de las probetas, hubo que preparar algunos de los materiales a utilizar como es el caso del árido yesífero procedente de cantera al que hubo que ajustar su granulometría, o realizar las mezclas del aglomerante. Además, fueron calculados parámetros como la relación agua/aglomerante, la consistencia y el tiempo de inicio fraguado, determinantes a la hora de fabricar morteros de buena calidad.

4.4.1 Realización de las mezclas de aglomerante

Las proporciones de los distintos componentes utilizados en la elaboración de los morteros de restauración se muestran en la Tabla 80.

Para la mezcla del ligante (hemihidrato de yeso y cal aérea) se utilizó una turbula eléctrica con capacidad para 5 kg de muestra. Inicialmente, estos materiales fueron mezclados durante 15 min para su correcta homogeneización, siendo añadido a continuación el aditivo (ácido tartárico al 0.1%, en peso), manteniendo el proceso de mezcla durante 1 h.

4.4.2 Determinación de la relación agua/aglomerante y de la consistencia de los morteros por el método de la mesa de sacudidas

La cantidad de agua que debe ser incorporada para obtener una buena consistencia y trabajabilidad del mortero viene referenciada en la norma UNE-EN 13279-2.

En esta normativa, la relación agua/ligante (yeso-cal), se define mediante una consistencia dada. Esta relación fue determinada mediante el método de ensayo-error, conocido como la “mesa de sacudidas”.

Tipo de mortero	Relación yeso / cal / árido (peso)	yeso/cal % peso	H. yeso (g)	Cal aérea (g)	Tipo de árido Arena silícea (g)	Aditivos /Ác. tartárico/ (% peso)
YC-S	1:1:3	50 / 50	225	225	1350	-
	1:1:3	50 / 50	225	225	1350	0.1%
	1:1:2	50 / 50	337.5	337.5	1350	
	1:1:1	50 / 50	675	675	1350	
	1:0.4:3	71.5 / 28.5	321.75	128.25	1350	
	1:0.4:2	71.5 / 28.5	482.1	192.9	1350	
	1:0.4:1	71.5 / 28.5	965.25	384.75	1350	
	1:0.2:3	83.3 / 16.7	375	75	1350	
	1:0.2:2	83.3 / 16.7	562.5	112.5	1350	
	1:0.2:1	83.3 / 16.7	1124.55	225.45	1350	
Tipo de mortero	Relación yeso / cal / árido (peso)	yeso/cal % peso	H. yeso (g)	Cal aérea (g)	Tipo de árido Y. alabastrino (g)	Aditivos /Ác. tartárico/ (% peso)
YC-A	1:1:3	50 / 50	200	200	1200	0.1%
	1:1:2	50 / 50	300	300	1200	
	1:1:1	50 / 50	400	400	800	
	1:0.4:3	71.5 / 28.5	286	114	1200	
	1:0.4:2	71.5 / 28.5	429	171	1200	
	1:0.4:1	71.5 / 28.5	572	228	800	
	1:0.2:3	83.3 / 16.7	333.2	66.8	1200	
	1:0.2:2	83.3 / 16.7	499.8	100.2	1200	
	1:0.2:1	83.3 / 16.7	666.4	133.6	800	
Tipo de mortero	Relación yeso / árido (peso)	yeso/cal % peso	H. yeso (g)	Cal aérea (g)	Tipo de árido Arena silícea (g)	Aditivos /Ác. tartárico/ (% peso)
Y-S	1:3	-	450	-	1350	0.1%
	1:2		675		1350	
	1:1		1350		1350	
	1:3		450		1350	-
	1:2		675		1350	
	1:1		1350		1350	

Tabla 80. Proporción de los distintos componentes utilizados en la elaboración de las mezclas de los tres tipos de morteros de restauración: YC-S; YC-A; Y-S.

Procedimiento

Una vez pesados los diferentes materiales, se añadió la mezcla de yeso/cal al agua determinada por ensayos previos en un recipiente de amasado seco. Se removió manualmente con una paleta durante 1 minuto aprox. A la pasta formada se le añadió el árido y se mezcló con una mezcladora-amasadora durante 1 minuto más a baja velocidad.

Para llevar a cabo el ensayo se utilizó un molde cónico normalizado. El molde relleno con la pasta se colocó en el centro de la placa de cristal de la mesa de sacudidas y se levantó al cabo de 10-15 seg. Posteriormente, mediante la mesa de sacudidas se aplicaron 15 golpes verticales a una velocidad constante de 1 rev/seg. El diámetro de la galleta resultante se midió al menos en dos direcciones perpendiculares debiendo ajustarse la media de estos dos valores a 165 ± 5 mm.

4.4.3 Determinación del tiempo de inicio del fraguado por el método del cono de Vicat

La medida del tiempo de principio de fraguado se basa en la determinación de la profundidad de la penetración de la aguja de Vicat dentro de la pasta de yeso/cal (sin adición de árido), a medida que progresa el fraguado (UNE-EN 13279-2).

Las proporciones de los componentes utilizados en la determinación del tiempo de inicio del fraguado pueden observarse en la Tabla 81.

Relación yeso / cal (peso)	yeso/cal % peso	Hemihidrato de yeso (peso g)	Cal aérea (peso g)	Aditivos / ácido tartárico / (% peso)
1:1	50 / 50	250	250	0.1%
1:0.4	71.5 / 28.5	357.5	143.5	
1:0.2	83.3 / 16.7	416.5	83.5	
1:1	50 / 50	250	250	--
1:0.4	71.5 / 28.5	357.5	143.5	
1:0.2	83.3 / 16.7	416.5	83.5	

Tabla 81. Proporción de los distintos componentes utilizados en la determinación del tiempo de inicio de fraguado de los morteros.

Procedimiento

Para llevar a cabo el ensayo se utilizó un molde de caucho normalizado. En primer lugar, el molde se colocó con su parte más ancha en contacto con la placa de vidrio. La mezcla establecida

de yeso/cal se amasó con la cantidad de agua determinada anteriormente por el método de la mesa de sacudidas. --Es importante reiterar que el tiempo de inicio de fraguado se calcula atendiendo a los componentes del ligante, por lo que no se adiciona el árido en este ensayo--. Se anotó el momento en que se empieza a echar el ligante en el agua, como t_0 , removiéndose manualmente con una paleta durante 1 minuto aprox. La pasta formada se mezcló con una mezcladora-amasadora durante 1 min más, a baja velocidad. A continuación, se rellenó el molde de caucho con un exceso de pasta, eliminando el exceso de material con la espátula mediante un movimiento de serrado. Por último, el cono se puso en contacto con la superficie de la pasta soltando el dispositivo de Vicat (Figura 99).



Figura 99. Dispositivo del cono de Vicat utilizado para la medida del tiempo de inicio de fraguado.

No debe transcurrir más de una vigésima parte del tiempo de principio de fraguado entre penetraciones sucesivas del cono, limpiándose y secándose éste entre cada penetración y debe haber como mínimo distancias de 12 mm entre cada marca de penetración. Se anotó el momento en que el cono penetraba hasta una profundidad de 22 ± 2 mm sobre la placa de vidrio, como t_1 . El tiempo de principio de fraguado vendrá dado por la expresión:

$$T_i = t_1 - t_0$$

4.4.4 Preparación de las probetas de ensayo

Las etapas de las que consta la preparación de las probetas son: a) adición de los materiales constituyentes del mortero, b) amasado, c) enmoldado y compactación, d) desmoldado y e) conservación y curado.

La adición de los componentes del mortero y el amasado se realizó según el procedimiento indicado anteriormente (*Determinación de la relación agua/aglomerante y de la consistencia de los morteros por el método de la mesa de sacudidas*). Cada mezcla de mortero se amasó según una relación agua/ligante determinadas a partir de una consistencia dada.

Para el enmoldado, se utilizaron moldes normalizados (UNE 83-821-92) de acero con tres compartimentos separados por paredes y placa base rígida. Inmediatamente después del amasado, con la ayuda de una paleta y/o una espátula para rellenar los huecos y esquinas se pasó la mezcla de mortero a los moldes metálicos previamente engrasados (Figura 100).

Para una mejor distribución del mortero y para la eliminación de burbujas de aire, se elevó el molde con la mano en torno a 10 mm desde un extremo y se dejó caer. Esta operación de compactación se repitió veinte veces en cada extremo. Todo el proceso de relleno de los moldes no superó los 10 min desde el comienzo del amasado. Cuando la pasta fraguó, se eliminó el material sobrante con una regla o una espátula, mediante un movimiento de sierra. Se prepararon así tres probetas por cada molde, obteniéndose prismas de dimensiones: 40mm x 40 mm x 160 mm (Figura 100).

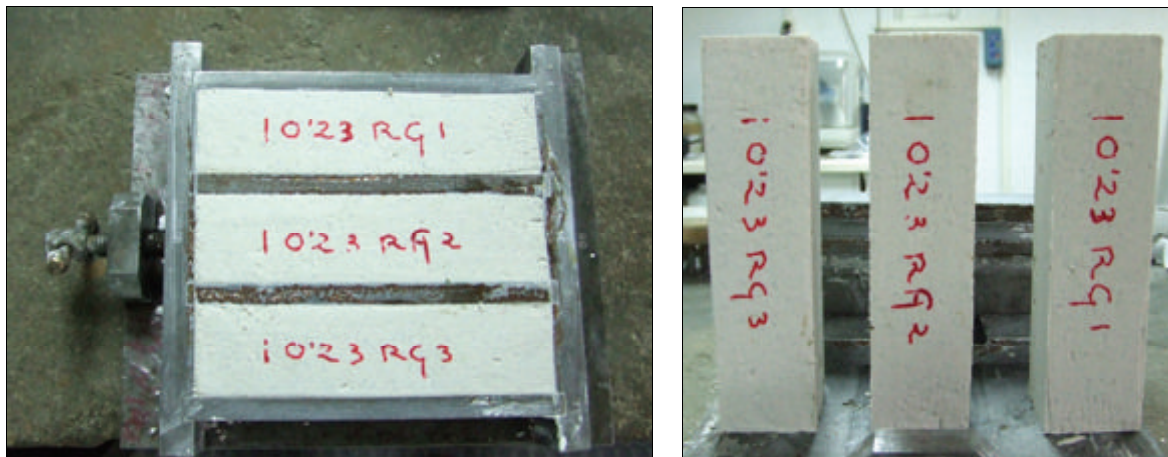


Figura 100. *Elaboración de las probetas de ensayo. Moldes normalizados empleados (izquierda). Probetas desmoldadas con dimensiones de 40mm x 40 mm x 160 mm.*

4.4.5 Condiciones y tiempo de curado de los morteros

Una vez preparadas, las probetas fueron curadas según unas condiciones climáticas establecidas dependiendo del tipo de mortero fabricado:

Morteros YC-S

Los moldes se introdujeron en una cámara con unas condiciones de 95% de humedad relativa (Hr) y 20°C de temperatura. Las probetas se desmoldaron 24 horas después.

Se establecieron cinco tiempos distintos de curado a 1, 3, 7, 28 y 90 días, respectivamente. Las condiciones de curado fueron las siguientes:

Para los tiempos de curado de 1, 3 y 7 días las probetas se mantuvieron durante 5-7 horas diarias en una cámara de carbonatación forzada, con un flujo continuo de CO₂, introduciéndose posteriormente en la cámara con las condiciones anteriormente descritas (Hr = 95%, 25°C) durante el resto del día, en torno a 18-20 horas, siguiendo las especificaciones para el curado de las normativas de cal y cemento (normas UNE-EN 196-1; UNE-EN 459-2). En las probetas ensayadas a 28 y 90 días de curado se siguió la misma metodología que en las anteriores los 18 primeros días de curado. A continuación, las muestras se introdujeron cada día en la cámara de carbonatación de nuevo durante 5-7 h pero el resto del día se mantuvieron en condiciones ambientales de laboratorio (Hr = 65%, 25 °C).

Morteros YC-A

Los moldes una vez preparados fueron curados en condiciones de laboratorio (Hr = 65%, 25 °C) y desmoldados 24 horas después.

En este caso, se establecieron únicamente tres tiempos de curado a 1, 28 y 90 días. Todas las probetas ensayadas se introdujeron durante 5-7 horas cada día en cámara de carbonatación forzada, manteniéndose el resto del día (18-20 horas) en condiciones climáticas de laboratorio.

Mortero Y-S

Las condiciones de curado fueron idénticas para este tipo de mortero que las llevadas a cabo en los morteros YC-S. Únicamente se modificó el tiempo de curado de las probetas fabricadas, que en este caso se redujo a 1, 28 y 90 días de duración.

4.5 Metodología experimental

La mayor parte de las técnicas de análisis y los ensayos normalizados utilizados en el estudio de los morteros de restauración, ya se emplearon en la investigación tanto de los ladrillos como de los morteros históricos, por lo que los equipos utilizados así como su rutina de análisis han sido descritos en los Capítulos precedentes y no se realizan a continuación.

En este apartado, se enumeran estas técnicas, haciendo hincapié en determinados aspectos concernientes al estudio de morteros de restauración, que permitirán alcanzar los objetivos planteados. De igual forma, se describen en detalle todos los ensayos físico-mecánicos que fueron aplicados a estos materiales.

4.5.1 Técnicas instrumentales

Las técnicas analíticas fueron las mismas que las empleadas para el estudio del material antiguo. Así, se caracterizaron los morteros de restauración mediante Microscopía Óptica de polarización (MO), Espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X (DRX), Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG), Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis (SEM-EDX) y Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM). Además, se llevó a cabo el análisis de las materias primas a partir de Granulometría Láser (GL).

Toma de muestras

El estudio de los morteros se realizó utilizando muestras procedentes de los ensayos de resistencia mecánica de todos los morteros elaborados (YC-S; YC-A; Y-S), que habían alcanzado tiempos de curado de 1, 28 y 90 días. El muestreo se efectuó sobre cortes frescos de estos fragmentos de las probetas tanto en zonas internas como externas de las mismas según el requerimiento de la técnica y que se especificará en cada caso, al igual que el modo de preparación de la muestra (molida, compacta, metalizada, etc).

Las muestras fueron introducidas en recipientes herméticos con acetona para eliminar la humedad y a continuación desecadas al vacío hasta masa constante. Finalmente, todas fueron selladas en bolsas con N₂ gaseoso para evitar su carbonatación ambiental, hasta el momento de la experimentación.

De forma complementaria, se llevó a cabo el estudio de las materias primas (ligantes y áridos) mediante las siguientes técnicas: Espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X (DRX), Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG) y Granulometría Láser (GL).

El estudio permitió la caracterización químico-mineralógica y granulométrica de los materiales empleados en la elaboración de las probetas, que determinarán en gran medida el comportamiento final del mortero.

La toma y estudio de muestras de materia prima varió respecto a la de los morteros. El hemihidrato de yeso y la cal aérea se mantuvieron en recipientes cerrados con mínima exposición al CO₂, hasta efectuar los análisis o hasta el momento de elaborar las probetas de mortero mientras que respecto al árido de yeso alabastrino se tomaron y estudiaron muestras antes de su preparación, mediante molido y posterior tamizado (<63 µm).

4.5.1.1 Granulometría de las materias primas

La determinación de la granulometría del hemihidrato de yeso, la cal aérea y el árido alabastrino se llevó a cabo mediante el análisis por tamizado y a partir de la granulometría láser.

Análisis granulométrico por tamizado

El análisis granulométrico por tamizado se realizó únicamente para el árido alabastrino, a partir de 200 g de la muestra de ensayo guardada en un recipiente estanco y utilizando la siguiente serie de tamices; 4000 µm, 2000 µm, 1000 µm, 500 µm, 250 µm, 125 µm y 63 µm.

Por otro lado y como ya se ha indicado anteriormente se dispuso de árido silíceo de referencia normalizado (UNE-EN 196-1) cuya composición granulométrica es definida y está comprendida entre los límites de referencia que se recogen en la Tabla 82.

Dimensiones malla cuadrada (mm)	Residuo acumulado sobre los tamices (%)
2	0
1.68	7 ± 5
1	33 ± 5
0.5	67 ± 5
0.16	87 ± 5
0.08	99 ± 1

Tabla 82. Composición granulométrica del árido silíceo normalizado (UNE-EN 196-1).

Análisis mediante Granulometría Láser (GL)

Para la determinación granulométrica del hemihidrato de yeso y de la cal aérea se utilizó un equipo láser Sympatec Helos del IETcc. Las fracciones granulométricas que fueron determinadas están comprendidas entre 9-1750 μm para el hemihidrato de yeso y entre 0.9-175 μm para la cal aérea.

Esta técnica además aporta datos sobre el diámetro, superficie, volumen y tipo de partículas así como su concentración. De forma previa a la medida, las muestras se dispersaron con agua destilada para el caso del hemihidrato de yeso y con alcohol isopropílico para la cal aérea.

4.5.1.2 Microscopía Óptica de luz transmitida (MO)

El estudio se llevó a cabo con un microscopio óptico Olympus AX70 con equipo de microfotografía. Las láminas delgadas se elaboraron con direcciones de corte perpendiculares a los bordes de los fragmentos. El estudio petrográfico permite identificar las características ópticas comunes a todos los morteros (naturaleza del árido y la matriz, estudio de las zonas de contacto árido-matriz y observación de la macroporosidad).

4.5.1.3 Estudio químico-mineralógico y microestructural

Este estudio se efectuó tanto en las materias primas como en los morteros elaborados, con aquellas técnicas que permiten la caracterización de propiedades como la composición química y mineralógica y la microestructura de las muestras (FTIR, DRX, ATD-TG y SEM-EDX).

Al igual que en el estudio del material histórico, los morteros de restauración fueron analizados sin separar sus componentes principales. Previamente, las muestras se tamizaron con un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$, mezclando fragmentos significativos del centro y del borde externo. El análisis de las muestras se llevó a cabo en el IETcc y fueron empleadas las siguientes técnicas:

- ***Espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)***

Esta técnica se usó como método instrumental cualitativo para la identificación de los componentes mineralógicos de las muestras. Se utilizó un espectroscopio Nicolet 6700 de doble haz, de doble red de difracción, con posibilidad de registro entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

- **Difracción de Rayos-X (DRX)**

Para el análisis de las muestras mediante DRX, se empleó el método de polvo cristalino desorientado obteniendo los registros difractométricos con un equipo Phillips XPert MPD PRO utilizando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito que trabaja a 40 kV y 30 mA, con rendija automática de divergencia, en barridos con paso angular de 0.02 y 0.5 segundos de tiempo de paso.

Esta técnica, permite establecer la composición así como realizar el análisis semicuantitativo de las fases mineralógicas, empleando los poderes reflectantes de los minerales más comunes (Tabla 83). De manera adicional, se calculó la relación entre calcita y portlandita, para los distintos tiempos de curado, como indicador del grado de carbonatación de los morteros (Cazalla, 2002).

Especie Mineral	2 θ	d ($\text{\AA}$)	Poder reflectante
<i>Filosilicatos (illita-moscovita)</i>	8.8	10	1.0
<i>Yeso</i>	11.6	7.56	1.5
<i>Anhidrita</i>	25.5	3.49	1.5
<i>Cuarzo</i>	26.7	3.34	1.5
<i>Feldespatos potásico</i>	27.5	3.24	1.0
<i>Plagioclasa (Anortita)</i>	28.1	3.17	0.97
<i>Calcita</i>	29.4	3.03	1.0
<i>Bassanita</i>	29.7	3.00	1.0
<i>Dolomita</i>	31.4	2.85	1.0
<i>Portlandita</i>	34.1	2.63	2.9
<i>Cal</i>	37.3	2.40	1.0
<i>Periclase</i>	43.1	2.09	1.0
<i>SCh (Sulfato cálcico hidratado)</i>	49.4	1.84	1.0

Tabla 83. Ángulo 2 θ , valores de espaciado de la reflexión de intensidad máxima y poderes reflectantes característicos de las distintas especies minerales detectadas.

- **Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)**

Los análisis térmicos se llevaron a cabo con un equipo TA SDT Q600 y las condiciones experimentales recogidas en la Tabla 84.

Las muestras utilizadas se obtuvieron de las mismas zonas de la probeta y con los mismos tiempos de curado que las respectivas a los análisis de DRX y FTIR para contrastar los resultados obtenidos mediante DRX en lo que se refiere a la relación entre porcentajes de calcita y portlandita de los diferentes morteros.

ATD-TG	
Peso muestra	50 mg
Tamaño de grano	Polvo <63 μm
Material inerte	Alúmina
Intervalo de temperatura	0-1000°C
Velocidad de calentamiento	4°C/min $\rightarrow$ 250°C 10°C/min $\rightarrow$ 1000°C
Atmósfera	Nitrógeno

Tabla 84. Condiciones experimentales de medida empleados en el análisis térmico de las muestras.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)**

El estudio mediante esta técnica se realizó con un microscopio JEOL JSM 6400 de la Universidad de Zaragoza, equipado con un sistema de microanálisis de dispersión de rayos-X (EDX) Link analitical eXL-10. El análisis fue realizado con electrones secundarios, con unas condiciones de tensión entre 0.2 y 40 Kv y previamente, las muestras fueron metalizadas con una capa de carbono para una mejor conductividad y así obtener una imagen de mayor calidad.

La microscopía electrónica permitió conocer la microestructura de los morteros (tipos de contacto entre el árido y la matriz, identificación de la porosidad, presencia de fisuras y grietas), así como la observación de los distintos componentes y su morfología y tamaños preferentes. Se utilizaron muestras irregulares correspondientes al grupo de morteros YC-S, con distintos tiempos de curado (1, 28 y 90 días).

4.5.1.4 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM)

La caracterización de la porosidad y la distribución del tamaño de poro de los morteros de restauración se llevó a cabo mediante Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM), con un porosímetro Micromeritics Autopore IV 9500 del IETcc, que permite medir tamaños de acceso de poros entre 0.007 - 439 μm . Para ello, se seleccionaron muestras de partes externas de las probetas según los distintos tiempos a 1, 28 y 90 días con el objetivo de determinar la influencia y la evolución de la porosidad con el tiempo de curado.

4.5.2 Ensayos físico-mecánicos

Este estudio tiene como objetivo la determinación de las propiedades físico-mecánicas del mortero endurecido. Todos los ensayos fueron realizados en los laboratorios del IETcc.

4.5.2.1 Ensayos hídricos

Las propiedades hídricas determinan el comportamiento de los morteros frente al agua así como la porosidad o espacios vacíos presentes en los distintos materiales.

La determinación de dichas propiedades se llevó a cabo en los grupos de mortero YC-S e YC-A, respectivamente y se utilizaron muestras con tiempos de curado a 28 y 90 días. Para ello, se aplicaron una serie de ensayos, similares a los utilizados en la caracterización del material cerámico (capítulo II), aunque con modificaciones respectivas a cada tipo de material de construcción. En cada ensayo se controla la variación del contenido en agua de probetas de dimensiones uniformes respecto al tiempo.

En la caracterización de los morteros de restauración, se efectuaron ensayos de absorción forzada y de absorción libre de agua. La succión de agua por capilaridad se determinó específicamente en muestras de mortero curadas a 28 días. De forma complementaria, se llevaron a cabo ensayos de desorción libre de agua, únicamente en muestras con un tiempo de curado de 90 días. A partir de los resultados obtenidos, se calculó el valor medio y su desviación estándar.

Las características de los parámetros analizados en cada uno de los ensayos hídricos se recogen en la Tabla 85. A continuación, se describen brevemente cada uno de los ensayos:

Absorción forzada de agua

Este ensayo permitió calcular parámetros físicos de los morteros como son densidad real (D_r) y aparente (D_a), porosidad accesible al agua (P_A) y contenido de agua en saturación (C_S). Para la realización de este ensayo se siguió el método propuesto en (Rilem, 1980), consistente en la saturación en agua de las probetas en vacío durante 48 horas y su posterior pesada hidrostática.

Para la realización del experimento, se utilizaron un máximo de cuatro muestras en forma de paralelepípedo y con dimensiones homogéneas procedentes de la rotura mediante los ensayos de resistencia mecánica de probetas de 4x4x16 mm.

Absorción libre de agua

La absorción libre de agua es la medida de la capacidad de la muestra para incorporar líquido o vapor (agua, humedad ambiental) al sistema poroso hasta alcanzar la saturación, en función del tiempo. Se siguió de nuevo la metodología propuesta en (Rilem, 1980), reutilizando las muestras del ensayo de absorción forzada de agua.

El procedimiento del ensayo de absorción libre de agua es similar al anterior, pero en este caso la saturación de la muestra no es completa ya que al sumergirla en agua puede quedar aire atrapado en los espacios vacíos dependiendo de su sistema poroso o fisural (volumen de espacios vacíos, grado de conectividad), por lo que se admiten los conceptos de índice de vacíos (IV) e índice de

saturación (IS), como la relación entre el volumen de agua absorbida por la muestra después de su inmersión en agua durante 1 y 48 horas respectivamente y el volumen total de poros abiertos.

Ensayo Hídrico	Parámetro	Exp.	Fórmula	Unidades
Absorción forzada de agua	Densidad real	Dr	$[M_0 / (M_0 - M_h)]$	g / cm ³
	Densidad aparente	Da	$[M_o / (M_s - M_h)]$	g / cm ³
	Porosidad abierta	P _A	$[(M_s - M_o) / (M_s - M_h)] \times 100$	%
	Cont. agua saturación	C _s	$[(M_s - M_o) / M_o] \times 100$	%
Absorción libre de agua	Absorción de agua (1h)	Al _{1h}	$[(M_{1h} - M_o) / M_o] \times 100$	%
	Absorción de agua (48h)	Al _{48h}	$[(M_{48h} - M_o) / M_o] \times 100$	%
	Índice de vacíos	IV _{1h}	$(Al_{1h} / C_s) \times 100$	%
	Índice de saturación	IS _{48h}	$(Al_{48h} / C_s) \times 100$	%
Desorción de agua	Evaporación de agua (1h)	D _{1hd}	$[(M_{1hd} - M_o) / M_o] \times 100$	%
	Evaporación de agua (24h)	D _{24hd}	$[(M_{24hd} - M_o) / M_o] \times 100$	%
	Evaporación de agua (48h)	D _{48hd}	$[(M_{48hd} - M_o) / M_o] \times 100$	%
Succión de agua por capilaridad	Absorción capilar	C	$[(M_{24h} - M_o) / M_o] / S \times 100$	%
	Coef. capilaridad	Cc	$(\Delta M / S) \times t^{1/2}$	(g / cm ²) x seg ^{1/2}
	Coef. Penetración capilar	A	$H / t^{1/2}$	cm / seg ^{1/2}

Tabla 85. Características de los parámetros calculados en los ensayos de propiedades hídricas. M_0 : Masa inicial; M_s : Masa saturada; M_h : Masa hidrostática; M_{1h} : Masa absorción a 1 hora; M_{48h} : Masa absorción 48h; M_{1hd} : Masa desorción a 1 hora; M_{24hd} : Masa desorción 24h; M_{48hd} : Masa desorción 48h; M_{24h} : Masa succión 24h; S : Superficie (cm²); t : Tiempo (seg); H : Altura (cm).

Desorción libre de agua

La desorción de agua mide la velocidad de evaporación en condiciones atmosféricas de laboratorio de muestras previamente saturadas. Indica cuanto tiempo permanece el agua en el seno

poroso del material. Como se ha indicado con anterioridad, únicamente se utilizaron muestras con tiempo de curado a 90 días.

Las muestras utilizadas fueron las mismas que las empleadas en el ensayo precedente, las cuales una vez saturadas en agua se dejaron secar en laboratorio con temperatura y humedad relativa controladas (25°C, 65%), pesándose a intervalos de tiempo de 1, 24 y 48 horas, respectivamente.

Succión de agua por capilaridad

La capacidad de absorción de agua por capilaridad representa la máxima cantidad de agua absorbida por unidad de superficie de mortero inicialmente seca, que está en contacto con una superficie libre de agua durante intervalos de tiempo exponenciales y fijados entre 1min y 24h (Rilem, 1980). Para su determinación, se usaron dos muestras desecadas, procedentes de la rotura a flexión de probetas normalizadas con dimensiones (160 mm x 40 mm x 40 mm). Asimismo, se determinó también la penetración capilar de agua midiendo la altura alcanzada por el agua absorbida por capilaridad en los mismos intervalos de tiempo.

A partir de los resultados del ensayo se calcularon los siguientes parámetros; absorción capilar (C), coeficiente de capilaridad (C_c) y coeficiente de penetración (A).

4.5.2.2 Ensayos mecánicos. Resistencia a compresión y a flexión

Dentro de las propiedades mecánicas se calcularon las resistencias a flexión y a compresión siguiendo la norma UNE-EN 13279-2. Fueron ensayadas por triplicado todas las mezclas elaboradas de los distintos tipos de mortero propuestos (YC-S; YC-A; Y-S) y para todos los tiempos de curado establecidos (1, 3, 7, 28 y 90 días).

Antes de realizar los ensayos de resistencia mecánica las probetas fueron desecadas a 40 ± 2 °C hasta masa constante y enfriadas hasta temperatura del laboratorio. La resistencia a flexión se determina a partir de la carga necesaria para romper una probeta prismática normalizada con dimensiones (160 mm x 40 mm x 40 mm) cuando ésta es apoyada sobre rodillos cuyos centros están separados 100 mm (3 muestras en total), mientras que la resistencia a compresión se halló a partir de los dos trozos rotos de las probetas procedentes del ensayo a flexión (6 muestras en total). Para el ensayo se utilizó una prensa IBERTEST-AUTOTEST 200/10 del IETcc.

La resistencia mecánica de los morteros va a depender de distintos factores como las características del ligante (naturaleza, composición y finura de molido), la dosificación ligante/árido empleada y de la relación agua/ligante, principalmente (Arredondo, 1961; Ontiveros, 2001) aunque también influyen el procedimiento de ensayo y las condiciones ambientales.

4.5.3 Ensayos de envejecimiento acelerado

Estos ensayos aportan información sobre el deterioro de los materiales al ser sometidos a factores medioambientales simulados en laboratorio. La durabilidad de cualquier material con el paso del tiempo va a depender de características como su composición y microestructura y de la funcionalidad que tenga asignada en el edificio (Álvarez-Galindo y Ontiveros, 2006). Las experiencias llevadas a cabo en los distintos morteros mediante este tipo de ensayos fueron acciones cíclicas en condiciones extremas y concentradas en el tiempo. Este tipo de ensayos son en cierto modo, cuantitativos aunque no son comparables a los procesos que se producen en tiempo real en la naturaleza.

Los ensayos efectuados fueron algunos de los comúnmente realizados en este tipo de materiales de acuerdo a la bibliografía (Furlan, 1989; Martínez-Ramírez, 1995; Cazalla, 2002); humedad-sequedad y hielo-deshielo. Se emplearon un total de cuatro probetas cúbicas de 3 cm de arista de todas las mezclas elaboradas de los morteros con ligante de yeso-cal y árido silíceo y de yeso alabastrino (YC-S e YC-A, respectivamente). Las condiciones de curado de las muestras fueron obviamente distintas y se han ceñido a las establecidas para la elaboración de probetas de mortero de dimensiones normalizadas (4mm x 4mm x 16mm), descritas en un apartado anterior. El tiempo de conservación del conjunto de las probetas ensayadas fue de 28 días.

Ciclos de humedad-secado

Este ensayo consiste en ciclos que alternan la inmersión en agua de las muestras y su posterior secado en una estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Se realizaron 15 ciclos de una duración de 24 horas cada uno, a un total de 72 probetas. Cada ciclo constó de las siguientes partes:

- Pesada del conjunto de muestras de partida antes de iniciar el ensayo (previo secado en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta masa constante).
- Inmersión en agua durante 16 horas a temperatura ambiente, de tal manera que no haya contacto entre ellas.
- Posteriormente se desecan en una estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 6 horas.
- Se dejan enfriar durante 2 horas.
- Las muestras se pesan después de cada ciclo para contabilizar la pérdida de material.
- Nuevamente se inicia un nuevo ciclo con la inmersión de las probetas.
- Una vez finalizado el ensayo se efectuó la pesada final del conjunto de muestras (previo secado en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, hasta masa constante).

Ciclos de hielo-deshielo

Se realizaron 30 ciclos de una duración de 24 horas cada uno, a un total de 72 muestras. El ensayo está basado en la norma UNE 67028-97, aunque con las modificaciones y adaptaciones pertinentes de acuerdo a las características de los materiales ensayados. Cada ciclo se divide en:

- Pesada del conjunto de muestras de partida antes de iniciar el ensayo (previo secado en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, hasta peso constante)
- Posteriormente se introducen en un recipiente, de tal manera que no haya contacto entre ellas, sumergidas en agua a $15 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 48 horas.
- Una vez transcurrido este tiempo, se sacan las probetas del recipiente y se dejan escurrir durante 1 min.
- A continuación se someten a ciclos de 24 horas que se inician tras la introducción de las muestras en un frigorífico a $-15 \pm 5^\circ\text{C}$ durante las 16 primeras horas, permaneciendo las 8 horas restantes en agua a $15 \pm 5^\circ\text{C}$ y pesándolas al final de cada ciclo.
- Nuevamente, se inicia un nuevo ciclo introduciendo las muestras en el congelador.
- Una vez finalizado el ensayo se realizó la pesada final del conjunto de muestras (previo secado en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, hasta masa constante).

La cadencia para ambos ensayos de envejecimiento fue de 5 días de ciclos, seguidos de dos días en agua a $15 \pm 5^\circ\text{C}$.

Para evaluar el deterioro de las muestras, fueron realizados controles periódicos consistentes en la determinación de su pérdida de peso y en la observación visual y recopilación fotográfica de los defectos encontrados al final cada ciclo de ensayo.

Estos defectos pueden ser de diversa índole; picado superficial (*P*), saltados de material (*S*), fisuras y grietas (*G*), redondeamiento de aristas (*A*), abombamiento de la superficie (*Ab*), pérdida de material (*PM*) o el desmoronamiento (*D*) de las probetas. Si durante el ensayo de hielo-deshielo el deterioro presentado por las probetas fue grave la muestra se calificó como heladiza.

4.6 Resultados y Discusión

En este apartado se presentan en primer lugar, los resultados del estudio de los materiales empleados en la elaboración de los morteros para, posteriormente, discutir la calidad técnica de los morteros fabricados a partir de los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas analíticas y ensayos normalizados.

4.6.1 Caracterización de las materias primas

Se exponen a continuación los resultados correspondientes a las materias primas empleadas en la elaboración de los distintos tipos de morteros de restauración; hemihidrato de yeso y cal aérea como ligantes y arena silícea y yeso alabastrino como áridos.

Es necesario indicar que no se llevó a cabo el estudio químico-mineralógico (FTIR, DRX y ATD-TG) en el árido compuesto por arena silícea, ya que su composición es conocida al ser un material normalizado. Presenta una mineralogía cuarcítica con una proporción de SiO₂, superior al 90% (norma UNE-EN 196-1).

Toma de muestras y preparación

Las materias primas utilizadas como ligante, en este caso hemihidrato de yeso y cal aérea, fueron recibidas en sacos de 20 y 25 kg respectivamente, perfectamente embalados y etiquetados de acuerdo a las normas UNE-EN 13279-1 y UNE-EN 459-1.

La toma de muestras de ambos componentes se efectuó teniendo en cuenta la necesidad de reducir al mínimo la absorción de humedad y de dióxido de carbono, por lo que las muestras de ensayo se guardaron en recipientes estanco hasta el momento de realizar el ensayo (UNE-EN 13279-1, 459-1).

La temperatura de la sala del ensayo, del equipo y de los materiales debe ser de 23 ± 2 °C y la humedad relativa del aire de $50 \pm 5\%$. Además, es necesario homogeneizar las muestras antes de realizar los ensayos (UNE-EN 13279-1).

4.6.1.1 Determinación de la distribución granulométrica

Ligantes

El análisis textural de los componentes que forman el ligante (hemihidrato de yeso y cal aérea), se llevó a cabo mediante Granulometría Láser (GL).

Los resultados revelan que el hemihidrato de yeso comercial (*muestras Y-1, Y-2*) presenta un tamaño medio de grano entre 30-50 µm (Figura 101), aunque debe tenerse en cuenta que casi el

20% de la muestra analizada está por debajo de 10 μm (Figura 101). Respecto al tamaño máximo de grano, cabe decir que una cantidad superior al 20% de la muestra supera el tamaño de $>100 \mu\text{m}$. No obstante, únicamente en torno al 5% es superior a 500 μm , dentro de esa fracción granulométrica.

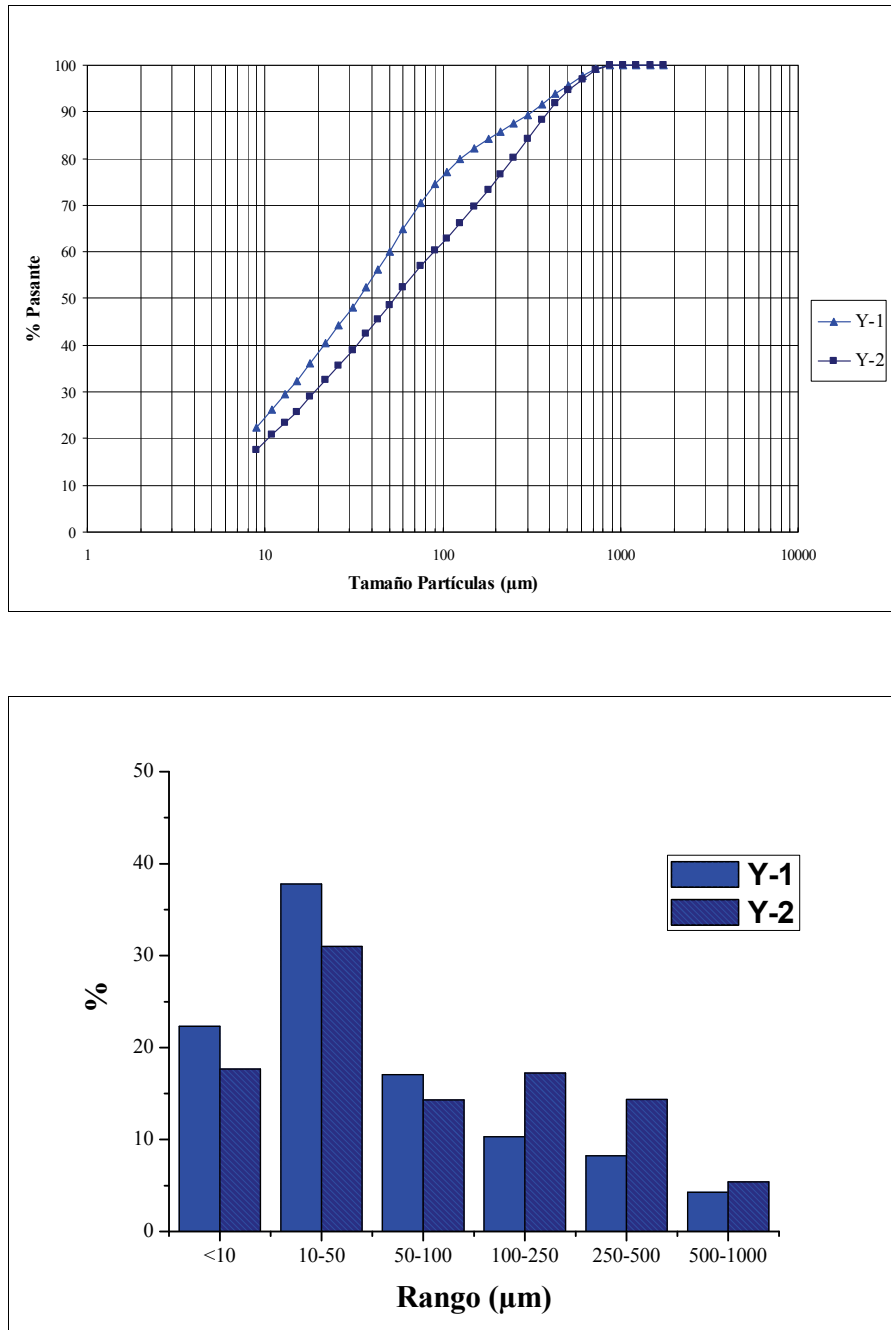


Figura 101. Curvas granulométricas (arriba) e histograma de distribución de tamaños (abajo) de las muestras de ligante yesíferas analizadas (Y-1-Y-2).

La distribución granulométrica de las muestras de cal aérea ensayadas (C-1, C-2) confirma que presentan un tamaño medio de grano muy inferior al del ligante yesífero. Como puede observarse en la Figura 102, el rango de tamaños más frecuente se sitúa entre 1 y 5 μm , aunque también presenta una buena frecuencia el rango entre 5-10 μm . Por su parte, los tamaños máximo ($>100 \mu\text{m}$) y mínimo ($<1 \mu\text{m}$) respectivamente, son siempre inferiores al 3% del total analizado.

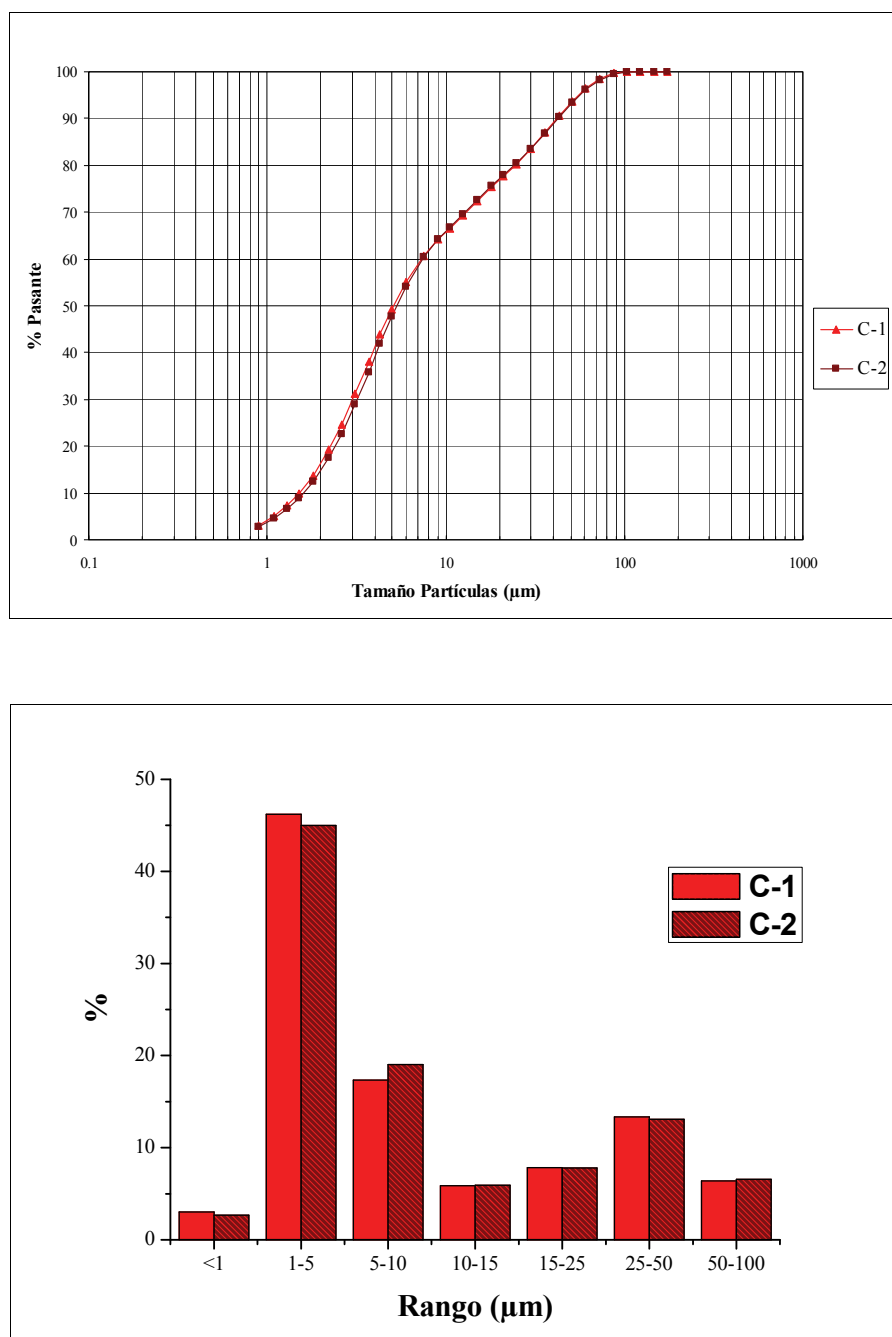


Figura 102. Curvas granulométricas (arriba) e histograma de distribución de tamaños (abajo) de las muestras de cal aérea analizadas (C-1-C-2).

Áridos

El estudio granulométrico de los componentes que forman el árido se llevó a cabo mediante análisis por tamizado.

Árido de arena cuarcítica

Se trata de una arena normalizada (UNE-EN 196-1), procedente del IETcc, suministrada en bolsas de 1350 ± 5 g (*Ar-*). Mineralógicamente, contiene cuarzo en proporciones superiores al 90%. Posee granulometría y porcentajes de cada fracción granulométrica controlados y presenta como se observa en la Figura 103, una gran distribución de tamaños de grano.

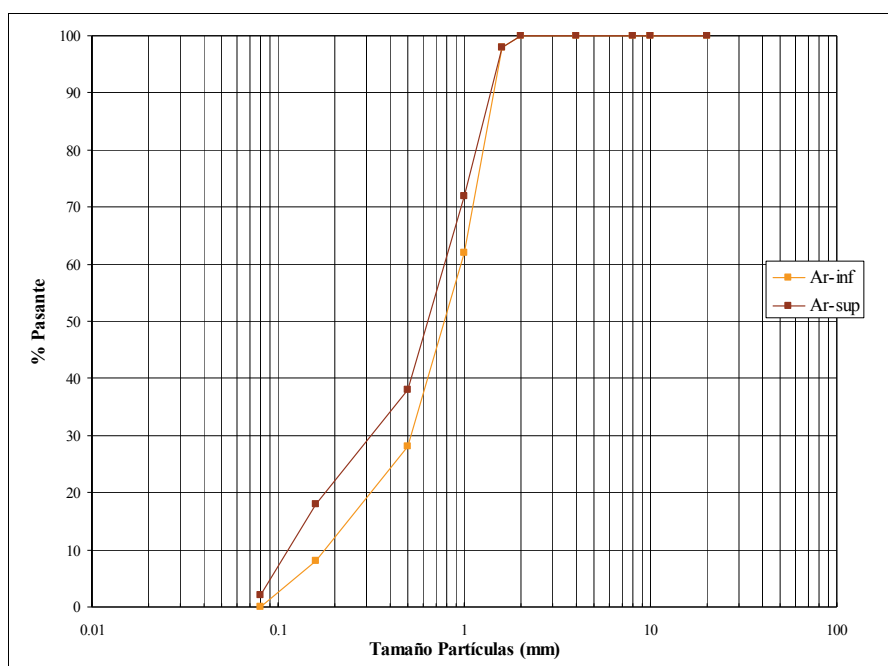


Figura 103. Curvas granulométricas de la arena cuarcítica empleada en el ensayo. *Ar-inf*; límite inferior. *Ar-sup*; límite superior.

Árido de yeso alabastrino

El otro tipo de árido empleado en los morteros ha sido yeso natural, con textura alabastrina (*Aa-*). El componente mineralógico principal es el yeso secundario generado a partir de anhidrita precursora. La edad geológica de estos materiales es Mioceno y proceden de la zona de Quinto de Ebro (Zaragoza). De forma posterior al proceso de machaqueo y tamizado para la eliminación de finos, el material fue perfectamente embalado en sacos de 25 kg. Fueron seleccionadas 2 muestras representativas de cada saco (*AA-2*, *AA-3*, *AA-4*), para realizar el análisis por tamizado correspondiente.

El rango de tamaños predominante corresponde a la fracción situada entre 2 y 4 mm aunque, como se observa en la Figura 104, entre el 40-60% del árido pasa por el tamiz de 2 mm. El tamaño máximo se sitúa por encima de los 4 mm, superando así el tamaño que presentaba el árido silíceo, que no pasaba de los 2 mm. En este caso, la fracción que pasa por el tamiz $<63 \mu\text{m}$, no supera el 2%.

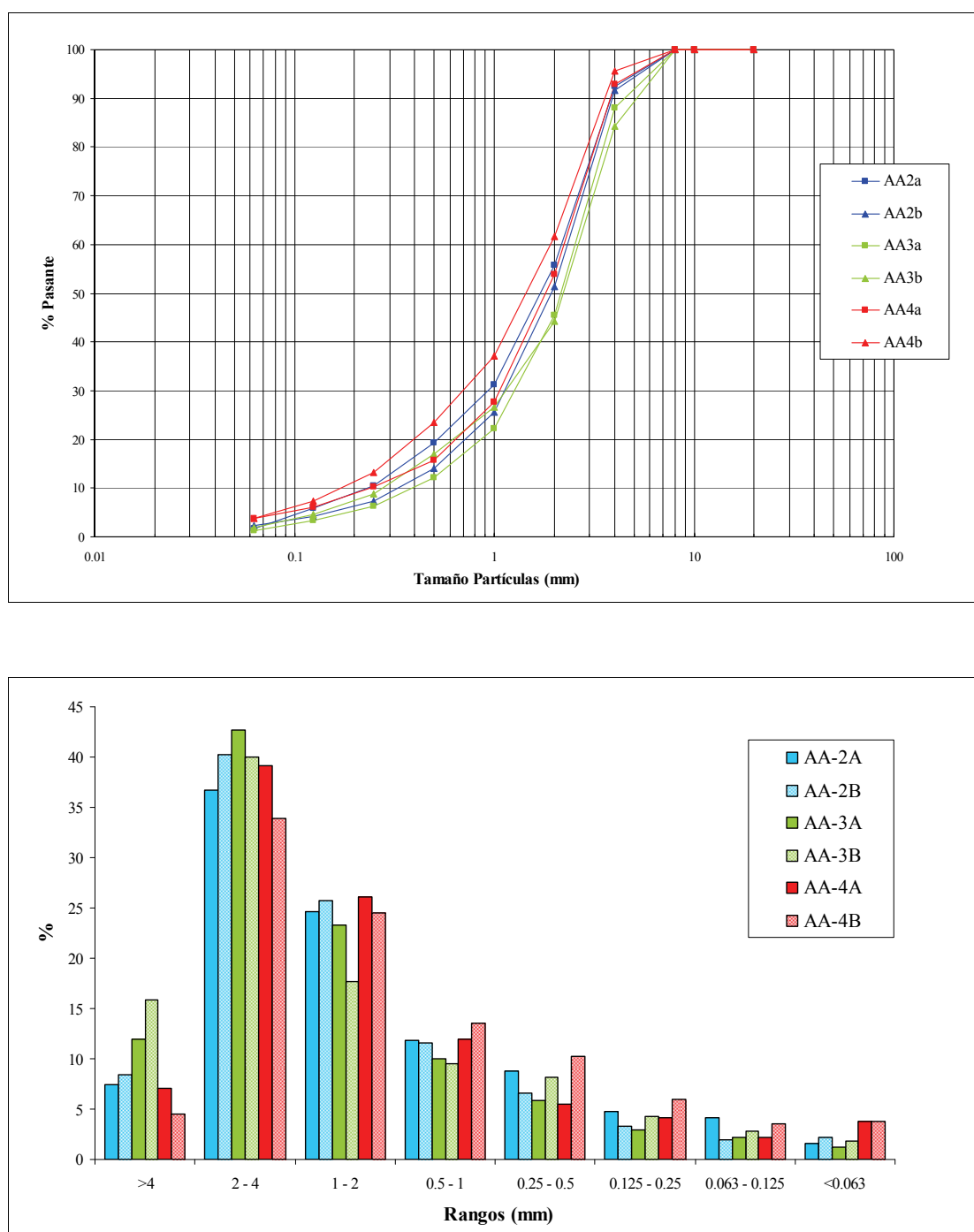


Figura 104. Curvas (arriba) e histograma (abajo) de distribución granulométrica de las muestras de árido alabastrino empleado en el ensayo. AA2a-2b, AA3a-3b, AA4a-4b; yeso alabastrino natural machacado.

4.6.1.2 Espectroscopía de Infrarrojos (FTIR)

En la Tabla 86, pueden observarse las fases identificadas mediante FTIR y las bandas de absorción características de cada fase mineral detectada. El espectro se ha dividido en 4 zonas (ν_1 - ν_4) a partir de intervalos con frecuencias de absorción definidos.

Componente	Bandas de absorción (cm^{-1})					
	ν_1 (4000-2000 cm^{-1})	ν_2 (2000-1200 cm^{-1})		ν_3 (1200-1000 cm^{-1})	ν_4 (1000-400 cm^{-1})	
<i>Yeso</i>	3547, 3435-05f 3245d	1685m, 1620f		1005h	669m	
<i>Bassanita</i>	3610, 3555m	1620m		1150f, 1115m, 1094f, 1008d	660m, 625h, 600m	
<i>Anhidrita</i>	--	--		1155-1120f	676f 611m	
<i>Portlandita</i>	3642f	1465-1430m		--	--	
<i>Calcita</i>	2510d	1430f	1795d	--	875m	713d
<i>Dolomita</i>	--		--	--		729d
<i>Filosilicatos</i>	--	--		~1005d	535-465d	
<i>Cuarzo</i>	--	--		--	798-778d 677f 464f	

Tabla 86. Fases mineralógicas y sus respectivas bandas de absorción características, identificadas en las materias primas mediante FTIR. *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *h* = hombro.

Ligantes

Los espectros de FTIR correspondientes a los distintos componentes del ligante pueden observarse en la Figura 105.

Hemihidrato de yeso

Como cabía esperar, en este componente se han identificado de forma cualitativa fases correspondientes a bassanita. En menor medida, han sido distinguidas a su vez bandas de absorción de otros componentes como yeso, carbonatos, anhidrita y cuarzo (Figura 105).

Las principales bandas de absorción para la zona ν_1 (4000-2000 cm^{-1}) representadas en el espectro de la muestra, fundamentalmente el par a 3610-3555 cm^{-1} , son consecuencia de la vibración de tensión de los grupos (OH)⁻, pertenecientes a bassanita (De la Cruz, *et al.*, 1983,

1986). La presencia del yeso en esta región es evidente ya que se ha identificado una banda de absorción a frecuencias relativas de 3435 cm^{-1} (Figura 105).

Analizando la región ν_2 ($2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), se ha detectado una banda aguda a 1620 cm^{-1} , característica tanto de bassanita como de yeso y que corresponde a vibraciones de deformación de grupos H-O-H. La observación de las bandas de absorción identificadas en el conjunto del espectro así como el tipo de muestra analizada, parecen indicar que pertenece a bassanita. Por otra parte, la banda de absorción observada en la Figura 105 a 1430 cm^{-1} , es debida a la vibración de los grupos CO_3^{2-} pertenecientes a las fases minerales carbonatadas (calcita y dolomita), presentes en este material.

En la zona de frecuencias definida como ν_3 ($1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) únicamente la bassanita presenta bandas de absorción, con la característica tripleta de fuerte absorción a 1150 , 1115 y 1094 cm^{-1} y la distinción de una débil banda a 1008 cm^{-1} (De la Cruz, *et al.*, 1983, 1986) (Figura 105).

En la región ν_4 ($1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) los carbonatos, presentan una absorción moderada en torno a 875 cm^{-1} y sendas bandas de débil absorción en a 729 y 713 cm^{-1} características de dolomita y calcita, respectivamente. Por su parte, la bassanita presenta en esta región absorciones moderadas a 660 , 625 y 600 cm^{-1} , respectivamente. La correspondencia mineralógica de esta última banda a 600 cm^{-1} no queda clara, ya que también puede presentarse en el espectro de la anhidrita. La presencia de este componente queda corroborada por FTIR, a partir de la identificación de una banda de absorción media a 611 cm^{-1} . Por último, el cuarzo se encuentra representado por el par de absorción a $797\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ así como por una banda de absorción media detectada en torno a 460 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos Si-O-Si (Figura 105).

Cal aérea

Respecto al ligante de cal, presenta bandas de absorción que corresponden fundamentalmente a portlandita (Ca(OH)_2). También se han identificado otros componentes como carbonatos (calcita-dolomita), sulfatos (yeso y anhidrita) y cuarzo (Figura 105).

La principal banda de absorción para la zona ν_1 representada en el espectro de estas muestras (3642 cm^{-1}), se debe a la vibración de tensión de los grupos $(\text{OH})^-$ de la portlandita. En esta región también han sido diferenciadas bandas moderadas correspondientes a yeso y calcita con frecuencias respectivas a 3430 cm^{-1} y en torno a 2500 cm^{-1} (Figura 105). Es destacable además la presencia de una débil bandas de absorción a 3730 cm^{-1} que podría ser asignada a brucita (Mg(OH)_2), aunque su presencia deberá ser verificada mediante otras técnicas (DRX, ATD-TG).

En las regiones de frecuencia ν_2 y ν_3 , se han diferenciado bandas de absorción correspondientes a portlandita y anhidrita a partir de pares de absorción media a $1465\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ y $1155\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$

respectivamente, así como una banda aguda en torno a 1620 cm^{-1} , que podría asignarse al yeso (Figura 105).

Por otro lado, en la región ν_4 se observa una absorción moderada a 875 cm^{-1} característica de la presencia de carbonatos; la calcita se identifica por una débil banda a 713 cm^{-1} , mientras que la presencia de dolomita en este material no queda clara mediante FTIR. Además, tanto cuarzo ($798\text{-}778\text{ cm}^{-1}$) como anhidrita (677 cm^{-1}) se encuentran representados en esta zona del espectro (Figura 105).

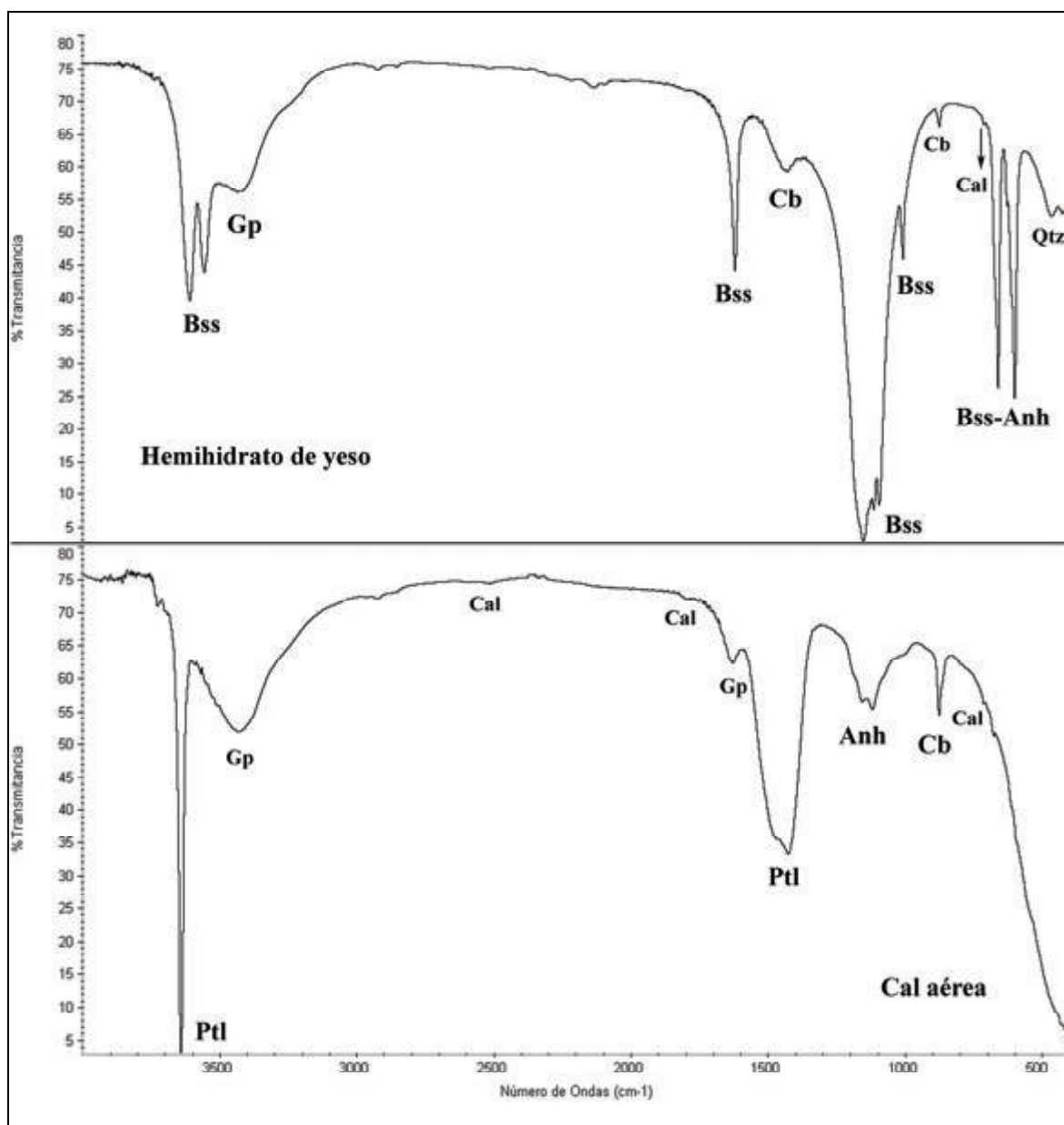


Figura 105. Espectros de infrarrojos de los distintos ligantes empleados en la elaboración de los morteros. Bss: Bassanita; Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Cal: Calcita; Anh (Anhidrita); Ptl: Portlandita; Qtz: Cuarzo.

Árido yesífero

Como se observa en la Figura 106, este tipo de árido presenta bandas correspondientes al yeso en todas las regiones de frecuencia de absorción definidas (3550-3405, 3245, 1685-1620, 1140-1115, 1005, 670-602 cm^{-1}). Se distinguen a su vez bandas muy débiles a 1430 y 875 cm^{-1} que corresponderían a carbonatos y no son descartables los filosilicatos (1005, 535, 465 cm^{-1}) ni el cuarzo (465 cm^{-1}), aunque su presencia tendrá que ser corroborada mediante otras técnicas analíticas.

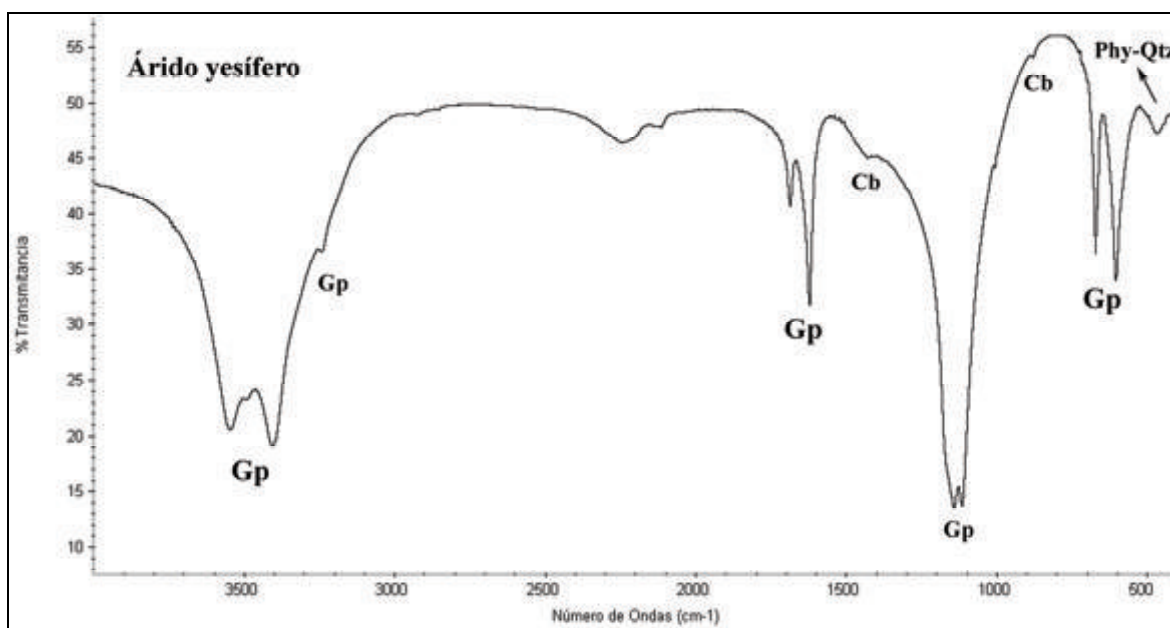


Figura 106. Espectro de infrarrojos del árido yesífero empleado en la elaboración de los morteros. Gp: Yeso; Cb: Carbonatos (calcita-dolomita); Qtz: Cuarzo; Phy: Filosilicatos.

4.6.1.3 Difracción de rayos-X (DRX)

En la Tabla 87, se recoge la estimación semicuantitativa de las fases cristalinas halladas mediante DRX para las distintas materias primas empleadas en la manufactura de los morteros.

Ligantes

En la Figura 107, pueden observarse los difractogramas correspondientes al hemihidrato de yeso y a la cal aérea. Cada componente utilizado como ligante se ha analizado por duplicado, no encontrándose grandes diferencias en las fases minerales detectadas.

Componentes	Muestra	Phy	Gp	Anh	Qtz	Cal	Bss	Dol	Ptl	Cl	Pc	SCh
Ligante (Hemihidrato yeso)	Y-1	I	I	+	I	+	+++	--	--	--	--	+
	Y-2	I	I	+	I	+	+++	I	--	--	--	+
Ligante (Cal aérea)	C-1	--	--	+	I	+	--	I	+++	I	I	--
	C-2	--	I	+	--	+	--	I	+++	I	I	--
Árido yesífero	AA-4	I	+++	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabla 87. Resultado del análisis semicuantitativo realizado a las distintas materias primas utilizadas en los morteros. Phy: Filosilicatos; Gp: Yeso; Anh: Anhidrita; Qtz: Cuarzo; Cal: Calcita; Bss: Bassanita; Dol: Dolomita; Ptl: Portlandita; Cl: Cal; Pc: Periclase; SCh: Sulfato cálcico hidratado. (-) Fase mineral no identificada. (I) Indicios. (+) Escasa. (++) Abundante. (+++) Mayoritario.

Hemihidrato de yeso

El sulfato de calcio hidratado representa la fase mayoritaria en las muestras (Figura 107). Han sido detectadas hasta 3 especies mineralógicas de este componente atendiendo al contenido en moléculas de agua presentes en su estructura cristalina; bassanita ($CaSO_4 \times 0,5H_2O$); SCh (sulfato cálcico hidratado; $CaSO_4 \times 0,67H_2O$) e indicios de yeso ($CaSO_4 \times 2H_2O$) (Tabla 87). De las tres, la especie mineralógica más abundante corresponde a la bassanita.

En ambas muestras analizadas (Y-1; Y-2), encontramos a su vez anhidrita y calcita como minerales secundarios con una escasa proporción relativa. Como fases minoritarias destacar la detección de cuarzo al igual que picos característicos de filosilicatos de tipo illita-moscovita. Además, se han identificado indicios de dolomita, al menos en la muestra Y-2, a partir de su pico de máxima intensidad a 2.85 Å y no se descarta la presencia de un pico de yeso como había sido diferenciado mediante FTIR, aunque posiblemente solapado con un pico de intensidad relativa del cuarzo (4.27 Å).

La presencia de cantidades importantes de anhidrita en las muestras unido a la detección de distintas fases de sulfato de calcio hidratado, denotarían una reacción de deshidratación en el proceso industrial de cocción en horno que no fue del todo homogénea. Por su parte, la existencia de picos de sulfato de calcio hidratado ($CaSO_4 \times 0,67H_2O$), puede deberse a una mínima hidratación de las muestras debida a la humedad natural. Además, las fases mineralógicas detectadas de forma escasa como calcita, dolomita, filosilicatos o el cuarzo son características del ambiente sedimentario en el que ha precipitado el propio yeso antes del proceso industrial de deshidratación, por lo que son comúnmente identificadas como minerales secundarios en los análisis de DRX.

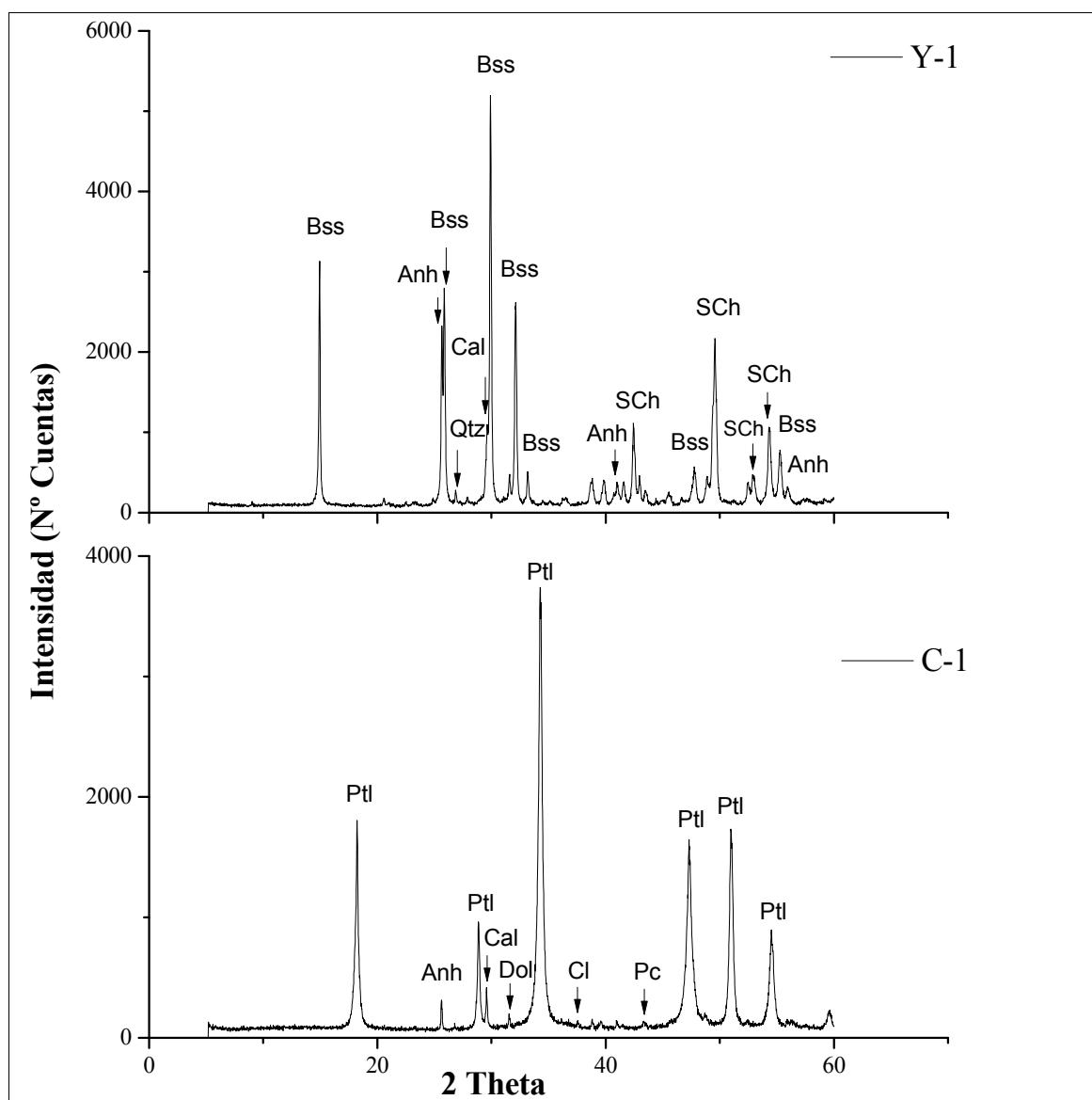


Figura 107. Difractogramas correspondientes a las materias primas empleadas como ligante. Y-1: Hemihidrato de yeso (arriba); C-1: Cal aérea (abajo). Bss: Bassanita; SCh: Sulfato cálcico hidratado ($\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$); Anh: Anhidrita; Cal: Calcita; Qtz: Cuarzo; Ptl: Portlandita; Dol: Dolomita; Cl: Cal libre (CaO); Pc: Periclasa.

Cal aérea

La cal presenta como fase mineralógica principal a la portlandita (Ca(OH)_2), destacando como minerales subordinados tanto calcita como anhidrita (Tabla 87; Figura 107).

Como indicios ha sido identificado cuarzo únicamente en la muestra C-1, mientras que en C-2 se ha detectado el pico a $7.6 \text{ \AA}$ correspondiente a la máxima intensidad del yeso. En ambas muestras han sido detectados a su vez picos menores de cal libre (CaO) a una intensidad de $2.40 \text{ \AA}$.

La existencia de dolomita en las muestras no está clara ya que su pico de máxima intensidad se solapa con otro pico de menor intensidad de anhidrita. De forma análoga, se ha identificado el pico a 2.1 Å, perteneciente a la máxima intensidad de periclase (MgO) y no se descarta la presencia de brucita (Mg(OH)₂).

La presencia de calcita en las muestras procede, en principio, de la reacción entre la portlandita y el CO₂ atmosférico y puede deberse a un mal almacenaje, incorrecta manipulación de la cal aérea, o incluso a una mala calcinación de las rocas calizas empleadas como materia prima. De forma semejante, tanto el CaO como el MgO, detectados son un producto residual del proceso industrial de calcinación de estas rocas.

Por otra parte, tanto cuarzo como los sulfatos de calcio (anhidrita y yeso) son fases mineralógicas que pueden ser afines en el ambiente sedimentario en el que precipitó el carbonato cálcico formando parte de las rocas calizas. Un origen similar es atribuible a dolomita, debido a que es improbable que haya precipitado a partir de la reacción entre el CO₂ atmosférico y fases precursoras de óxido de calcio y magnesio, ya que esta reacción necesita para llevarse a cabo unas condiciones termodinámicas muy estrictas de modo natural.

En el caso de los sulfatos de calcio es muy probable que la anhidrita proceda de yeso primario calcinado presente en las materias primas, el cual hubiera perdido las dos moléculas de agua durante el procesado industrial. Por otro lado, el yeso detectado en la muestra C-2 procedería a su vez de la hidratación de la anhidrita generada.

Tras la calcinación a altas temperaturas (>800°C), el material pasa por el proceso de “*apagado de la cal*”, durante el cual se hidrata la cal calcinada para generar portlandita (Ca(OH)₂). La anhidrita es un compuesto inestable que reacciona fácilmente con el agua para generar yeso, pero en este caso, al estar presente en cantidades escasas y haber sido calcinada a altas temperaturas la reacción posterior de hidratación es mucho más lenta, por lo que precipitan únicamente pequeñas cantidades de yeso.

Árido yesífero

Los resultados de DRX en este material, corroboran en gran medida los obtenidos por FTIR. El yeso es el componente mayoritario y casi único, a excepción de la identificación de filosilicatos como indicios en la muestra (Tabla 87). A diferencia con FTIR, no se han diferenciado cuarzo ni carbonatos mediante DRX.

4.6.1.4 Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)

En la Tabla 88, se resumen los resultados del análisis mediante ATD-TG, llevado a cabo en los dos tipos de ligante analizados. Los resultados del árido yesífero se recogen junto al ligante de hemihidrato de yeso ya que ambos presentan características térmicas semejantes.

En una y otra tabla se muestran el porcentaje de peso perdido respecto a un rango definido de temperatura, a partir de las curvas TG. Asimismo, se ha establecido el porcentaje correspondiente al agua estructural y se han cuantificado los componentes mayoritarios presentes en cada una de las muestras; bassanita, yeso, portlandita y calcita. De forma complementaria, pueden observarse los valores de temperatura en los cuales se producen distintas reacciones térmicas; transformación cristalográfica de anhidrita III en anhidrita II o la descomposición de los carbonatos con pérdida de CO_2 .

Tanto ligante como árido compuestos mayoritariamente por sulfatos de calcio (bassanita, yeso y anhidrita, como ha sido diferenciado a partir de DRX), presentan un comportamiento térmico similar entre ellos y semejante al de los morteros históricos caracterizados en el Capítulo III.

Por tanto, se observan hasta cuatro efectos endotérmicos en las curvas TG (Figura 108), entre los cuales destacan dos reacciones endotérmicas; la pérdida de peso situada en el rango de temperaturas entre 70-150°C correspondiente a la deshidratación de los sulfatos de calcio (bassanita y yeso) y la que tiene lugar entre 600 y 750°C debido a la descomposición térmica de la calcita.

En ambos tipos de componentes, las mayores proporciones de pérdida de peso corresponden a la primera de las reacciones diferenciadas, aunque deben matizarse varios aspectos relativos a cada una de las muestras analizadas:

- En las muestras de ligante (*Y-1*, *Y-2*), la pérdida de peso total producida en el rango de temperaturas entre 70 y 150°C, es debida a la deshidratación de la bassanita con pérdida de 0.5 moléculas de H_2O . Aunque a partir de FTIR y DRX habían sido identificadas otras fases de sulfato de calcio hidratadas, no ha sido posible diferenciarlas en el análisis de ATD-TG.
- Respecto al árido (*AA-4*), esta reacción corresponde de forma única a la deshidratación del yeso con pérdida de 2 moléculas de H_2O , ya que no habían sido diferenciadas bassanita o anhidrita mediante FTIR o DRX. Como ocurría en algunos morteros históricos, la deshidratación del yeso se produce en esta muestra en dos pasos, como puede observarse en la curva de ATD, representada en la Figura 108.
- La pérdida total de peso es por tanto muy diferente entre el ligante y árido (Tabla 88), en cuanto a que hace referencia a la deshidratación de dos componentes mineralógicos, bassanita y yeso, con distinta proporción de agua en su estructura.

Componentes	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)						% $H_2O_{adscuer}$	% Bss	% Gp	% Cal	$T_{AnhIII \rightarrow AnhII}$ (°C)	T_{CO_2} (°C)
		Pérdida Total (%)											
		20-70	70-150	150-600	600-750	750-1000	Pérdida Total (%)						
Ligante (Hemihidrato yeso)	K-1	0.74	4.62	0.46	1.73	0.12	7.67	0.46	74.4	--	3.9	254	701
	K-2	0.94	5.07	0.56	2.32	0.05	8.94	0.56	81.7	--	5.3	247	698
Árido yesífero	AA-4	0.15	20.02		0.71		20.88	0.71	--	95.7	--	248	--

Componentes	Muestras	Pérdida de peso (%) en cada rango de temperatura (°C)							% $H_2O_{estruct}$	% P0	% Cal	$T_{AnhIII \rightarrow AnhII}$ (°C)	T_{CO_2} (°C)
		Pérdida Total (%)											
		20-100	100-350	350-475	475-600	600-700	700-1000	Pérdida Total (%)					
Ligante (Cal aérea)	C-1	0.66	0.69	20.0	0.9	3.19	0.31	25.75	1.59	82.2	7.3	248	677
	C-2	0.7	0.91	18.8	0.97	5.46	0.38	27.22	1.88	77.3	12.4	247	694

Tabla 88. Transformaciones térmicas en las curvas de ATD/TG del ligante de hemihidrato de yeso y del árido yesífero (izqda) y del ligante de cal aérea (dcha). Cuantificación de agua estructural ($H_2O_{estruct}$), bassanita (Bss), yeso (Gp), portlandita (Pt) y calcita (Cal) en las muestras. Temperaturas correspondientes a la transformación de Anhidrita (Anh) y la descomposición del CO_2 de los carbonatos.

Por otra parte, la pequeña pérdida de peso ($\sim 0.5\%$) entre $150-600^{\circ}\text{C}$, se produce a causa de la pérdida de agua estructural por deshidroxilación de arcillas presentes en las muestras en proporciones muy minoritarias (Moropoulou *et al.*, 1995). Estas arcillas están formadas fundamentalmente por filosilicatos de tipo illita-moscovita como había sido observado a partir de DRX y FTIR. El último efecto endotérmico visible solo en las muestras de ligante, se produce entre 600 y 750°C y corresponde al comienzo de la descomposición térmica de la calcita. Esta fase mineralógica se encuentra en proporciones en torno al 5% .

Como conclusión, respecto a la cuantificación de cada componente estimada mediante los análisis térmicos, podemos indicar que las muestras de ligante yesífero (*Y-1*, *Y-2*) presentan una composición homogénea y mayoritaria de bassanita ($>75\%$) con bajas cantidades de calcita. Por su parte, el árido (*AA-4*) está formado exclusivamente por yeso ($>95\%$).

En cuanto a las muestras de cal aérea analizadas (*C-1*, *C-2*), se distinguen a su vez dos efectos endotérmicos principales; el primero y más importante corresponde a la deshidratación de la portlandita entre 350 y 475°C . La segunda reacción endotérmica tiene lugar entre los $600-700^{\circ}\text{C}$ y corresponde a la pérdida de CO_2 por el inicio de la descomposición térmica de calcita (Figura 108). Estos resultados son concordantes en gran medida, con los obtenidos tanto por DRX como por FTIR.

Además, se han estimado dos rangos de temperatura ($100-350$ y $475-600^{\circ}\text{C}$, respectivamente) para la estimación de la pérdida de agua estructural en las muestras. Aunque no ha sido observado en las curvas el efecto endotérmico correspondiente a la deshidratación del yeso, la pérdida de peso producida entre $100-350^{\circ}\text{C}$ podría relacionarse en parte a la presencia de este componente, como había sido observado con otras técnicas mineralógicas.

La pérdida total de peso estimada es alta y similar en ambas muestras variando entre 25 y el 27% , indicando la homogeneidad en la composición de este ligante, que presenta proporciones de portlandita en torno al 80% . La cuantificación de calcita mediante ATD-TG es en términos relativos baja ($7-12\%$), siendo superior en *C-2*, lo cual puede haber sido causado por carbonatación parcial por exposición al CO_2 ambiental.

Por último, indicar que tanto cuarzo como dolomita, que habían sido estimados como fases subordinadas mediante DRX en los dos tipos de ligante, no han sido identificados en el análisis térmico. Respecto al cuarzo, no ha sido observada en las curvas térmicas la característica transformación de cuarzo alfa en cuarzo beta, a 573°C . Por su parte, resulta muy complicado identificar la dolomita en las muestras debido a su mínima proporción y a que sus curvas térmicas se solapan con las de calcita (Cazalla, 2002).

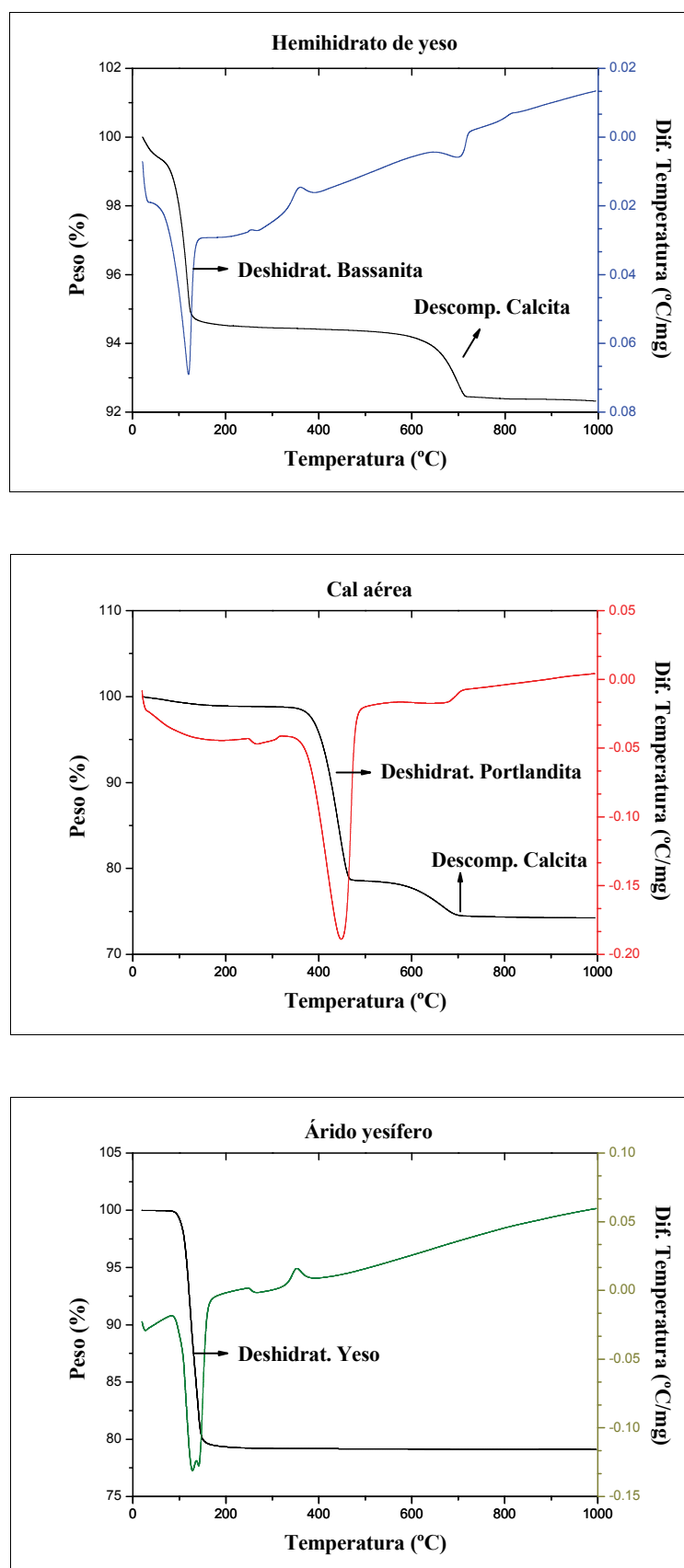


Figura 108. Curvas de ATD-TG con los efectos térmicos característicos relativos a las materias primas estudiadas. Hemihidrato de yeso (arriba), Cal aérea (centro) y Árido yesífero (abajo).

De los resultados del análisis granulométrico y de la caracterización químico-mineralógica de las materiales primas empleadas en los morteros de restauración, podemos extraer una serie de conclusiones generales:

- Ambos ligantes son, en líneas generales de buena calidad composicional. El contenido en calcita que no supera el 12%, no debe suponer a priori, ningún problema en los materiales. En este caso, tampoco es esperable que la hidratación de la anhidrita presente en la cal aérea provoque ningún inconveniente ya que el otro ligante empleado es un sulfato de calcio hemihidratado. Además, la mínima cuantía en estos materiales de componentes como los minerales arcillosos o los óxidos de calcio y magnesio identificados en el ligante de cal, no parece que puedan causar desperfectos en los materiales. Estos componentes pueden provocar fisuraciones o abombamientos cuando se encuentran en proporciones significativas en los morteros (Cazalla, 2002).
- Los resultados del análisis granulométrico confirman que existe una clara variación del tamaño de grano entre ambos ligantes, superior en el hemihidrato de yeso que en la cal aérea.
- Tanto el árido yesífero (>90% de yeso) como el de arena silíceo (>90% cuarzo), presentan una alta homogeneidad composicional, por lo que en principio parecen aptos para la elaboración de morteros. Además, presentan una buena distribución de tamaño de grano, mejor en el árido cuarcítico, que a priori favorecerá el empaquetamiento. La textura observada mediante MO, beneficiará también a éste último ya que presenta morfologías más angulosas que el árido yesífero, que favorecerán la adherencia entre el ligante y el árido.

4.6.2 Dosificación, consistencia, tiempo de inicio de fraguado y proceso de endurecimiento de los morteros elaborados

4.6.2.1 Dosificación y consistencia de los morteros

La dosificación de los distintos materiales integrantes del mortero (ligante/árido), debe permitir que la mezcla sea trabajable cuando está fresca y con propiedades físico-mecánicas aceptables (resistencia, adherencia, porosidad y durabilidad) cuando el mortero ha endurecido. La dosificación va a depender fundamentalmente de la finalidad del mortero, de su composición y de la resistencia mínima deseada.

Por otra parte, y según la norma UNE-EN 13279-2, la relación de agua/ligante en los morteros viene condicionada por una consistencia dada, que permite una adecuada trabajabilidad (determinada por el método de la mesa de sacudidas, descrito anteriormente). Dicha relación que depende de la composición del ligante, limitará el valor de la resistencia mecánica posterior ya que se asume como recomendable una relación agua/ligante lo más baja posible para alcanzar una resistencia óptima (Álvarez-Galindo y Ontiveros, 2006).

Tanto los morteros de yeso-cal y arena silícea (YC-S), como los morteros de yeso-cal y árido de yeso alabastrino (YC-A) fabricados, se han ceñido estrictamente a la normativa vigente desechando las relaciones agua/ligante que no cumplieran el valor de consistencia exigida de 165 ± 5 mm, independientemente de que no satisficieran una proporción agua/ligante baja.

Igualmente, los morteros de yeso y arena silícea (Y-S) con retardador de fraguado cumplen esta normativa. En cambio, en los morteros de este grupo elaborados sin aditivo, no ha sido posible realizar el ensayo de la mesa de sacudidas. Para la elaboración de mezclas trabajables en este tipo de morteros, la cantidad de agua tuvo que ser prefijada de antemano. Por tanto, la proporción de agua es el resultado de multiplicar la cantidad de agua añadida en cada una de las mezclas de yeso/árido con retardador, por un factor de 1.5.

En las Tablas 89-90, pueden observarse las dosificaciones ligante/árido, cantidad de agua, relación agua/ligante y consistencia, de todos los tipos de mortero fabricados. La dosificación establecida parece ser correcta, en cuanto a que se han conseguido mezclas homogéneas utilizando unas proporciones aglomerante/árido que no presentan un exceso ni defecto en aglomerante. Las dosificaciones erróneas, provocarían defectos como fisuras en estado endurecido por retracción o incluso disgregabilidad en estado fresco, que no han sido observadas en los morteros elaborados.

Morteros YC-S y Morteros YC-A

En los materiales formados por una mezcla de yeso/cal como ligante independientemente de la naturaleza del árido seleccionado, la cantidad de agua necesaria para obtener una consistencia adecuada y una óptima trabajabilidad, está directamente relacionada con la proporción de árido y la razón yeso/cal en los morteros (Tabla 89).

Una mayor proporción de árido y una menor razón yeso/cal se relacionan con la necesidad de mayor cantidad de agua necesaria para elaborar el mortero. Por tanto, es obvio que el aumento en la proporción relativa de cal aérea, conlleva un aumento de agua en los materiales (estas mezclas podrían presentar una menor resistencia mecánica, acorde a lo argumentado en el apartado anterior).

Si comparamos ambos tipos de morteros, puede observarse que el grupo YC-S presenta una relación agua/ligante siempre menor que los YC-A. La necesidad de una mayor cantidad de agua en este último, debe estar directamente relacionada con las características del árido (composición, distribución de tamaño de grano, morfología, absorción de agua del árido e interrelación árido/ligante).

Por otra parte, no se observa una influencia clara de la adición de retardador de fraguado en la proporción de agua añadida en los morteros. Como puede observarse en la Tabla 89, las mezclas

del grupo YC-S con una dosificación de ligante/árido de 1:1:3, con y sin aditivo retardador, presentan valores similares en el contenido en agua y en la razón agua/ligante.

Tipo de mortero	Dosificación yeso/cal/árido (peso)	Agua (peso g)	Relación agua/ligante	Consistencia mm
YC-S	<i>1:1:3-ATt</i>	362	0.80	160
	<i>1:1:3</i>	365	0.81	166
	<i>1:1:2</i>	475	0.73	162.7
	<i>1:1:1</i>	875	0.65	162
	<i>1:0.4:3</i>	350	0.78	165.9
	<i>1:0.4:2</i>	470	0.72	170.3
	<i>1:0.4:1</i>	805	0.6	160.2
	<i>1:0.2:3</i>	337	0.75	168.1
	<i>1:0.2:2</i>	430	0.66	160.5
	<i>1:0.2:1</i>	760	0.56	163.8

Tipo de mortero	Dosificación yeso/cal/árido (peso)	Agua (peso g)	Relación agua/ligante	Consistencia mm
YC-A	<i>1:1:3</i>	410	1.03	161.8
	<i>1:1:2</i>	520	0.87	164.3
	<i>1:1:1</i>	567	0.71	160.1
	<i>1:0.4:3</i>	405	1.01	160.0
	<i>1:0.4:2</i>	480	0.80	164.7
	<i>1:0.4:1</i>	520	0.65	160.0
	<i>1:0.2:3</i>	370	0.93	165.1
	<i>1:0.2:2</i>	460	0.77	162.5
	<i>1:0.2:1</i>	506.7	0.63	167.5

Tabla 89. Cantidad de agua, relación de agua/ligante y consistencia en las distintas mezclas de mortero elaboradas. Grupos de morteros YC-S (arriba) e (YC-A) (abajo). *1:1:3-ATt*: mezcla sin retardador de fraguado.

Morteros Y-S

En este tipo de morteros, de nuevo proporciones más altas de árido condicionan una mayor relación de agua/ligante en las mezclas (Tabla 90). No podemos comparar la relación de agua/ligante entre mezclas con y sin retardador de fraguado en esta tipología ni respecto a los otros tipos de mortero ya que, como se ha explicado, en las mezclas sin aditivo la cantidad de agua se encuentra fijada de antemano para conseguir una buena trabajabilidad de la mezcla.

De otro modo, las mezclas elaboradas con retardador de fraguado presentan razones de agua/ligante muy similares a los morteros YC-S (Tabla 89) elaborados con la menor proporción de cal (1:0.2), que era en principio lo esperable.

Tipo de mortero	Relación yeso/árido <i>(peso)</i>	Agua <i>(peso g)</i>	Relación agua/ligante <i>(peso g)</i>	Consistencia <i>mm</i>	Aditivos / ácido tartárico / (% peso)
Y-S	<i>1:3</i>	340	0.76	171.9	0.10%
	<i>1:2</i>	435	0.64	165	
	<i>1:1</i>	725	0.54	160.0	
	<i>1:3</i>	510	1.13	--	--
	<i>1:2</i>	652.5	0.97	--	
	<i>1:1</i>	1087.5	0.81	--	

Tabla 90. Cantidad de agua, relación de agua/ligante y consistencia en las distintas mezclas de mortero elaboradas. Grupo de morteros Y-S.

4.6.2.2 Tiempo de inicio de fraguado de los morteros

La medida del tiempo de principio de fraguado para los tres tipos de mortero analizados es convencional y se consigue empleando el cono de Vicat, a partir un ensayo normalizado descrito en la norma UNE-EN 13279-2.

Experimentalmente, este ensayo depende de numerosos factores entre los que destacan: las condiciones ambientales del laboratorio, el contenido en agua de las mezclas, la duración del amasado, la adición de sustancias acelerantes o retardantes, la composición del ligante y su finura de molido.

El tiempo de fraguado disminuye con una elevada finura del ligante, con el aumento de temperatura ambiental, con un menor contenido en agua de amasado y el consecuente descenso de la relación agua/ligante y con una prolongación del proceso de amasado. Disminuye además con la

presencia de sustancias acelerantes. Por otro lado, aumenta con la adición de retardadores o con una mayor proporción de cal aérea en las mezclas (Arredondo, 1961; Wirsching, 1985). De entre estos factores, el agua de amasado es un parámetro fundamental en el tiempo de inicio de fraguado ya que condiciona los procesos de cristalización, solidificación y endurecimiento de los componentes del ligante, fundamental en este caso para el hemihidrato de yeso que fragua antes.

Los resultados relativos al ensayo de tiempo de inicio de fraguado se muestran en la Tabla 91. Como era de esperar, el inicio de fraguado para las distintas mezclas de ligante utilizadas con el aditivo retardador de fraguado es de hasta 15 veces superior a sus homólogas sin aditivar, como puede observarse para la relación 1:0.2 (yeso/cal).

Tipo de mortero	Relación yeso / cal (peso)	Agua (peso g)	Relación agua/ligante (peso g)	Consistencia mm	Tiempo Fraguado min	
<i>YC con aditivo</i>	1:1	320	0.64	163.7	35	40
	1:0.4	270	0.54	160.7	38	59
	1:0.2	250	0.5	159.6	53	85
<i>YC sin aditivo</i>	1:1	312.5	0.62	170	10	10
	1:0.4	285	0.57	160	8	7
	1:0.2	250	0.5	160.9	7	6

Tabla 91. Tiempo de inicio de fraguado para las distintas mezclas de ligante ensayadas. YC: Yeso-Cal.

Los resultados para las mezclas sin retardador de fraguado son bastante homogéneos entre pares de ensayos (Tabla 91), presentando las mezclas con mayor proporción de cal aérea los valores más altos de tiempo de inicio del fraguado. Aunque la variación es mínima, es posible que la cal influya en el fraguado del hemihidrato de yeso actuando como un retardador “natural”. Por el contrario, la dispersión de los resultados para las mezclas de ligante aditivadas es mayor y resulta complicado establecer relaciones entre la composición del ligante y el tiempo de inicio de fraguado.

De acuerdo nuevamente a las especificaciones descritas en la norma UNE-EN 13279-2, los yesos de aplicación manual para la construcción dentro de los cuales se incluye a los morteros de yeso y cal, deben presentar valores de tiempo de tiempo de principio de fraguado superiores a 20 min, que en nuestro caso solo cumplirían las mezclas de ligante con retardador del fraguado, como se observa en la Tabla 91. Por tanto las mezclas sin aditivar no serían aptas para su empleo en obra.

4.6.2.3 Proceso de endurecimiento de los morteros

El endurecimiento de estos materiales puede definirse como un proceso de tipo físico-químico mediante el cual una pasta acuosa con un ligante adquiere trabazón y consistencia. El proceso de endurecimiento de los morteros de yeso-cal comienza al poco tiempo de la elaboración del material pudiendo prolongarse varios meses. Así, debemos diferenciar en el proceso de endurecimiento del mortero entre el fraguado del yeso y la carbonatación de la cal.

El proceso de fraguado del yeso tiene lugar en tres etapas: hidratación, cristalización y endurecimiento. La hidratación del 95% del yeso tiene lugar en pocos minutos y finaliza en menos de 2 horas. En su fraguado influyen una serie de factores, como son la cantidad de agua de amasado, la temperatura, el tiempo transcurrido desde su deshidratación, el tamaño de las partículas (Ontiveros, 2001, Sanz 2009) y sobre todo la adición del retardador de fraguado.

Por su parte, el endurecimiento de la cal aérea en el mortero incluye fundamentalmente la transformación de la portlandita en calcita, proceso que se conoce como carbonatación. En este trabajo, este proceso se ha visto favorecido por el curado de las probetas en cámara de carbonatación forzada. Durante este proceso, el CO_2 reacciona con la portlandita o hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para formar carbonato cálcico (CaCO_3), según la siguiente reacción:

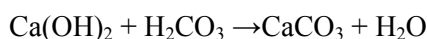


Esta reacción tiene lugar a su vez en dos fases:

a) Disolución del CO_2 con agua para formar H_2CO_3 :



b) Reacción de la portlandita con el ácido carbónico:



El CO_2 disuelto en el agua es transportado a través del sistema poroso. Al ponerse en contacto con la portlandita, se forma bicarbonato cálcico (soluble), que precipita a calcita cuando alcanza la máxima saturación, con el consiguiente cambio del pH. Al principio se forman partículas pequeñas que se disuelven y actúan como núcleos generadores de cristales más grandes. La calcita puede precipitar en los poros en forma de agregados microcristalinos (se forman rápidamente en condiciones variables de pH), cristales grandes (formados lentamente en forma de “dientes de perro” a pH uniforme) y cristales aciculares “whisker” (originados rápidamente en ambientes de sobresaturación). Este fenómeno fisicoquímico comienza en la superficie de contacto con el aire y progresa lentamente hacia el interior del material, reduciendo la porosidad a largo plazo (Van Balen, 2005; Álvarez-Galindo y Ontiveros, 2006).

Existen numerosos factores que pueden incidir en este proceso pudiendo destacar la temperatura y humedad relativa, la concentración de CO₂, la porosidad interconectada, el tiempo, la composición de la cal y su finura, o el tipo de árido utilizado (Martínez-Ramírez, 1995; Cazalla *et al.*, 2000).

4.6.3 Caracterización de los morteros mediante distintas técnicas analíticas

Se exponen a continuación los resultados correspondientes a la caracterización de los morteros de restauración, mediante distintas técnicas analíticas. El estudio petrográfico y textural se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica (MO), mientras que el análisis químico-mineralógico se ha realizado de forma conjunta a través de espectroscopía de infrarrojos (FTIR), difracción de rayos-X (DRX) y análisis térmicos (ATD-TG), completándose la caracterización a partir del estudio microestructural con microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX).

4.6.3.1 Morteros YC-S

Microscopio Óptico

Bajo el MO, la matriz de estos morteros presenta una buena homogeneización, lo cual denota un correcto mezclado de los componentes del ligante (yeso-cal aérea).

El árido se compone de forma mayoritaria de clastos de cuarzo monocristalino y fragmentos de rocas cuarcíticas, aunque también han sido identificados como accesorios fragmentos de rocas areníticas, lutíticas, metamórficas y feldespatos. La textura y estructura observadas en el estudio petrográfico, muestran un agregado con morfología y aristas subangulosas, aunque excepcionalmente algunas morfologías correspondientes a fragmentos de rocas areníticas y lutíticas son redondeadas. El conjunto del árido presenta además una gran variedad de tamaños de grano. Esta buena distribución de tamaños y su morfología preferentemente angulosa, influyen directamente en la relación con la matriz, favoreciendo en estos morteros una buena adherencia entre la pasta y los agregados (Figura 109).

La porosidad es relativamente baja. En la Figura 109, se observa el aspecto que presentan los poros bajo MO. Su morfología es subredondeada y corresponden a burbujas de escape de aire producidas durante el amasado y enmoldado del mortero (Elsen, 2006). Es destacable que no han sido diferenciadas grietas ni fisuras causadas por la retracción de la pasta.

Si comparamos las distintas mezclas de mortero elaboradas, a partir del estudio microscópico se han observado las siguientes diferencias:

- En los morteros con la misma dosificación de cal aérea, las mezclas con la menor proporción de árido (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1) presentan una peor distribución de tamaños de este componente y por

lo tanto, un menor grado de empaquetamiento. Además, la matriz muestra una mayor dispersión ya que se observan zonas de acumulación diferencial de cal aérea y una porosidad ligeramente superior en estas muestras.

- A igualdad de árido, los morteros con la menor dosificación de cal pueden presentar precipitación de yeso tapizando la porosidad.

Respecto a las variaciones de las mezclas de mortero conforme aumenta el tiempo de curado se ha observado lo siguiente:

- En las muestras analizadas a las 24 horas de su fabricación, la matriz es prácticamente opaca y no presenta birrefringencia. La calcita es inexistente en la mayor parte de los morteros. Sólo ha sido posible su identificación en algunas mezclas con baja proporción de árido (1:1:1).

- A 28 y 90 días de tiempo de curado de las probetas, la matriz presenta una ligera birrefringencia. La calcita se observa de forma clara en la mayor parte de los morteros (Figura 109). Destaca su abundancia de nuevo en las mezclas con la menor proporción de árido (1:1:1). Se encuentra dispersa en la matriz en forma de nodulizaciones que presentan un tamaño ligeramente superior ($<250\ \mu\text{m}$) en los morteros curados a 90 días.

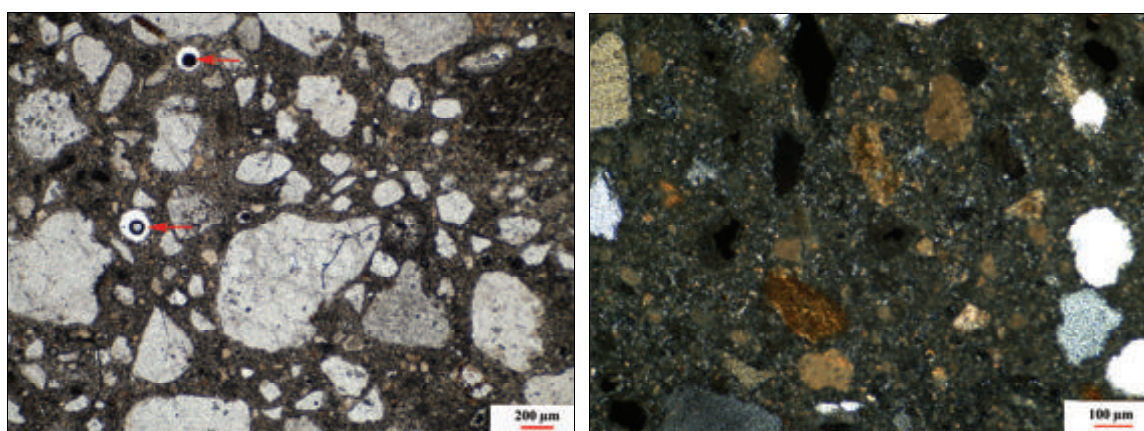


Figura 109. Fotografías al MO correspondientes al grupo YC-S. *Izqda:* Se observa la buena distribución de los distintos tipos de árido facilitando la adherencia con la matriz así como la porosidad con morfología subredondeada. *Dcha:* Muestra examinada a 90 días de curado en la que se observa carbonato disperso en la matriz.

Estudio mineralógico (FTIR, DRX)

En los morteros de este grupo, todas las mezclas elaboradas independientemente de las proporciones ligante/árido presentan una asociación mineralógica característica mediante FTIR formada por yeso, portlandita, cuarzo, y carbonatos. La asociación mineralógica identificada en la

mezcla para el mortero sin adición de tartárico es también la misma (Figura 110). Tampoco existen variaciones significativas en las bandas de absorción detectadas para estos componentes mineralógicos si comparamos los distintos tiempos de curado (Figura 111).

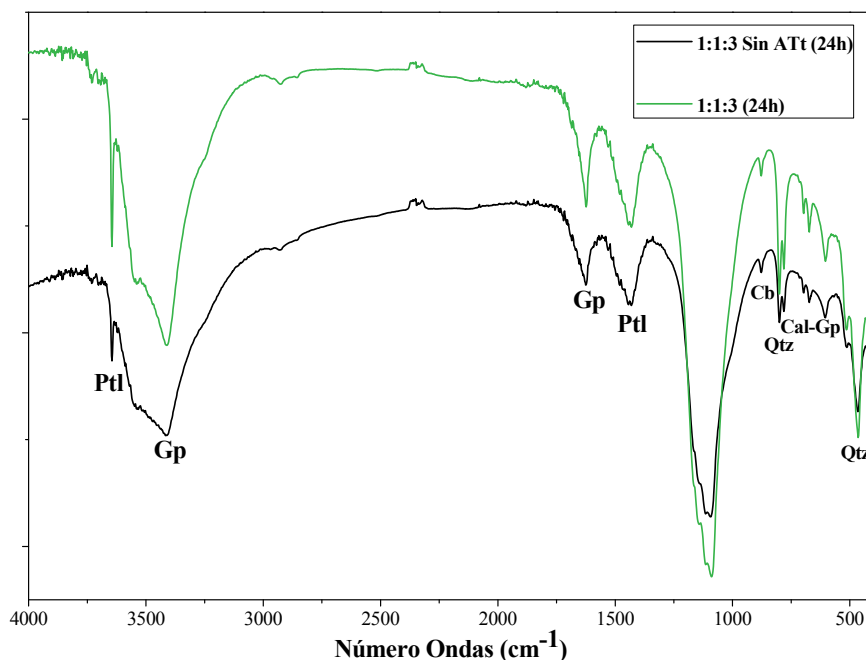


Figura 110. Espectros de infrarrojos de la muestra 1:1:3 perteneciente al grupo YC-S, con y sin adición de ácido tartárico (ATt) a las 24 horas de su elaboración. Gp: Yeso; Ptl: Portlandita; Qtz: Cuarzo; Cb: Carbonatos; Cal: Calcita.

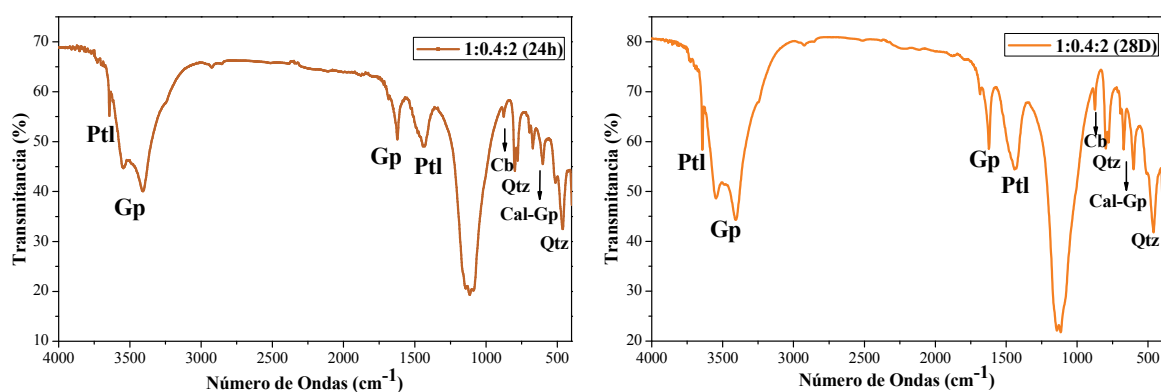


Figura 111. Espectros de infrarrojos de la muestra 1:0.4:2 perteneciente al grupo YC-S, a 1 (izqda) y 28 días (dcha) de su elaboración. Gp: Yeso; Ptl: Portlandita; Qtz: Cuarzo; Cb: Carbonatos; Cal: Calcita.

Las mayores diferencias observadas mediante esta técnica hacen referencia a la detección de bassanita (1090 cm^{-1}) y de anhidrita (1160 cm^{-1}), en la región de frecuencias ν_3 ($1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). La presencia o ausencia de estas fases mineralógicas está relacionada fundamentalmente con la dosificación de las mezclas y con el tiempo de curado.

Así, la detección de ambas fases está controlada directamente por la proporción de árido cuarcítico y en menor medida por la mayor o menor dosificación de cal aérea como ligante. A las 24 horas, la bassanita se identifica en la mayor parte de las muestras, a excepción de las mezclas con la menor proporción de árido y baja dosificación de cal ($1:0.4:1$, $1:0.2:1$) (Figura 112). Por su parte, la anhidrita tampoco se ha detectado en algunas muestras con mayor dosificación de cal ($1:1:2$, $1:1:1$).

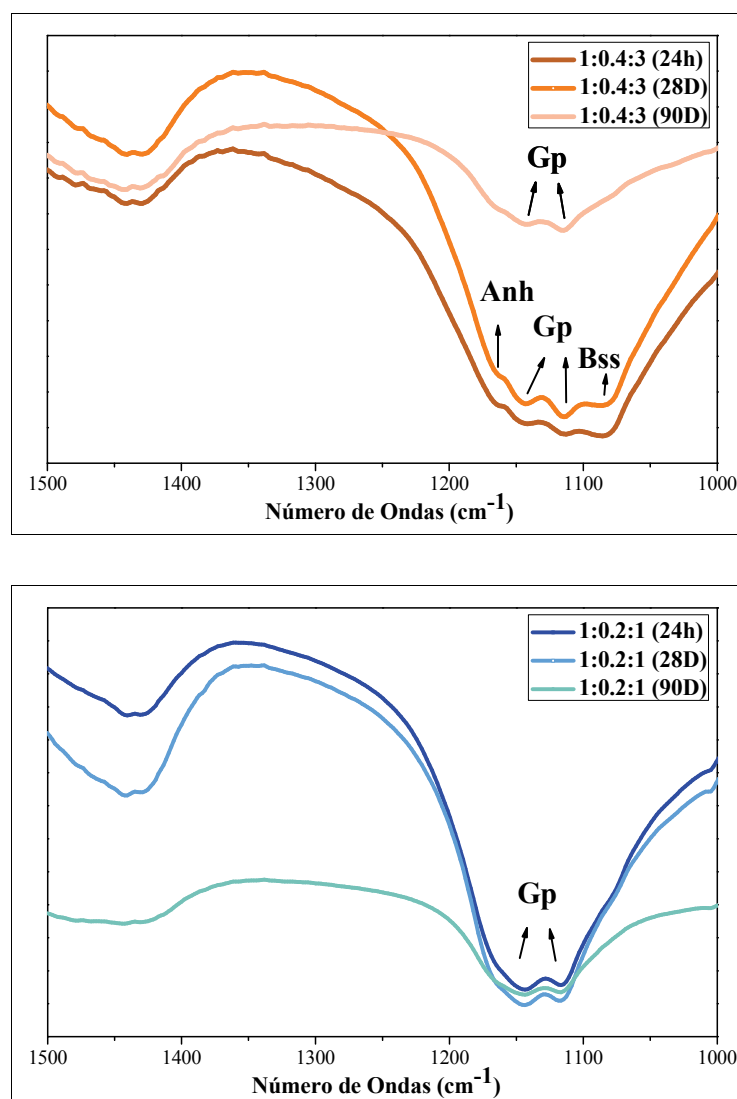


Figura 112. Espectros de infrarrojos de las muestras 1:0.4:3 (arriba) y 1:0.2:1 (abajo) pertenecientes al grupo YC-S, a 1, 28 y 90 días de su elaboración. Se observan las fases minerales identificadas en la región de frecuencias ν_3 ($1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). Gp: Yeso; Anh: Anhidrita; Bss: Bassanita.

En los morteros analizados a 28 días, la anhidrita sólo se identifica en las mezclas que contienen mayor proporción de árido independientemente de una mayor o menor dosificación de cal. La bassanita por su parte, se distingue además en las mezclas con proporciones de árido intermedias (1:0.4:2 y 1:0.2:2). Por último, tanto anhidrita como bassanita no han sido observadas a 90 días en ninguna mezcla de mortero elaborada (Figura 112).

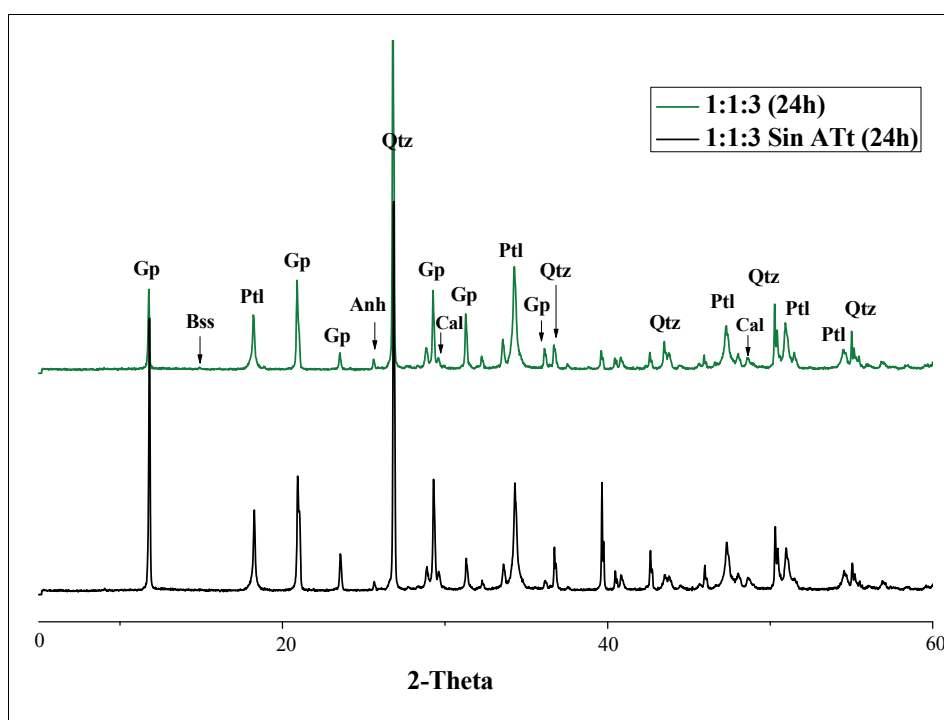


Figura 113. Difractogramas de la muestra 1:1:3, correspondiente al grupo YC-S con y sin aditivar (ATt), a las 24 horas de su elaboración. Se observan las fases principales identificadas. Gp: Yeso; Ptl: Portlandita; Qtz: Cuarzo; Anh: Anhidrita; Cal: Calcita; Bss: Bassanita.

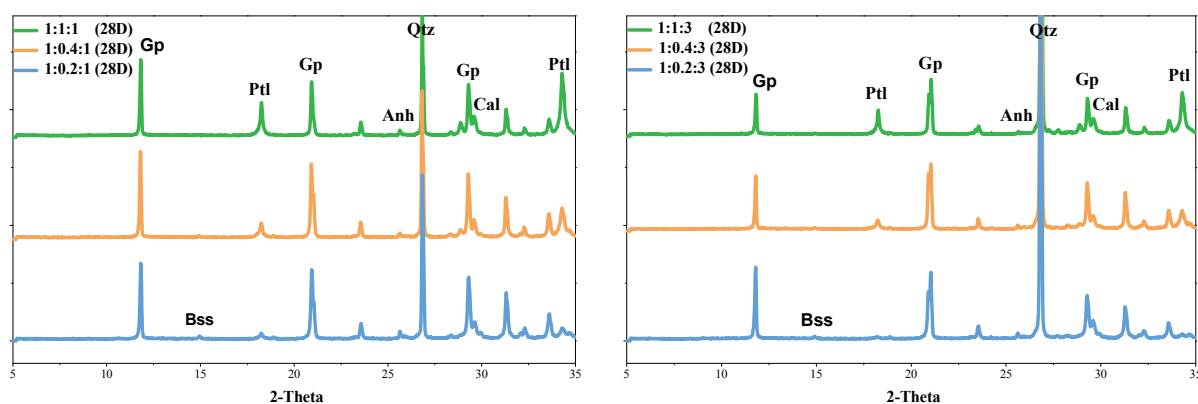


Figura 114. Difractogramas de distintas mezclas de mortero correspondientes al grupo YC-S. Se observa la reducción de la intensidad de portlandita relacionada con una menor dosificación de cal aérea y el aumento del yeso (dcha).

La estimación semicuantitativa mediante DRX, revela que la composición mineralógica de estos morteros es bastante homogénea. En todos ellos las fases mayoritarias son cuarzo, portlandita y yeso en proporciones variables dependiendo de la dosificación ligante/árido y el tiempo de curado. Así en la mayor parte de las mezclas elaboradas la fase mayoritaria es el árido correspondiente, en este caso el cuarzo (Figura 113).

Como minerales secundarios, se identifican bassanita y anhidrita en algunas muestras, y de forma accesorio se encuentran en este grupo de morteros feldespatos potásico, filosilicatos (illita-moscovita) y anortita. Debe destacarse que mediante el estudio mineralógico no se han identificado en los morteros fases de óxidos e hidróxidos de calcio y magnesio, que pudieran ser heredadas de la cal aérea empleada como ligante.

La estimación de portlandita varía dependiendo de dos factores principales; en primer lugar y como es obvio, se observa una reducción de sus picos en los difractogramas en relación con la disminución en la proporción de cal aérea en las mezclas (Figura 114). La otra variable hace referencia al tiempo de curado, presentando menor proporción de cal aérea a mayor tiempo de curado por carbonatación de los morteros. Respecto al yeso, mantiene una proporción más o menos constante con el tiempo de curado aunque su estimación varía también dependiendo de la mayor o menor proporción de cal aérea en las mezclas (Figura 114).

Por otra parte, los cambios en las fases cristalinas mayoritarias son mínimos si las comparamos respecto al tiempo de curado. Las variaciones más significativas las encontramos de nuevo en algunos componentes identificados como minerales secundarios (bassanita y anhidrita). Sin embargo, las diferencias encontradas no son tan sutiles como las establecidas por FTIR y se refieren solo a la variación de estas fases respecto al tiempo de curado.

El pico de bassanita se distingue en todos los morteros para tiempos de curado de 24 horas. Este pico es casi imperceptible a 28 días (Figura 115) y desaparece en todos los morteros con mayor tiempo de curado. Algo similar ocurre con el pico de anhidrita, que va reduciendo su intensidad a menudo que aumenta el tiempo de conservación de las muestras, aunque se identifica a 90 días en la mayoría de las mezclas (Figura 115).

Además, debe destacarse que con el tiempo de curado se produce también un ligero aumento de los picos de carbonato cálcico en los morteros y descenso de la portlandita (Figura 115), que no ha sido apreciado en las mezclas 1:0.4 (yeso/cal) a 28 días de curado. La evolución de la carbonatación respecto al tiempo de curado será tratada en profundidad en un apartado posterior.

Respecto a los morteros con proporciones 1:1:3, elaborados con y sin aditivo retardador y analizados a las 24 horas, señalar que las mezclas sin tartárico, presentan una intensidad de cuentas mayor que las primeras, lo cual podría deberse a una mayor cristalinidad de las fases detectadas en

el difractograma. Ambos morteros presentan idéntica asociación mineralógica, con presencia de anhidrita aunque en los morteros sin aditivo no se detecta el pico de bassanita (Figura 113).

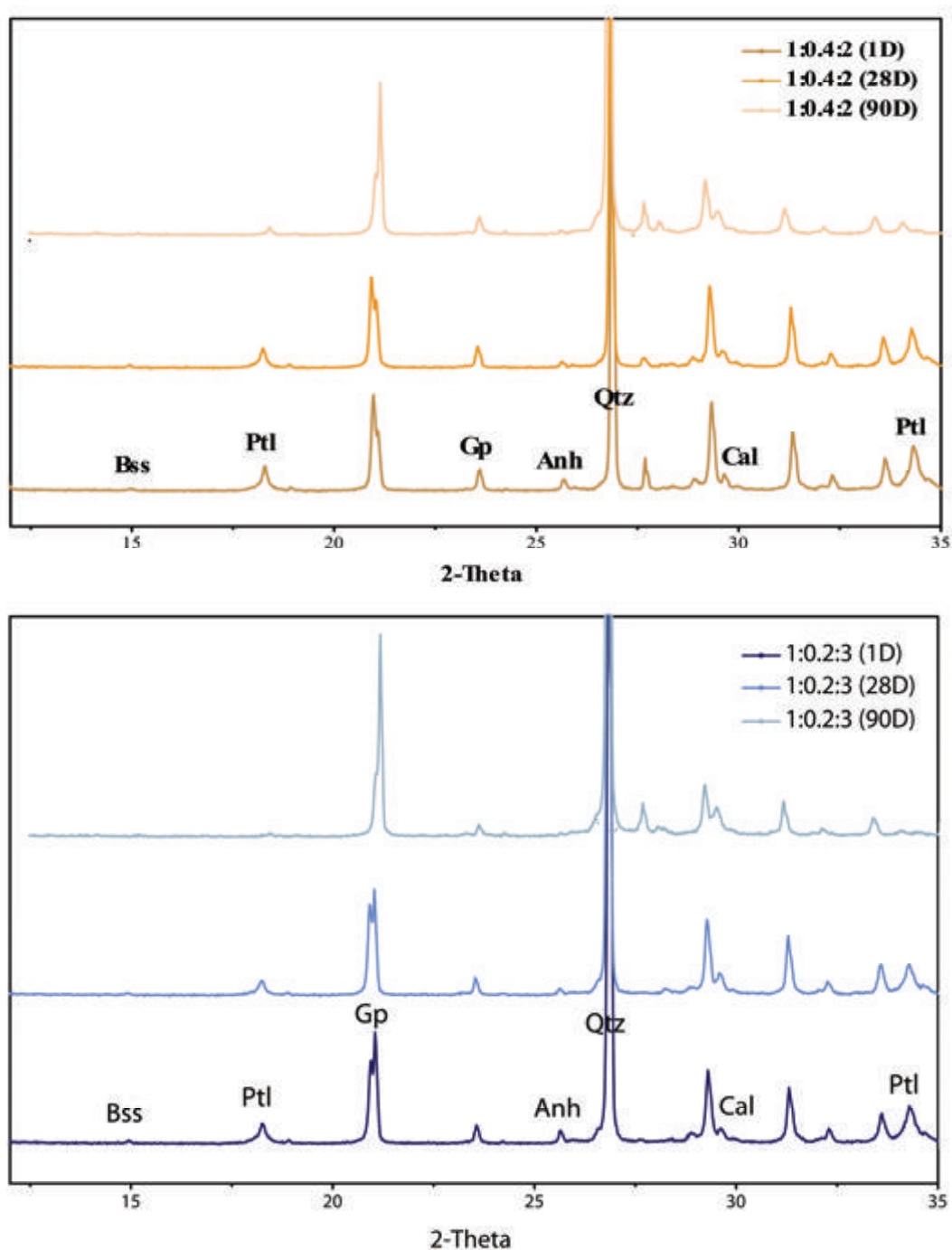


Figura 115. Difractogramas de distintas mezclas de mortero correspondientes al grupo YC-S, para tiempos de curado de 1, 28 y 90 días. Se observa por una parte el descenso de los picos de portlandita y anhidrita, y por la otra el aumento de calcita y yeso con el aumento en el tiempo de curado. Qtz: Cuarzo; Gp: Yeso; Ptl: Portlandita; Anh: Anhidrita; Cal: Calcita; Bss: Bassanita.

De los resultados obtenidos mediante el estudio mineralógico, se desprende que existen problemas en el proceso de hidratación de la pasta, ya que tanto anhidrita como bassanita persisten todavía a los 28 días de fabricación de los morteros. Como ha sido observado a partir de FTIR, las mezclas con mayor dosificación de árido y cal aérea podrían presentar más dificultades para completar esta reacción del hemihidrato de yeso. Asimismo, se ha comprobado que el retardador de fraguado influye directamente prolongando el proceso de hidratación del hemihidrato de yeso en la mezcla con adición de tartárico.

Análisis Térmicos (ATD-TG)

Todos los morteros YC-S tienen un comportamiento térmico muy similar. Como se observa en la Figura 116 y obviando la pérdida de humedad de las muestras, se distinguen en las curvas tres efectos endotérmicos con claridad. De entre ellos, destacan por una parte la reacción de deshidratación del yeso que tiene lugar en el intervalo de temperatura entre 100-150°C y por la otra, la de transformación de portlandita en óxido de calcio, entre 380 y 460°C. El último efecto endotérmico significativo, se produce entre 600-750°C y corresponde a la pérdida de CO₂ por el comienzo de la descomposición térmica de la calcita.

Debe destacarse a su vez, la pérdida de agua estructural que se produce en dos rangos de temperatura, 150-380 y 460-600°C respectivamente y que corresponde a la deshidroxilación de minerales arcillosos presentes en las mezclas. Además, se observa en todas las muestras por su contenido en árido silíceo, la transformación del cuarzo α al cuarzo β , a la característica temperatura en torno a 570°C (Figura 116).

En las curvas de ATD, aparecen representados también una serie de picos exotérmicos: la transformación cristalográfica de anhidrita en torno a 250°C (Figura 116) y la posible formación de silicatos cálcicos a altas temperaturas (>875°C) por reacción entre componentes silicatados y el óxido de calcio, son los más característicos.

La cuantificación de las principales transformaciones térmicas viene reflejada en la Tabla 92. Las diferencias en la cuantificación de los componentes mayoritarios (exceptuando el cuarzo que no ha sido considerado mediante esta técnica) yeso, portlandita y calcita, dependen principalmente de la dosificación ligante/árido de cada una de las mezclas y del tiempo de curado. Estos resultados son análogos a los resultados mineralógicos obtenidos mediante IR y DRX.

La estimación tanto de yeso como de portlandita varía fundamentalmente dependiendo de la mayor o menor proporción de cal aérea en las mezclas (Figura 116), como refleja la pérdida total de peso en los análisis térmicos (Tabla 92). En relación al tiempo de curado, en principio la cantidad de portlandita disminuirá paulatinamente y aumentará la de calcita por carbonatación del mortero, aunque el estudio en detalle de este proceso se discute en un apartado posterior.

Tiempo de curado	Cuantificación (%)	MORTEROS YC-S (Dosificación mezclas (yeso/cal/árido))									
		1:1:3	1:1:3-ATt	1:1:2	1:1:1	1:0.4:3	1:0.4:2	1:0.4:1	1:0.2:3	1:0.2:2	1:0.2:1
1 DÍA	<i>P. Total peso (%)</i>	10.1	10.3	13.5	17.1	10.5	12.2	16.9	10.5	13.4	16.7
	% H_2O (yeso)	3.5	3.8	4.9	6.3	5.5	6.4	8.5	6.7	8.9	10.6
	% H_2O (portlandita)	3.1	3.3	4.4	5.2	1.9	2.3	3.2	1.0	1.3	1.7
	% CO_2 (calcita)	1.8	2.2	2.5	3.1	1.7	1.8	3.3	1.6	1.7	2.4
28 DÍAS	<i>P. Total peso (%)</i>	12.3	--	14.6	22.4	12.3	15.6	17.2	11.1	13.7	17.3
	% H_2O (yeso)	4.0	--	5.2	6.9	5.9	7.5	8.7	6.8	8.4	10.2
	% H_2O (portlandita)	3.0	--	4.4	6.1	1.4	2.3	2.9	0.3	0.5	1.0
	% CO_2 (calcita)	3.8	--	3.0	6.9	3.2	3.0	3.5	2.7	2.8	3.9
90 DÍAS	<i>P. Total peso (%)</i>	11.3	--	10.7	17.0	9.1	9.4	13.9	7.7	9.2	14.4
	% H_2O (yeso)	2.9	--	2.8	5.4	3.3	4.2	5.9	3.6	4.5	6.7
	% H_2O (portlandita)	0.5	--	0.7	1.2	0.2	0.3	0.6	0.1	0.2	0.5
	% CO_2 (calcita)	6.3	--	5.4	8.1	3.2	3.5	5.0	2.5	2.7	3.9

Tabla 92. Transformaciones térmicas en las curvas de ATD/TG de todas las mezclas de mortero correspondientes al grupo YC-S. Cuantificación de agua estructural del yeso (% H_2O_{yeso}), portlandita (% $H_2O_{portlandita}$), y del dióxido de carbono (% $CO_2_{calcita}$) proveniente de la descomposición de la calcita para los distintos tiempos de curado (1, 28 y 90 días). ATt (ácido Tartárico).

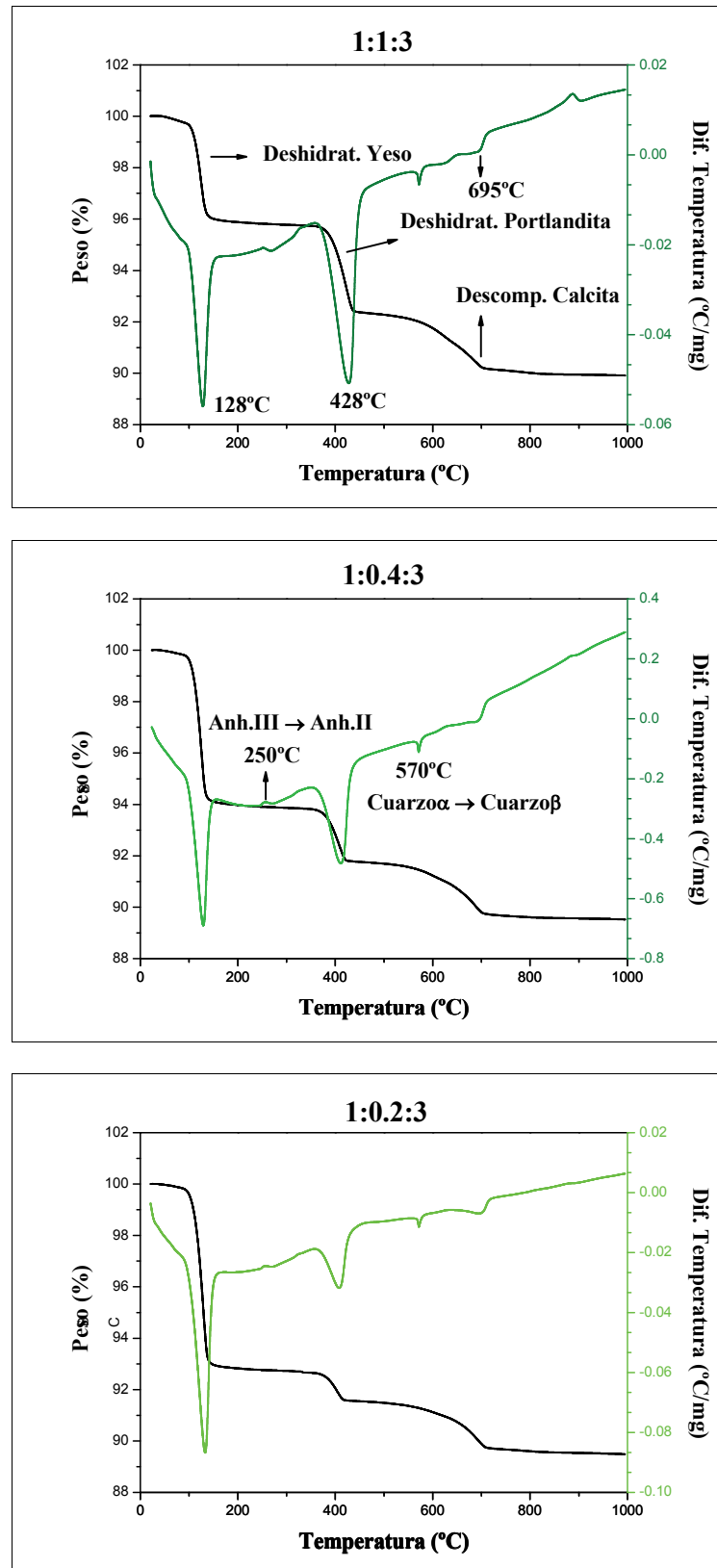


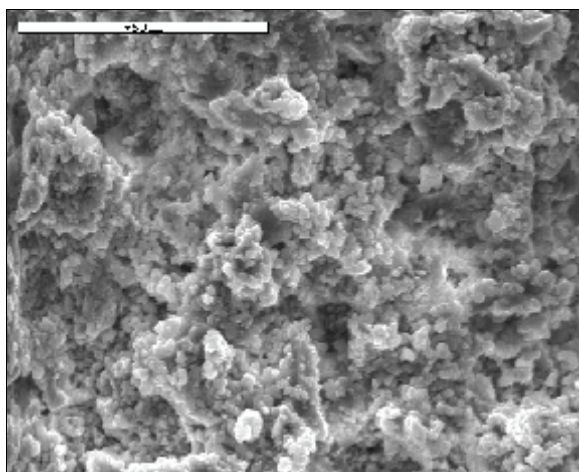
Figura 116. Curvas de ATD-TG con los efectos térmicos característicos y la temperatura a la cual se producen, relativas a distintas mezclas de mortero correspondientes al grupo YC-S, analizadas a las 24 horas de su elaboración. 1:1:3 (arriba); 1:0.4:3 (centro) y 1:0.2:3 (abajo).

Respecto a las mezclas de dosificación 1:1:3, con y sin aditivo, las ligeras variaciones en la pérdida de peso registradas (Tabla 92), no son relevantes para establecer diferencias significativas en cuanto a los componentes mayoritarios del mortero.

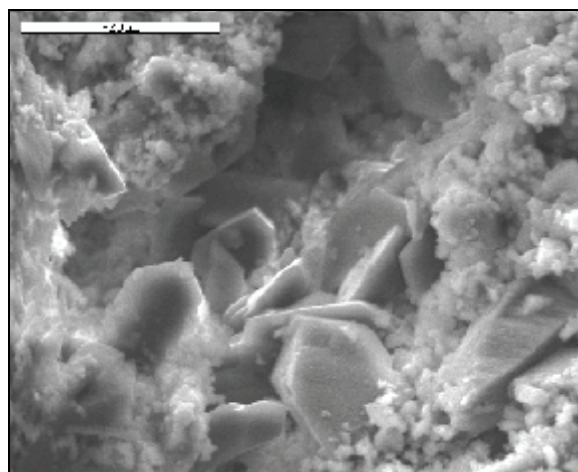
Estudio microestructural con microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)

El análisis mediante SEM-EDX, ha confirmado los datos de Granulometría Láser en lo que se refiere a tamaños de grano más frecuentes, presentando el yeso los mayores tamaños de partícula. Además, mediante esta técnica se han observado las morfologías características de los distintos componentes del ligante, que son fundamentalmente microcristalinas, así como del árido cuarcítico (Figura 117).

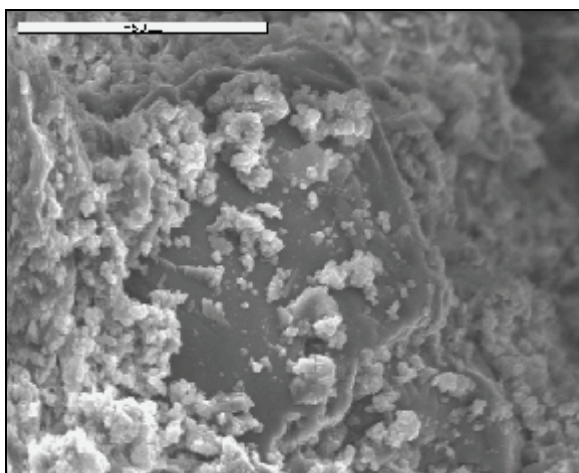
A)



B)



C)



D)

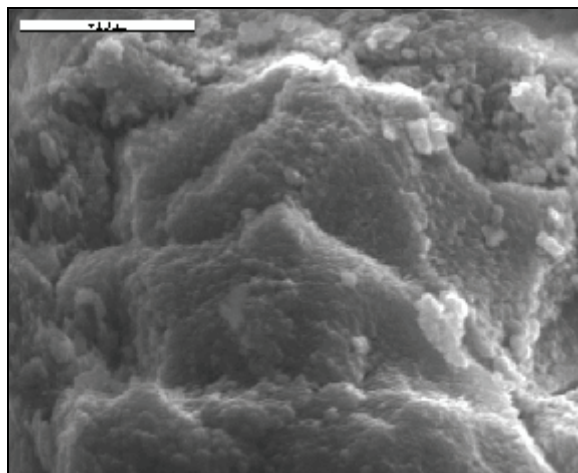


Figura 117. A) Aspecto general de la muestra en la que se observa la irregularidad de los cristales de portlandita. B) Cristales de yeso con hábito monoclínico que ha cristalizado en los poros. C) Aspecto del árido cuarcítico. D) Cristales de calcita con hábitos pseudo hexagonales.

El yeso presenta morfologías bien definidas entre las que destacan hábitos fibrosos y aciculares aunque también prismáticos y tabulares, mientras que la portlandita se caracteriza por formas muy irregulares. Respecto a la calcita, las morfologías más frecuentes observadas han sido la de plaquetas y cristales prismáticos hexagonales y también formas irregulares. Los cristales con hábitos mejor definidos precipitan de forma general en la porosidad del material. Por su parte, el árido cuarcítico presenta como es lógico tamaños de grano mucho mayores que los componentes del ligante (Figura 117).

Estos morteros presentan una buena cohesión entre la matriz y el árido como ya se había constatado mediante MO, debido a que el árido cuarcítico presenta una buena distribución de tamaños así como granos con morfologías generalmente angulosas y aristas vivas que favorecen la adherencia con la matriz del material. La diferencia de tamaños de partícula en el ligante (yeso y cal aérea), origina en ocasiones deficiencias en la mezcla y como se observa mediante esta técnica, acumulaciones de uno u otro componente en zonas diferenciales de las muestras. Respecto a la porosidad, no se han observado zonas de despegue matriz-árido ni abundancia de grietas de retracción y fisuras aunque sí una elevada porosidad con morfologías diversas pero preferentemente subredondeadas.

Si comparamos las distintas mezclas de mortero se observa que, en general, las muestras con mayor proporción de árido presentan un ligante de aspecto más masivo. Cuando la dosificación de agregado en las muestras es menor este componente presenta mayor cristalinidad, formando el yeso agregados microcristalinos y cristales con hábitos regulares. Además, en estas últimas se observa una mejor adherencia entre la matriz que envuelve prácticamente la totalidad de la superficie del árido.

4.6.3.2 Morteros YC-A

Microscopio Óptico

En estos morteros, la mezcla de los componentes del ligante no se ha producido de forma tan uniforme como en los morteros correspondientes al grupo YC-S. Esto es más evidente en las mezclas con menor proporción de árido ya que bajo MO, se identifican grumos de cal aérea dispersos en la matriz de estas pastas. La porosidad también presenta morfologías subredondeadas aunque de tamaño ligeramente mayor a la observada en la tipología YC-S y además, se han distinguido pequeñas grietas en la matriz de algunas muestras.

Como se ha indicado anteriormente, se ha utilizado un árido natural yesífero procedente del machaqueo de rocas de cantera. Composicionalmente, estos agregados presentan exclusivamente yeso de tipo alabastrino (Figura 118) con impurezas carbonatadas y arcillosas. Como ha sido comprobado mediante GL el tamaño relativo de estos áridos es superior al del árido cuarcítico.

Además, su morfología es subredondeada y no presentan una gran variedad de tamaños de grano, por lo que el grado de empaquetamiento de los morteros es bajo y la cohesión matriz-árido bastante pobre.

Por otra parte, no se han observado diferencias significativas respecto al proceso de carbonatación de los morteros conforme aumenta el tiempo de curado. La presencia de calcita es evidente ya que en todas las muestras han sido diferenciados nódulos carbonatados dispersos en la matriz, destacando de nuevo la abundancia de esta fase en las mezclas con la menor proporción de árido (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1) (Figura 118).

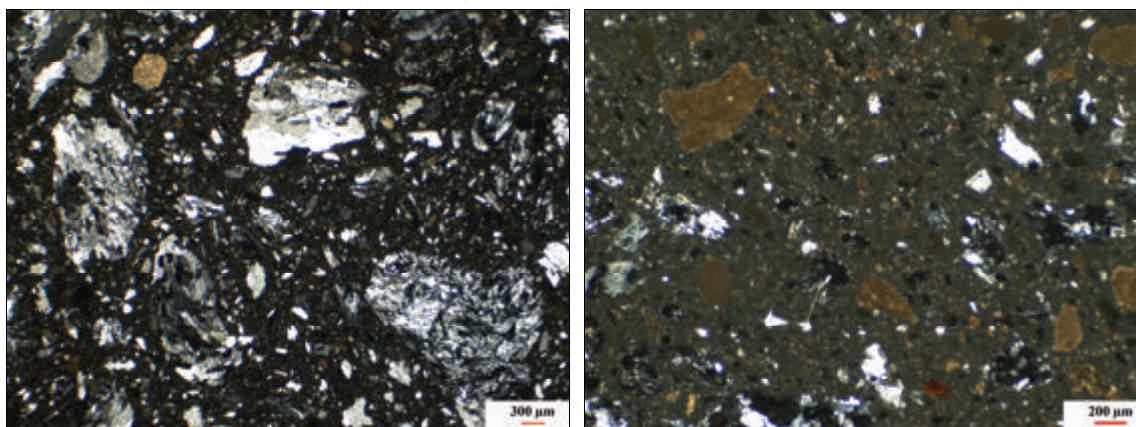


Figura 118. Fotografías al MO correspondientes al grupo YC-A. Izqda: Se observa que el grado de empaquetamiento es bajo debido a la distribución de tamaños del árido yeífero. Dcha: Muestra examinada a 90 días de curado en la que se observa carbonato disperso en la matriz.

Estudio mineralógico (FTIR, DRX)

Las características mineralógicas de estos morteros son diferentes a las observadas en los morteros con árido cuarcítico. El componente mayoritario es el yeso, seguido de cantidades menores (aunque en proporciones variables según el tiempo de curado) de portlandita y en menor medida de calcita, anhidrita y cuarzo. Al igual que en los morteros YC-S, como accesorios se han distinguido mediante DRX, picos de baja intensidad de feldespato potásico y filosilicatos.

A diferencia con los morteros YC-S, el pico de máxima intensidad de la anhidrita se presenta en todas las muestras, pero en este caso no se reduce en las mezclas a 28 y 90 días, sino que mantiene una intensidad muy baja para todos los tiempos de curado. La bassanita sólo se observa en los morteros analizados a 24 horas con la menor proporción de árido y baja dosificación de cal aérea (1:0.4:1, 1:0.2:1) (Figura 119), lo que denota una óptima hidratación del hemihidrato de yeso en estas muestras. Estas fases minerales no han sido observadas en el estudio por FTIR en ningún mortero. También se observa un ligero aumento de la intensidad de la calcita y la correspondiente

disminución del pico de intensidad máxima de la portlandita en las mezclas analizadas a 90 días (Figura 120).

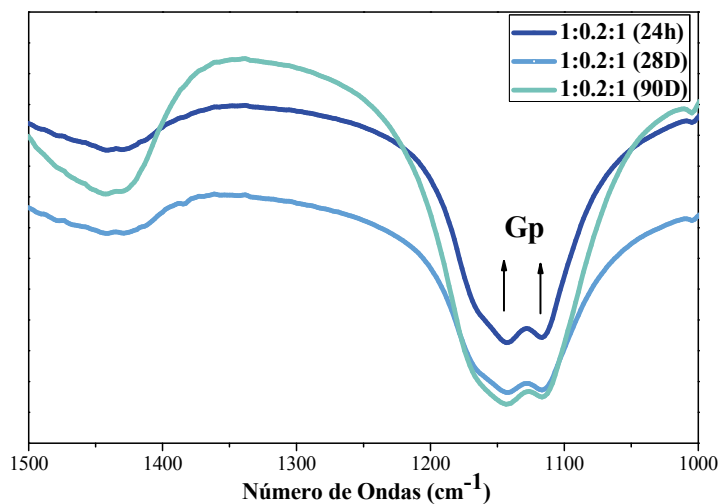


Figura 119. Espectros de infrarrojos de la muestra 1:0.2:1 pertenecientes al grupo YC-A a 1, 28 y 90 días de su elaboración. Se observa que en la región de frecuencias ν_3 (1200-1000 cm^{-1}) únicamente se identifica el yeso (Gp,) en todos los tiempos de curado.

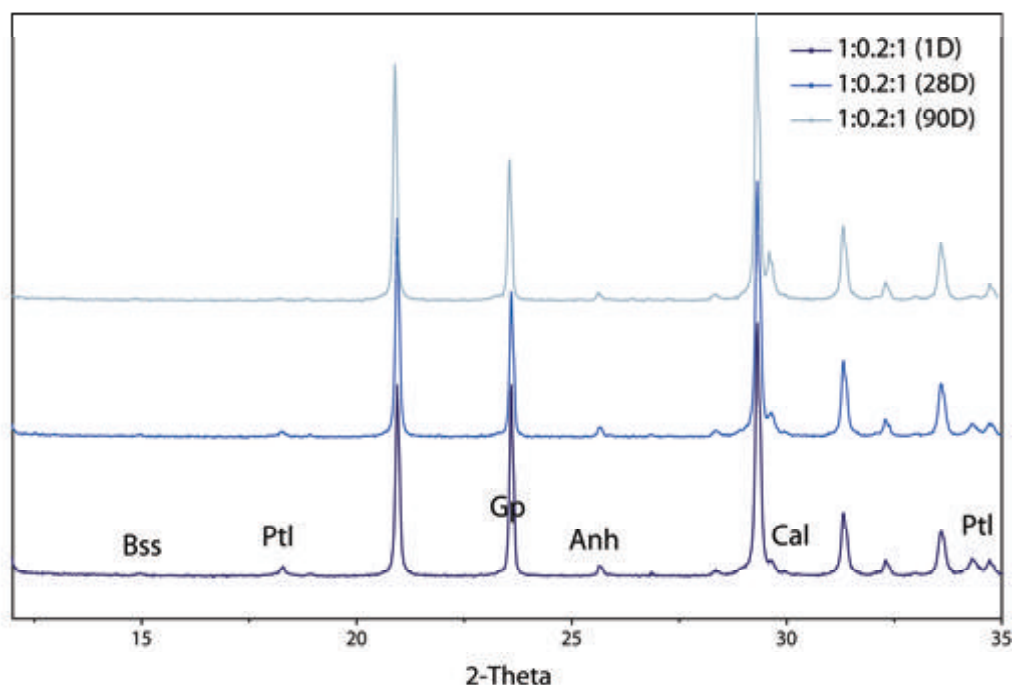


Figura 120. Difractogramas de la mezcla 1:0.2:1 correspondiente al grupo YC-A para tiempos de curado de 1, 28 y 90 días. Se observa por una parte el descenso de los picos de portlandita y por la otra el aumento de calcita, respecto al aumento tiempo de curado. El pico de bassanita es casi imperceptible. Gp: Yeso; Ptl: Portlandita; Anh: Anhidrita; Cal: Calcita; Bss: Bassanita.

Análisis Térmicos (ATD-TG)

Para el análisis de ATD-TG de este grupo de morteros se han seleccionado tres muestras con idéntica proporción de árido y distintas dosificaciones de cal aérea para tiempos de curado de 1 y 90 días, respectivamente.

El comportamiento es análogo al mostrado por los morteros del grupo YC-S, a excepción de los efectos en las curvas térmicas correspondientes a la presencia del cuarzo observados en aquellas muestras. La única diferencia significativa es la variación en la temperatura de descomposición de la calcita, algo superior en este grupo de morteros (Figura 121).

Respecto a la estimación cuantitativa, la pérdida total de peso es bastante homogénea (23-25%) entre las muestras de este grupo y muy superior a la de los morteros YC-S, causado por el mayor contenido en yeso de las mezclas (Tabla 93).

Las diferencias en la cuantificación de los componentes dependen como ocurría en los morteros con árido cuarcítico de la dosificación ligante/árido y del tiempo de curado que controlará en principio, las variaciones en la estimación de portlandita y calcita, respectivamente (Tabla 93).

Tiempo de curado	Cuantificación (%)	MORTEROS YC-A		
		Dosificación mezclas (yeso/cal/árido)		
		1:1:1	1:0.4:1	1:0.2:1
1 DÍA	<i>P.Total peso (%)</i>	23.6	23.1	22.7
	<i>% H₂O_(yeso)</i>	14.9	16.0	16.9
	<i>% H₂O_(portlandita)</i>	3.0	0.8	0.6
	<i>% CO₂_(calcita)</i>	3.8	4.3	3.0
90 DÍAS	<i>P.Total peso (%)</i>	24.8	24.4	22.9
	<i>% H₂O_(yeso)</i>	15.3	16.5	17.1
	<i>% H₂O_(portlandita)</i>	1.2	0.7	0.3
	<i>% CO₂_(calcita)</i>	6.2	4.2	3.5

Tabla 93. Transformaciones térmicas en las curvas de ATD/TG de las mezclas de mortero correspondientes al grupo YC-A. Cuantificación de agua estructural del yeso (%H₂O_{yeso}), portlandita (%H₂O_{portlandita}) y del dióxido de carbono (% CO₂_{calcita}) proveniente de la descomposición de la calcita, para los distintos tiempos de curado (1 y 90 días).

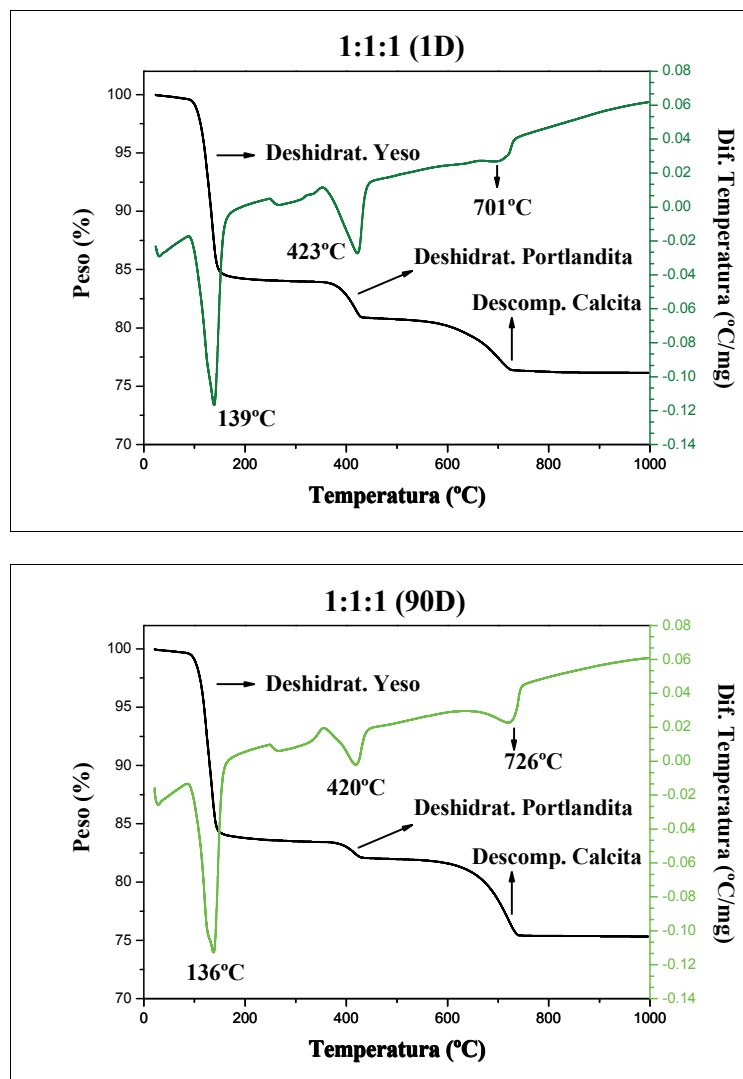


Figura 121. Curvas de ATD-TG con los efectos térmicos característicos y la temperatura a la cual se producen, relativas al mortero 1:1:1 (grupo YC-A) analizadas a las 24 horas (arriba) y a los 90 días (abajo) de su elaboración.

4.6.3.3 Morteros Y-S

Microscopio Óptico

Las características petrográficas de estos morteros son, en líneas generales, muy similares a las establecidas en los morteros correspondientes al grupo YC-S. No se han observado diferencias significativas entre las muestras con y sin aditivo retardador del fraguado.

Además, ambas mezclas de mortero presentan bajo el MO una matriz bastante homogénea y una morfología de los poros subredondeada. La adherencia entre la matriz y el árido es buena por lo que el grado de empaquetamiento del mortero es alto.

Estudio Mineralógico (FTIR, DRX)

Mediante la caracterización mineralógica, en estas muestras se ha observado una composición análoga a la del grupo YC-S. Como se observa en la Figura 122, la fase mayoritaria es el cuarzo y cantidades variables de yeso dependiendo de la dosificación ligante/árido. Como fases subordinadas, se han identificado calcita y anhidrita en todas las muestras. Además se han detectado picos de baja intensidad de otros minerales como filosilicatos y feldespatos, incorporados a la pasta a través del árido.

La característica más significativa de este grupo es que se ha observado a través de DRX que la bassanita persiste en las muestras con retardador incluso en tiempos de curado de 90 días, lo cual no ocurre en las mezclas sin aditivo, ya que a las 24 horas ya no se refleja el pico de bassanita (Figura 122). Por tanto, queda patente que el aditivo influye en las pastas sobre todo cuando no existe cal aérea, prolongando el tiempo de hidratación del hemihidrato de yeso.

Análisis Térmicos (ATD-TG)

Las diferencias establecidas en este grupo de morteros mediante el estudio mineralógico (FTIR, DRX), no han sido identificadas tras la realización de los análisis mediante ATD-TG. Como se observa en la Figura 123, comportamiento térmico de los morteros con y sin aditivo retardador es muy similar para el tiempo de curado de 90 días.

Un dato interesante obtenido a partir de los resultados de los análisis térmicos realizados en las distintas tipologías de mortero (YC-S; YC-A; Y-S), ha sido la variación de la temperatura a la cual se produce la pérdida de peso de las fases minerales principales, independientemente del tiempo de curado de las probetas.

En la Tabla 94, se recogen estos intervalos entre temperaturas mínimas y máximas observados en todas las mezclas de mortero. De forma complementaria, se ha incluido en esta tabla la temperatura a la cual se producen las reacciones de transformación de la anhidrita y del cuarzo, respectivamente. Como se observa, el intervalo de variación de ambas reacciones es muy pequeño.

Del conjunto de temperaturas de descomposición térmica, las más bajas corresponden al yeso, seguido de la portlandita. Los valores referentes a la temperatura de descomposición de la calcita son los más altos y los que presentan mayor dispersión entre los distintos grupos de mortero (Tabla 94).

A continuación, se exponen las principales diferencias observadas entre las fases involucradas en el fenómeno de carbonatación; portlandita y calcita.

La temperatura de descomposición de la portlandita oscila entre 380-460°C para el grupo de muestra YC-S, presentando un rango de temperatura algo menor en los morteros YC-A, entre

365-425°C. Aunque las temperaturas son similares, se deduce que en los morteros elaborados con árido cuarcítico la descomposición de la portlandita puede producirse a mayor temperatura, que si el agregado empleado es yesífero. Esto puede suceder porque la portlandita está creando enlaces más fuertes con el árido cuarcítico, reduciendo las discontinuidades de la matriz y aumentando el contacto entre la matriz y el árido (Skoulikidis *et al.*, 1996; Cazalla, 2002) y por lo tanto aumentando su temperatura de descomposición.

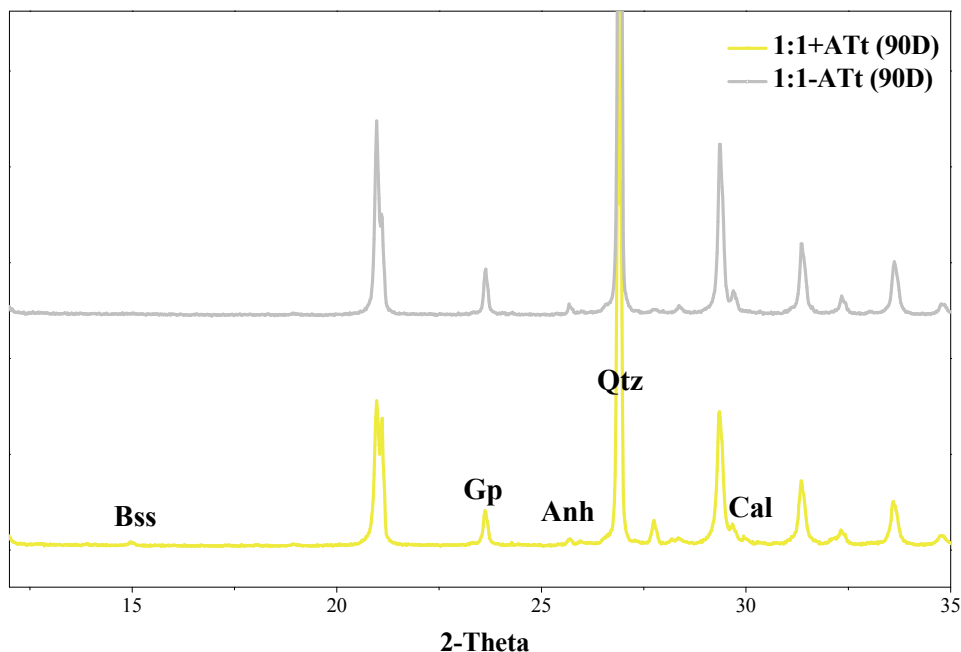


Figura 122. Difractogramas de los morteros 1:1 correspondientes al grupo Y-S con aditivo retardador (abajo) y sin él (arriba), para tiempos de curado de 90 días. Se observa como en el mortero con retardador el pico de bassanita persiste a 90 días de su elaboración. Qtz: Cuarzo; Gp: Yeso; Anh: Anhidrita; Cal: Calcita; Bss: Bassanita.

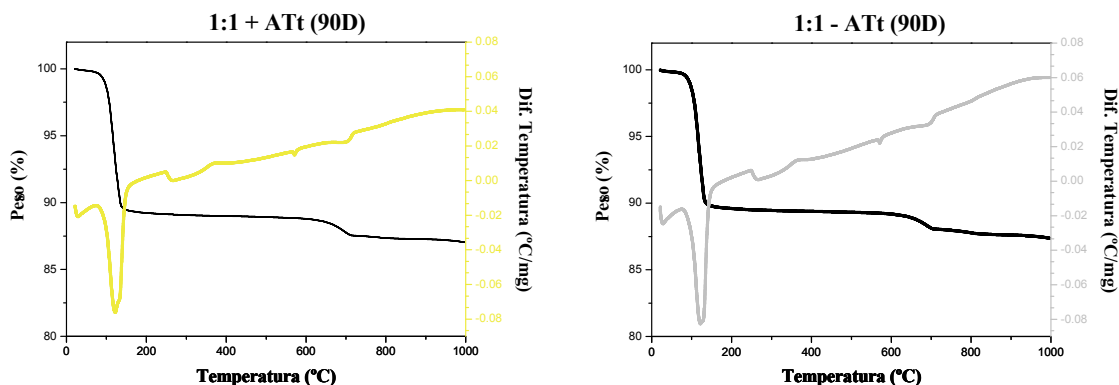


Figura 123. Curvas de ATD-TG relativas a los morteros 1:1 correspondientes al grupo Y-S, con aditivo retardador (izqda) y sin él (dcha), analizadas a los 90 días de su elaboración.

Tipo de mortero	Fases minerales / Rango T° (°C)				
	Yeso	Anhidrita	Portlandita	Cuarzo	Calcita
YC-S	100-150	247-259	380-460	570-572	691-735
YC-A	100-150	248-251	365-425	--	705-725
Y-S	100-150	248-250	--	571-573	694-701

Tabla 94. Rangos de temperatura observados en los distintos tipos de morteros (YC-S; YC-A; Y-S) correspondientes a las fases minerales principales.

Respecto a la calcita, no se observan variaciones significativas de temperatura atendiendo al tipo de árido utilizado. Sin embargo, sí que se existen diferencias entre los grupos de morteros con ligante mixto de yeso y cal aérea (YC-S, YC-A) y los morteros con ligante únicamente yesífero (Y-S), ya que en los primeros la descomposición de calcita puede producirse a mayor temperatura.

Hay que tener en cuenta que en el caso de los morteros Y-S, la calcita existente en el mortero proviene únicamente del hemihidrato de yeso empleado como ligante y lo hace en proporciones muy bajas, como impureza.

4.6.4 Evaluación del proceso de carbonatación en los morteros elaborados

A continuación, se comentarán en detalle los resultados del análisis del proceso de transformación de portlandita a calcita respecto al tiempo de curado (1, 28 y 90 días), en los morteros correspondientes a los grupos YC-S e YC-A, referidos a los datos de DRX, ATD-TG y el estudio mediante SEM-EDX. Un estudio similar llevado a cabo en morteros de cal puede verse en otros trabajos (Martínez-Ramírez, 1995; Cazalla, 2002). En comparación con estos últimos, los distintos tiempos de curado establecidos en esta investigación, pueden parecer insuficientes a la hora de valorar este proceso, más aún cuando se sabe que la carbonatación de la cal se produce de forma muy lenta (Gárate, 1993; Álvarez-Galindo y Ontiveros, 2006). Para minimizar este problema, debemos recalcar que en este estudio los morteros han sido curados en una cámara de carbonatación forzada en la cual la velocidad de desarrollo de este proceso es mayor.

4.6.4.1 Análisis mediante DRX

Para el estudio de DRX, se ha seguido el modelo establecido en (Cazalla, 2002), calculando la relación calcita / portlandita en tanto por ciento en las muestras y su evolución para los distintos tiempos de curado. Para ello, se han utilizado los picos de difracción de mayor intensidad de cada mineral. Los resultados obtenidos con esta técnica han de ser valorados con cierta cautela, ya que, a los errores instrumentales de la técnica y su margen de error de al menos $\pm 5\%$, se une la propia heterogeneidad que pueden presentar las muestras. Además, el proceso de carbonatación es de por

sí complejo ya que no siempre es continuo, pudiendo desarrollarse a distinta velocidad en zonas externas e internas de las probetas. Esto puede ocasionar errores en la estimación de la cinética de carbonatación que deberán ser considerados.

En las Figuras 124-125, se representa el tratamiento de los datos en el conjunto de las mezclas de cada agrupación, para los distintos tiempos de conservación de las probetas (1, 28 y 90 días). Además de la proporción entre calcita y portlandita, se recogen en la Tabla 95 la variación de este parámetro entre los tiempos de curado de 1 y 28 días ($R(28/1)$) y de 1 y 90 días ($R(90/1)$), respectivamente.

Grupo de Morteros	Muestras	Tiempo de curado				
		1 DÍA	28 DÍAS		90 DÍAS	
		Cal / Ptl	Cal / Ptl	R (28/1)	Cal / Ptl	R (90/1)
YC-S	1:1:3	0.15	0.41	2.8	1.95	13.3
	1:1:2	0.17	0.23	1.4	1.36	8.1
	1:1:1	0.23	0.33	1.4	1.23	5.4
	1:0.4:3	0.44	0.75	1.7	3.47	7.9
	1:0.4:2	0.41	0.47	1.1	1.71	4.2
	1:0.4:1	0.42	0.63	1.5	2.13	5.0
	1:0.2:3	0.76	3.02	4.0	2.89	3.8
	1:0.2:2	0.62	2.18	3.5	2.43	3.9
	1:0.2:1	0.62	1.51	2.4	1.30	2.1
YC-A	1:1:3	0.63	0.60	1.0	3.10	4.9
	1:1:2	0.29	0.67	2.3	1.16	4.0
	1:1:1	0.33	0.63	1.9	1.24	3.7
	1:0.4:3	0.97	1.42	1.5	2.17	2.2
	1:0.4:2	0.83	0.82	1.0	1.91	2.3
	1:0.4:1	0.53	0.88	1.7	2.18	4.1
	1:0.2:3	1.43	1.30	0.9	2.77	1.9
	1:0.2:2	1.19	1.82	1.5	1.84	1.5
	1:0.2:1	0.94	1.62	1.7	6.45	6.9

Tabla 95. Relación Calcita/Portlandita y variación de este parámetro entre los distintos tiempos de curado en los morteros YC-S e YC-A, respectivamente. $R(28/1)$: Variación de la relación calcita/portlandita entre los tiempos de curado de 1 y 28 días; $R(90/1)$: Variación de la relación calcita/portlandita entre los tiempos de curado de 1 y 90 días. Cal: Calcita; Ptl: Portlandita.

En los morteros YC-S, se observa que en las primeras 24 horas de curado (mortero en estado fresco) la relación calcita/portlandita es <1 . La calcita detectada es al menos en parte, primaria ya que procede de las materias primas con las que se elaboraron las pastas. La carbonatación de los morteros es mínima pero se observa una relación calcita/portlandita ligeramente mayor conforme las mezclas tienen menor dosificación de cal aérea (Tabla 95).

Con el transcurso del tiempo y hasta los 28 días (mortero en progresivo endurecimiento) se aprecia una disminución de portlandita y, en contraposición, un aumento de calcita. Se observa una diferenciación clara en la razón calcita/portlandita entre probetas con distinta dosificación de cal aérea. Mientras las dosificaciones 1:1 y 1:0.4 presentan una pauta similar sin apenas carbonatación, el aumento en calcita es superior en las muestras con la menor proporción de cal (1:0.2), si exceptuamos el mortero 1:1:3. La razón calcita/portlandita en estas mezclas es de al menos el doble que las ensayadas en las primeras 24 horas (Figura 124).

A 90 días desde la elaboración de los morteros, la calcita es mayoritaria respecto a la portlandita, en todos los casos. La razón calcita/portlandita se ha igualado, ya que la velocidad de carbonatación en las mezclas 1:1 y 1:0.4, aumenta de forma considerable desde los 28 días, mientras que las muestras con la menor dosificación de cal (1:0.2) presentan una pauta de desaceleración de este proceso (Figura 124). Es en el mortero 1:0.4:3 en el que encontramos los máximos valores de la relación calcita/portlandita (en torno a 3.5) para este tiempo de curado.

Por otra parte, la mayor variación de este parámetro ($R(90/1)$), se produce en las mezclas con la mayor proporción de cal pudiendo llegar a ser hasta 13 veces mayor que sus análogas analizadas a 24 horas (Tabla 95).

En resumen, se puede señalar que en este grupo de morteros, bajas dosificaciones de cal aérea (1:0.2) proporcionan a las mezclas una mayor reactividad a corto plazo y por tanto una mayor carbonatación. Conforme aumenta el tiempo de curado, la portlandita va agotándose y reduciendo su proporción relativa de forma que se produce un estancamiento en la reacción de transformación a calcita.

Si nos fijamos en los datos de las otras mezclas (1:1 y 1:0.4), el proceso es distinto, ya que aunque la reacción de carbonatación es más lenta en los primeros días, la transformación de la portlandita se produce de forma continua y aumenta a partir de los 28 días, sobre todo en las mezclas 1:0.4.

En el grupo de morteros YC-A, también se observa a las 24 horas una mayor relación calcita/portlandita, conforme la proporción de cal aérea es menor (Tabla 95). El valor de este parámetro supera al del grupo YC-S si comparamos mezclas con idéntica dosificación ligante/árido. En este sentido, son destacables sobre todo las probetas con la menor proporción de cal (1:0.2), ya que en dos de estas muestras (1:0.2:3, 1:0.2:2), la relación calcita/portlandita es >1 .

Como se observa a partir del parámetro R (28/1), el ritmo de carbonatación durante los primeros 28 días es lento, en general menor que en los morteros YC-S y en este caso, no se aprecian grandes diferencias entre las distintas mezclas elaboradas (Figura 125).

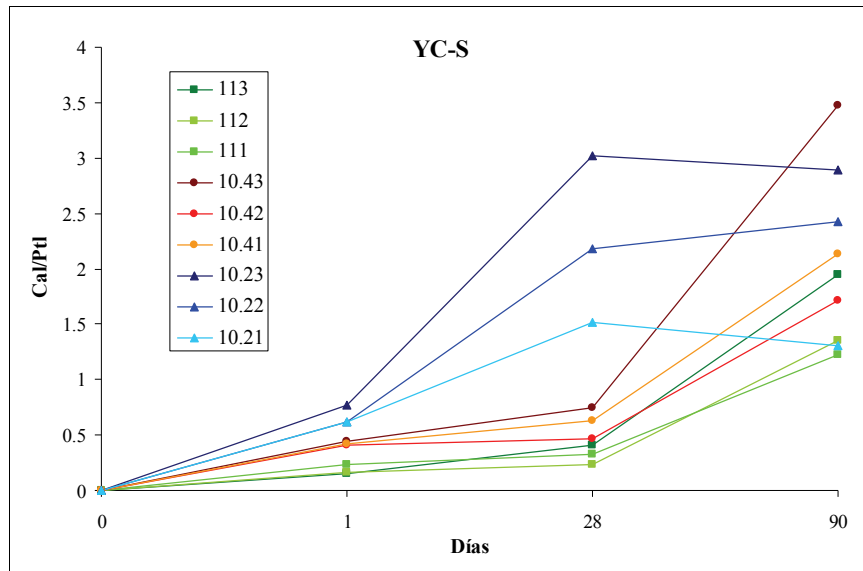


Figura 124. Representación del valor de la relación Calcita / Portlandita respecto al tiempo de curado (días) estimado mediante DRX, para los morteros YC-S.

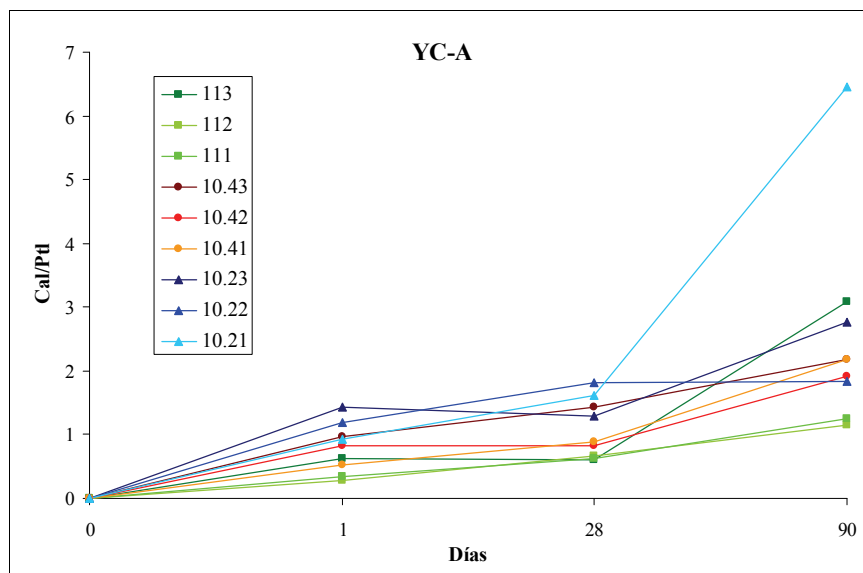


Figura 125. Representación del valor de la relación Calcita / Portlandita respecto al tiempo de curado (días) estimado mediante DRX, para los morteros YC-A.

La transformación de portlandita en calcita aumenta de forma progresiva a partir de esta fecha y a 90 días, la calcita es mayoritaria en todas las probetas elaboradas, aunque con diferencias entre una y otra mezcla (Figura 125). En cualquier caso, los valores de la relación calcita/portlandita finales son semejantes a los de los morteros elaborados con árido silíceo (Tabla 95).

En general, a igual relación yeso/cal en el ligante, se observa que la razón calcita/portlandita es mayor en las muestras con mayor proporción de árido, si exceptuamos el mortero 1:0.2:1 (Tabla 95), que presenta el mayor valor de este parámetro (6.5), del conjunto de morteros analizados.

Por otra parte, en este grupo de morteros el parámetro R (90/1) presenta a su vez una gran dispersión entre unas mezclas y otras desde valores bajos, de 1.5 en la probeta 1:0.2:2 hasta valores en torno a 7 en la muestra 1:0.2:1 (Tabla 95).

Por tanto, tenemos que en este grupo a diferencia con los morteros YC-S, el proceso de carbonatación se produce de forma continua sin grandes variaciones entre las distintas mezclas en los primeros 28 días, para aumentar de forma progresiva hasta los 90 días del último ensayo (Figura 125). Este aumento en la transformación de portlandita a calcita no sigue un patrón concreto, debido seguramente a la heterogeneidad de las propias muestras.

Por último, es destacable que en los análisis de DRX efectuados en ambos grupos de mortero (YC-S; YC-A), transcurridos 90 días desde su fabricación, se ha encontrado que la portlandita todavía persiste aunque la calcita sea mayoritaria en todas las muestras, indicando que la carbonatación no se ha producido por completo. Esto concuerda con los resultados de la caracterización de morteros mudéjares llevados a cabo en esta investigación y con los obtenidos por otros autores en distintos edificios históricos (De la Torre, 1995; Luxán y Dorrego, 1996), que han encontrado morteros de cal y mixtos de yeso y cal todavía sin carbonatar, confirmando que la carbonatación es un proceso muy lento y que puede durar siglos.

4.6.4.2 Estudio mediante ATD-TG

Los análisis térmicos constituyen una herramienta indispensable en el estudio de la carbonatación de los morteros ya que permiten obtener un análisis cuantitativo de las fases implicadas en el proceso (calcita y portlandita) a partir de los porcentajes de pérdida de peso. Además el error que se comete con esta técnica es mucho menor que el que se produce con la DRX (± 0.1 % en peso). Como en esta última técnica, también hay que tener en cuenta posibles errores causados por la heterogeneidad de las muestras y del propio proceso de carbonatación y algunas otras limitaciones como las descritas en el capítulo III, de caracterización de morteros históricos.

En este estudio, no se contemplan los valores de dolomita o de brucita ya que al igual que en DRX, no se han observado las transformaciones correspondientes a estas fases en las curvas térmicas.

En la Tabla 96, se resumen los resultados del análisis cuantitativo del contenido en portlandita y calcita, calculado a partir de los datos termogravimétricos en todos los morteros YC-S. Asimismo, en la Figura 126 se han representado los termogramas correspondientes a morteros con distintos tiempos de curado.

De forma general, se aprecia que existe una disminución clara del porcentaje de portlandita, frente a un incremento de calcita con el tiempo de curado, independientemente de la mezcla de mortero que consideremos. Estos resultados corroboran los obtenidos mediante el análisis de DRX. No obstante, si observamos la Tabla 96, algunos de los valores de portlandita representados resultan llamativos ya que la disminución de esta fase a 28 días es prácticamente nula. En el caso del mortero 1:1:1 el tanto por ciento de portlandita es incluso mayor en este tiempo de curado que a las 24 horas. Además, algunos valores de calcita estimados a 90 días son ligeramente inferiores que a 28 días.

Estos resultados aunque incongruentes, deben achacarse a la heterogeneidad de las muestras; por una parte debe tenerse en cuenta que el tiempo entre uno y otro ensayo es muy corto y que las probetas que se analizan en cada tiempo de curado no son las mismas, pudiendo presentar por lo tanto algunas diferencias. En cualquier caso, son variaciones puntuales de la tendencia general de disminución constante en la cantidad de hidróxido cálcico en las probetas.

A continuación, se exponen las principales diferencias observadas entre las fases involucradas en el fenómeno de carbonatación con respecto al tiempo de realización de cada análisis.

El contenido de calcita es bastante homogéneo (3.5-7%) a las 24 horas, aunque guarda una relación directa con el contenido en árido de las mezclas. Así, a igualdad de dosificación de cal aérea, el contenido en calcita es ligeramente mayor conforme disminuye la proporción de árido. Esta tendencia no había sido observada mediante DRX.

La disminución en la proporción de portlandita es inapreciable hasta los 28 días, sobre todo en las dosificaciones con mayor cantidad de cal (1:1 y 1:0.4). En cambio, el aumento en calcita no se produce de forma proporcional a la pérdida de hidróxido cálcico ya que en algunas muestras la estimación es del doble en este tiempo de conservación que a 24 horas del análisis (Tabla 96; Figura 126).

Tiempo de curado	Cuantificación (%)	MORTEROS YC-S (Dosificación mezclas (yeso/cal/árido))									
		1:1:3	1:1:3-A/Tt	1:1:2	1:1:1	1:0.4:3	1:0.4:2	1:0.4:1	1:0.2:3	1:0.2:2	1:0.2:1
1 DÍA	% H ₂ O (portlandita)	3.1	3.3	4.4	5.5	1.9	2.4	3.2	1.0	1.3	1.7
	% CO ₂ (calcita)	1.8	2.2	2.5	3.1	1.7	1.8	3.3	1.6	1.7	2.4
	% Portlandita	12.7	13.5	18.3	22.7	7.8	9.7	15.1	4.1	5.2	7.0
	% Calcita	4.0	5.0	5.7	7.0	3.9	4.2	7.6	3.5	4.0	5.3
	% H ₂ O / % CO ₂	1.72	1.50	1.76	1.77	1.12	1.53	0.97	0.63	0.76	0.71
28 DÍAS	% H ₂ O (portlandita)	3.0	--	4.4	5.7	1.4	2.3	2.9	0.5	0.5	1.0
	% CO ₂ (calcita)	3.8	--	3.0	6.9	3.2	3.0	3.5	2.7	2.8	3.9
	% Portlandita	12.2	--	18.1	23.6	5.8	9.5	12.0	1.2	1.9	4.1
	% Calcita	8.6	--	6.9	15.6	7.2	6.8	7.8	6.1	6.4	8.9
	% H ₂ O / % CO ₂	0.79	--	1.47	0.83	0.44	0.77	0.83	0.11	0.18	0.26
90 DÍAS	% H ₂ O (portlandita)	0.5	--	0.7	1.2	0.2	0.3	0.6	0.1	0.2	0.5
	% CO ₂ (calcita)	6.3	--	5.4	8.1	3.2	3.5	5.0	2.5	2.7	5.9
	% Portlandita	2.1	--	3.0	4.9	0.7	1.4	2.4	0.5	0.7	2.1
	% Calcita	14.2	--	12.2	18.5	7.2	7.9	11.4	5.7	6.1	8.9
	% H ₂ O / % CO ₂	0.08	--	0.13	0.15	0.06	0.09	0.12	0.04	0.07	0.13

Tabla 96. Valores de portlandita y calcita en % determinados mediante TG, para el grupo de morteros YC-S. Se representan a su vez la pérdida de peso relacionada con el agua de la portlandita (%H₂O (portlandita)), la relacionada con el dióxido de carbono de la calcita (% CO₂ (calcita)) y la relación entre ambos parámetros (% H₂O / % CO₂).

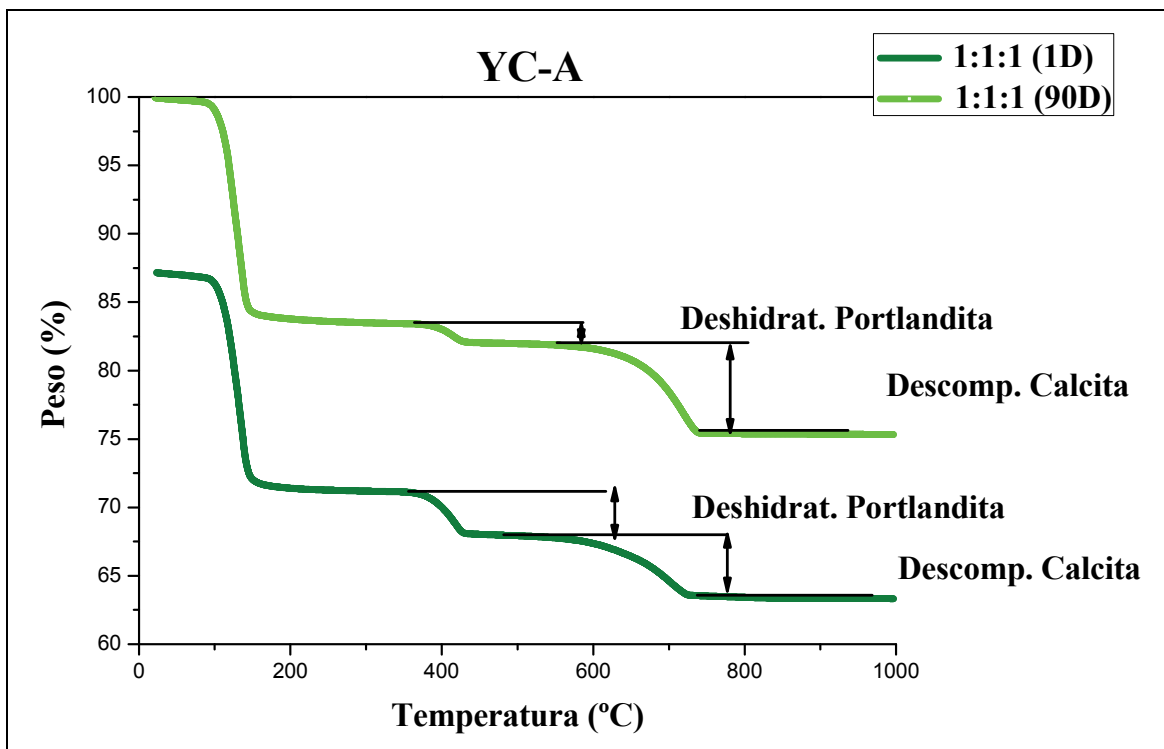
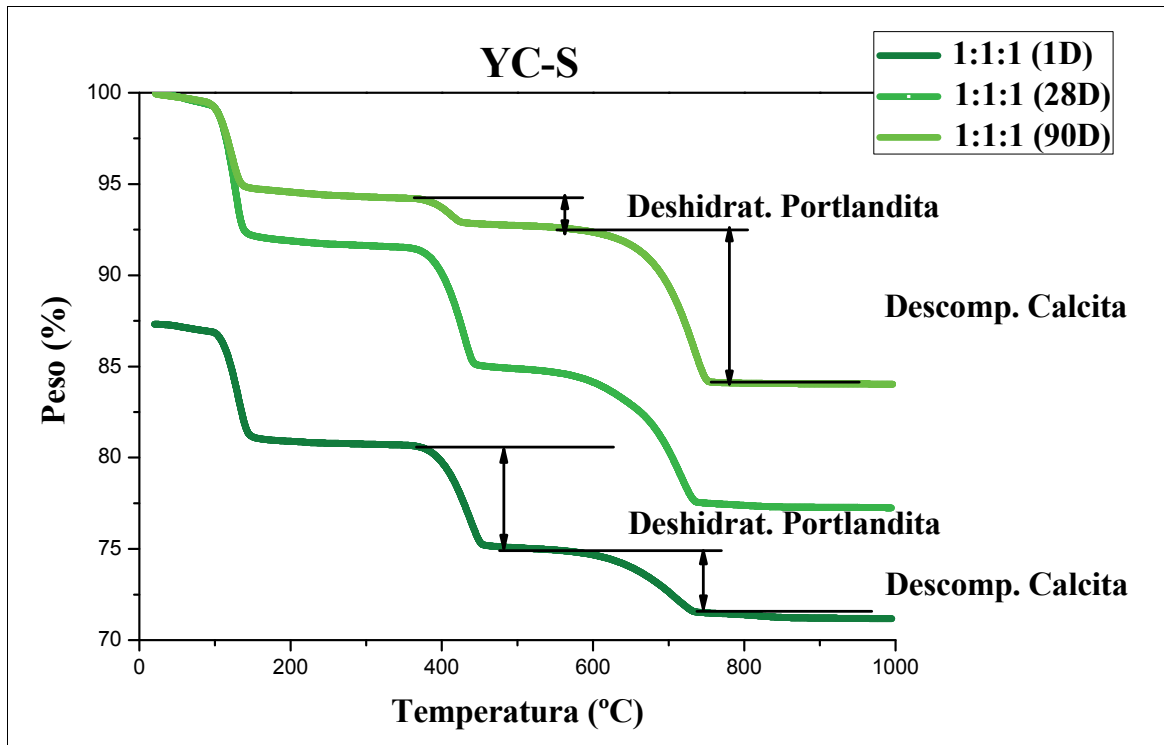


Figura 126. Termogramas que representan la pérdida de peso respecto a la temperatura de las distintas fases minerales involucradas en el proceso de carbonatación (portlandita y calcita), para distintos tiempos de curado de los morteros YC-S (arriba) e YC-A (abajo).

La disminución de la portlandita a partir de este tiempo y hasta 90 días es mucho mayor, pudiendo quedar en algunas muestras prácticamente agotada. Por su parte, la calcita solo aumenta de forma considerable en las mezclas con mayor dosificación de cal aérea (1:1) (Figura 126), produciéndose una desaceleración en el proceso de carbonatación en las demás (1:0.4, 1:0.2), que provoca que la estimación de calcita en algunas muestras pueda ser ligeramente menor en este tiempo de curado que a 28 días.

Para el análisis térmico de los morteros YC-A, se han seleccionado muestras con la menor proporción de árido y distintas dosificaciones de cal y se ha eliminado también el tiempo de curado intermedio a 28 días. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 97 y Figura 126.

En los morteros de este grupo también se observa una disminución de la concentración de portlandita con el tiempo de curado para cualquier dosificación, siendo mayor en las muestras con mayor proporción de cal aérea como ligante. Esta disminución de portlandita va ligada con el correspondiente aumento de la de calcita, excepto en la muestra 1:0.4:1 en la cual la proporción de esta fase se mantiene prácticamente constante (Tabla 97).

Tiempo de curado	Cuantificación (%)	MORTEROS YC-A		
		Dosificación mezclas (yeso/cal/árido)		
		1:1:1	1:0.4:1	1:0.2:1
1 DÍA	% H ₂ O (portlandita)	3.0	0.8	0.6
	% CO ₂ (calcita)	3.8	4.3	3.0
	% Portlandita	12.2	3.3	2.6
	% Calcita	8.5	9.7	6.7
	% H ₂ O / % CO ₂	0.79	0.19	0.20
90 DÍAS	% H ₂ O (portlandita)	1.2	0.7	0.3
	% CO ₂ (calcita)	6.2	4.2	3.5
	% Portlandita	4.9	3.0	1.2
	% Calcita	14.1	9.6	8.0
	% H ₂ O / % CO ₂	0.19	0.17	0.09

Tabla 97. Valores de portlandita y calcita en % determinados mediante TG, para el grupo de morteros YC-A. Se representan a su vez la pérdida de peso relacionada con el agua de la portlandita (%H₂O (portlandita)) la relacionada con el dióxido de carbono de la calcita (% CO₂ (calcita)) y la relación entre ambos parámetros (% H₂O / % CO₂).

Si comparamos las muestras con idéntica dosificación de ambos grupos de mortero analizados, comprobamos que las correspondientes al grupo YC-A, presentan una proporción de calcita a las 24 horas superior a los morteros YC-S, aunque esta relación se invierte a los 90 días y son éstos últimos los que contienen mayor cantidad de carbonato cálcico. Esto indicaría que en cortos periodos de tiempo la carbonatación de los morteros con árido yesífero puede ser más rápida, pero a más largo plazo la transformación de portlandita a calcita se produce de forma más eficiente en las muestras con árido silíceo y se ralentiza en los otros. En cualquier caso, la estimación final de esta fase mineral es similar en uno y otro mortero, pero ligeramente mayor en el grupo YC-S.

Como conclusión a este apartado podemos indicar que, teniendo en cuenta el contenido inicial en portlandita de los distintos morteros, la mayor carbonatación se produce en ambas tipologías en las probetas 1:1:1 (14-18.5% de calcita a 90 días de curado) (Tablas 96-97).

Tanto en las mezclas 1:0.4 como en las 1:0.2, la proporción de calcita es menor aunque también lo es la disponibilidad inicial de portlandita. En este sentido, parece que a 90 días esta fase mineral se encuentra prácticamente agotada en las mezclas 1:0.2. En el otro lado se hallan las mezclas 1:1, que presentan todavía cantidades significativas de portlandita (2-5%) para este tiempo de curado. Por tanto, los análisis térmicos corroboran los resultados de DRX poniendo de manifiesto que el proceso de carbonatación no se ha completado en estas muestras transcurridos 90 días desde la fabricación de las probetas.

4.6.4.3 Estudio microestructural con microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)

Las mezclas 1:1 (yeso/cal aérea), correspondientes a los morteros YC-S, fueron analizadas por SEM-EDX con el fin de conocer las modificaciones microestructurales (relación y tipo de contacto entre el árido y la matriz, porosidad y otras variaciones texturales) así como los procesos de transformación que se hubieran producido en los distintos tiempos de curado de las probetas. Las variaciones más relevantes identificadas mediante esta técnica han sido las siguientes:

- En el análisis de las muestras a las 24 horas de su elaboración se observa, como es lógico, una menor cohesión entre la matriz y el árido en las pastas. A 28 y 90 días de curado, los morteros ya ha adquirido una mejor cohesión y por tanto una mayor adherencia matriz-árido.
- En todos los tiempos de curado la porosidad es elevada y los poros presentan morfologías irregulares. En las mezclas analizadas a las 24 horas se observa que estos poros pueden estar interconectados mediante pequeñas grietas de retracción.
- Los cristales de calcita producto de la transformación de la portlandita en la evolución de la carbonatación han sido observados en todos los tiempos de curado pero siempre con mayor claridad en las muestras analizadas a 28 y 90 días. Estos cristales que presentan cuando están bien

formados hábito romboédrico, se encuentran rellenando la porosidad de menor tamaño (Figura 127).

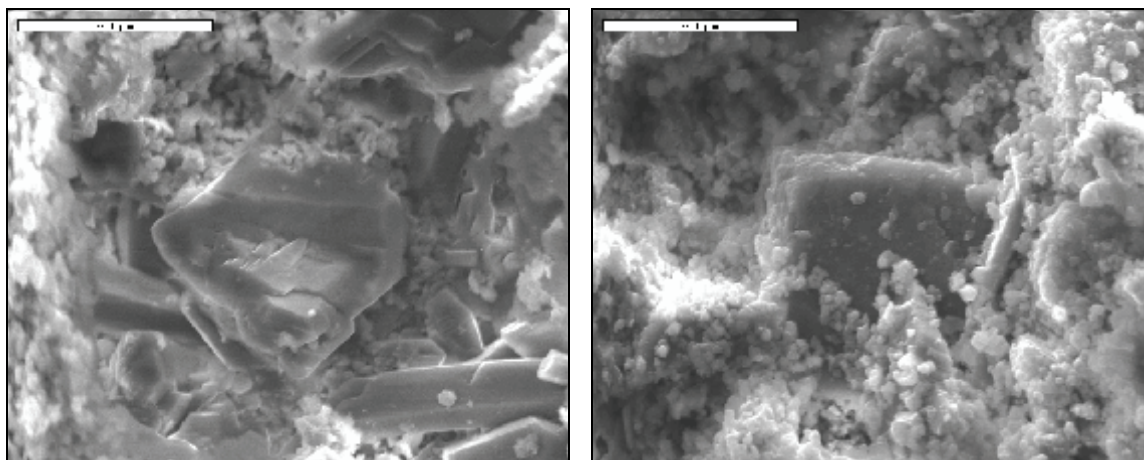


Figura 127. Microcristales de calcita con hábito romboédrico que han precipitado en la porosidad del mortero.

4.6.5 Modificación de las propiedades físico-mecánicas respecto al tiempo de curado

4.6.5.1 Resistencia mecánica

Los resultados de los ensayos de resistencia mecánica se recogen en las Tablas 98, 99 y 101. En las Figuras 128-129, se representan los resultados de resistencia mecánica a compresión y a flexión respecto al tiempo de curado, para cada mezcla de todos los morteros elaborados.

En los morteros YC-S se han realizado los ensayos para cinco tiempos de curado (1, 3, 7, 28 y 90 días), siendo eliminados en los grupos de morteros YC-A e Y-S respectivamente, los tiempos intermedios a 3 y 7 días. Se ha calculado el promedio de seis medidas respecto al ensayo de resistencia a compresión y de tres para el ensayo de resistencia a flexión así como la desviación típica en cada caso. Así, se han completado más de 550 ensayos de resistencia a compresión y de 275 ensayos a flexión en el conjunto de las muestras, siguiendo siempre el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 13279-2.

Como indican distintos autores (Arredondo, 1961; Ontiveros, 2001; Cazalla, 2002), los resultados de los ensayos mecánicos dependen de una serie de factores intrínsecos (composición de ligante y árido, relaciones texturales, porosidad, contenido en humedad) y extrínsecos (condiciones ambientales, procedimiento de ensayo) a las probetas de ensayo.

En este trabajo, los factores intrínsecos han sido mucho más determinantes destacando los relacionados con las propiedades hídricas de las muestras y el contenido en humedad. Respecto al

contenido en humedad ha influido también de forma notable en las muestras ensayadas en las primeras 24 horas, ya que a pesar de ser desecadas en estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, ha sido imposible eliminar por completo la humedad, lo que ha repercutido negativamente en los resultados.

Respecto a los factores extrínsecos, decir que las condiciones experimentales han sido fijadas con anterioridad a la elaboración de los morteros por lo que no se han producido grandes variaciones. Uno de los objetivos específicos antes del ensayo era el de preparar unas mezclas homogéneas para que el procedimiento de ensayo fuera en igualdad de condiciones de unas mezclas respecto de las otras. En líneas generales, el objetivo se ha cumplido ya que no se han observado defectos como grietas o fisuras macroscópicas durante el desmoldado de las probetas, que pudieran afectar a los resultados de resistencia mecánica.

La resistencia a rotura de morteros de yeso es relativamente baja y se obtiene a muy corto plazo (Arredondo, 1961), pero al tratarse de mezclas de ligante de yeso-cal se esperan obtener resistencias mayores y a más largo plazo originadas por el proceso de carbonatación.

La correlación de los resultados de resistencia mecánica con la composición químico-mineralógica y características físicas de cada tipo de mortero, debe hacerse con precaución. Los ensayos mecánicos han sido realizados con tiempos de curado máximo de 90 días y como ha sido observado a partir del estudio de la evolución de la carbonatación mediante DRX y ATD-TG, la transformación de portlandita a calcita todavía no se ha completado en las mezclas en este periodo de tiempo.

Por otra parte, los resultados de los ensayos de resistencia mecánica a compresión muestran una desviación estándar dentro de unos límites normales (inferior al 10% para la mayor parte de las muestras ensayadas). No ocurre igual con el ensayo de resistencia mecánica a flexión para los morteros YC-S e YC-A. Es obvio que los resultados de este ensayo deberán ser tenidos en consideración con mayores salvedades ya que algunas de las probetas ensayadas pueden situarse en torno al 15-20% de desviación.

Morteros YC-S

a) Resistencia a Compresión

Como cabía esperar, todas las mezclas elaboradas de este grupo de morteros, presentan una progresión positiva de la resistencia a compresión en relación al tiempo de curado. Los valores a 90 días pueden llegar a multiplicar por un factor de hasta 9 puntos, los obtenidos en las probetas ensayadas en las primeras 24 horas, como puede observarse para la muestra 1:1:3. La resistencia más alta adquirida la presenta la muestra 1:0.2:1, que supera a 90 días los 12 MPa (Tabla 98; Figura 128).

Respecto a la evolución de la resistencia respecto al tiempo, todas las mezclas analizadas superan el 65% del máximo valor alcanzado a compresión, a 28 días de curado. Este porcentaje es superior al 90% en varias mezclas, llegando a presentar algunas probetas con relación yeso/cal de 1:0.4 y 1:0.2 respectivamente, valores de resistencia ligeramente menores a 90 días que a 28. De entre todas, las mezclas con la menor proporción de árido (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1), destacan como las únicas en las que el aumento a compresión es considerable a partir de 28 días (Tabla 98).

MORTEROS YC-S											
Tipo de ensayo	Muestras	Tiempo de curado (días)									
		1	<i>D.T</i>	3	<i>D.T</i>	7	<i>D.T</i>	28	<i>D.T</i>	90	<i>D.T</i>
Resistencia Compresión (MPa)	<i>1:1:3</i>	0.5	0.05	0.7	0.04	0.9	0.08	2.9	0.22	4.4	0.14
	<i>1:1:2</i>	0.9	0.03	1.0	0.06	1.4	0.12	4.6	0.27	4.8	0.09
	<i>1:1:1</i>	0.6	0.05	1.0	0.03	1.3	0.10	3.3	0.15	4.9	0.19
	<i>1:0.4:3</i>	1.4	0.05	1.6	0.06	2.0	0.12	5.3	0.35	5.0	0.24
	<i>1:0.4:2</i>	1.3	0.06	1.3	0.12	1.8	0.18	5.1	0.30	4.9	0.34
	<i>1:0.4:1</i>	1.6	0.09	2.1	0.13	1.9	0.06	5.3	0.23	7.3	0.24
	<i>1:0.2:3</i>	2.5	0.06	2.6	0.16	2.9	0.22	7.4	0.12	7.3	0.27
	<i>1:0.2:2</i>	3.4	0.09	3.4	0.28	4.9	0.31	9.6	0.39	9.0	0.25
	<i>1:0.2:1</i>	4.3	0.10	4.6	0.32	5.9	0.31	9.4	1.09	12.1	1.07
Resistencia Flexión (MPa)	<i>1:1:3</i>	0.4	0.01	0.4	0.02	0.5	0.06	1.5	0.2	1.5	0.08
	<i>1:1:2</i>	0.5	0.01	0.5	0.02	0.9	0.01	1.7	0.16	1.7	0.10
	<i>1:1:1</i>	0.4	0.07	0.7	0.11	0.8	0.01	1.5	0.07	1.8	0.10
	<i>1:0.4:3</i>	0.4	0.05	0.8	0.04	0.9	0.07	1.9	0.16	1.9	0.14
	<i>1:0.4:2</i>	0.6	0.08	0.7	0.03	1.0	0.07	1.5	0.14	2.1	0.04
	<i>1:0.4:1</i>	0.7	0.00	1.0	0.09	1.0	0.09	2.1	0.16	2.4	0.04
	<i>1:0.2:3</i>	1.0	0.05	0.6	0.06	1.2	0.04	1.4	0.29	2.5	0.14
	<i>1:0.2:2</i>	1.2	0.04	0.7	0.15	1.2	0.03	1.2	0.14	2.7	0.05
	<i>1:0.2:1</i>	1.5	0.03	1.6	0.19	1.9	0.09	3.0	0.22	3.3	0.26

Tabla 98. Valores de los ensayos a compresión y a flexión (expresados en MPa) realizados en los morteros YC-S, para los distintos tiempos de curado. D.T: Desviación Típica.

Podemos establecer diferencias de unas mezclas a otras en función de las respectivas dosificaciones de ligante y de árido, como veremos a continuación:

- Una menor dosificación de cal provoca un aumento de resistencia a compresión en las probetas, independientemente de la proporción de árido. La variación es mayor, si comparamos las mezclas 1:0.2 respecto a las muestras con relación yeso/cal 1:1 y 1:0.4.

- Si nos basamos en la proporción de árido añadido a los morteros, las variaciones son más sutiles pero en líneas generales son de nuevo las mezclas con menores proporciones, las que presentan mayor resistencia a compresión. En este sentido, distintos autores ya indicaban que el aumento en la proporción de árido hacía disminuir de forma exponencial las características resistentes de los morteros de yeso (Arredondo, 1961; Ontiveros, 2001).

Estos resultados confirmarían en parte los obtenidos en el estudio de carbonatación de estos morteros (DRX, ATD-TG). Una menor dosificación de cal en las mezclas (1:0.4, 1:0.2), provoca una mayor carbonatación a corto plazo, lo que se traduciría en mejores resistencias a compresión. Debe tenerse en cuenta que en los primeros días del curado de las probetas, únicamente se ha producido una carbonatación incipiente de la cal y por tanto es el yeso, el cual si ha endurecido por completo, el que proporciona la mayor parte de la resistencia en las muestras. Por su parte, una mayor proporción de cal (1:1), va a retardar el fraguado del yeso y por tanto ese primer endurecimiento de la pasta (Alejandre, 2002).

A partir de los 28 días desde su elaboración, en las mezclas con proporciones de ligante 1:0.4 y 1:0.2, la velocidad de este proceso se reduce progresivamente y se mantiene en las mezclas 1:1, lo que explicaría los valores de resistencia similares e incluso menores a 90 días respecto a los que se obtienen a 28. Como hemos visto, esto no ocurre en los morteros con menor proporción de árido (1:0.4:1, 1:0.2:1), que mantienen un progresivo aumento en los datos de compresión hasta los 90 días del ensayo. Parece entonces que menores dosificaciones de árido prolongarían la carbonatación de las muestras en el tiempo, aunque este hecho también podría deberse a las variaciones ya descritas que se producen en el proceso de endurecimiento.

Por otra parte y como veíamos en el apartado de dosificación de los morteros elaborados, mayores proporciones de cal y de árido silíceo, se relacionaban a su vez con una mayor razón agua/ligante, por lo que podemos concretar que la cantidad de agua que es necesario añadir durante la fabricación del mortero es un factor determinante en su posterior resistencia a compresión.

Atendiendo a la normativa vigente (UNE-EN 13279-2) que especifica una resistencia a compresión ≥ 2 MPa a los 7 días para morteros de yeso-cal, debemos destacar lo siguiente (Tabla 98):

- Las mezclas elaboradas con la menor dosificación de cal (1:0.2), presentan las mayores resistencias a 7 días de curado, con valores que pueden alcanzar los 6 MPa.
- Las mezclas con proporciones intermedias (1:0.4) tienen una resistencia a compresión (1.8-2 MPa) que se sitúa en el límite especificado.
- Las probetas que presentan la mayor proporción de cal (1:1) incumplirían la normativa, ya que muestran resistencias más bajas, < 2 MPa.

Para contrastar los resultados obtenidos, se llevó a cabo de forma complementaria el ensayo de resistencia mecánica en dos muestras con relación ligante/árido de 1:1:3, con las siguientes especificaciones; a la primera de ellas no se le adicionó retardador de fraguado y se ensayó a las 24 horas de su elaboración y respecto a la segunda muestra, fue curada en condiciones ambientales de laboratorio ($H_r = 50\%$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se rompió a los 7 días.

Tras el ensayo de resistencia a compresión, en la muestra de mortero sin aditivo se obtuvo un valor en torno a 1 MPa, el doble del calculado en su homóloga con retardador. Por su parte, la muestra curada en condiciones de laboratorio alcanzó una resistencia a compresión de 2 MPa, que además de duplicar el valor de la mezcla curada según lo especificado con anterioridad, cumple con la normativa vigente.

b) Resistencia a Flexión

Los resultados del ensayo a flexión marcan una tendencia similar a los obtenidos a compresión, con resistencias mayores para mezclas que presentan menores dosificaciones tanto de cal como de árido. En este caso, las diferencias son menores entre las distintas mezclas ya que de por sí los valores obtenidos de resistencia a flexión son muy bajos. Así, la mayor parte de las probetas no supera a los 28 días los 2 MPa (Tabla 98; Figura 128).

Considerando que en este tipo de material, la resistencia a flexión siempre es menor que a compresión, la propia norma UNE-EN 13279-2 establece en este caso resistencias a flexión mínimas de 1 MPa a los 7 días, valor que cumplen exclusivamente algunas probetas con dosificación de ligante 1:0.2. Las mezclas con proporciones 1:0.4 con valores entre 0.9-1 MPa, se encuentran en el límite marcado por la norma, mientras que las mezclas elaboradas con la mayor proporción de cal (1:1), no cumplirían la normativa vigente. Cabe señalar, que son los morteros con menor dosificación de áridos los que mejores valores de resistencia a flexión presentan, con valores de 3 y 3.3 MPa en el mortero 1:0.2:2, a 28 y 90 días de curado, respectivamente (Tabla 98).

Por otra parte, de nuevo los morteros 1:1:3 elaborados por un lado sin aditivo retardador y por el otro curados en condiciones ambientales de laboratorio, presentan mejores resultados de resistencia a flexión. Se han obtenido para estas muestras valores de 0.7 y 1 Mpa respectivamente, que duplican los estimados en sus análogos fabricados según las condiciones especificadas.

Morteros YC-A

a) Resistencia a Compresión

Al igual que en el grupo de morteros YC-S, todas las mezclas muestran un aumento de la resistencia a compresión conforme progresa el tiempo de curado (Tabla 99; Figura 128). De los resultados obtenidos, es destacable que en las probetas ensayadas pasadas 24 horas desde su elaboración, la resistencia a compresión es muy baja y la mayoría de las muestras no supera el

valor de 1 MPa. Dichos valores llegan a multiplicarse hasta por 6 en probetas curadas a 90 días, aunque más del 65% del total de resistencia es adquirido por las muestras en los primeros 28 días de curado (Tabla 99).

Si comparamos los resultados entre los distintos tiempos de curado, estas muestras no marcan la misma tendencia que la establecida para los morteros YC-S. En este caso, menores dosificaciones de cal no indican necesariamente mayores resistencias mecánicas, aunque sí se mantiene la tendencia de aumento del valor de compresión para las mezclas con menor proporción de árido. Esto último es más evidente en las muestras ensayadas a 28 y 90 días de tiempo de curado (Tabla 99).

MORTEROS YC-A							
Tipo de ensayo	Muestras	Tiempo de curado (días)					
		1	D.T	28	D.T	90	D.T
Resistencia Compresión (MPa)	1:1:3	0.5	0.05	1.2	0.03	1.4	0.05
	1:1:2	0.3	0.03	1.8	0.10	2.0	0.04
	1:1:1	0.5	0.02	2.9	0.24	3.4	0.05
	1:0.4:3	0.2	0.01	1.0	0.02	1.1	0.03
	1:0.4:2	0.5	0.06	2.0	0.01	2.4	0.08
	1:0.4:1	1.4	0.13	5.1	0.16	5.2	0.13
	1:0.2:3	0.4	0.04	1.1	0.02	1.2	0.02
	1:0.2:2	0.7	0.04	2.8	0.30	3.5	0.17
	1:0.2:1	1.5	0.10	4.2	0.40	6.3	0.24
Resistencia Flexión (MPa)	1:1:3	--	--	0.7	0.01	0.9	0.05
	1:1:2	0.2	0.06	0.5	0.06	0.5	0.08
	1:1:1	0.3	0.04	1.3	0.02	1.4	0.01
	1:0.4:3	0.1	0.01	0.6	0.07	0.7	0.01
	1:0.4:2	0.2	0.04	1	0.03	1.1	0.04
	1:0.4:1	0.5	0.02	1.8	0.16	2.1	0.11
	1:0.2:3	0.2	0.01	0.7	0.08	0.7	0.01
	1:0.2:2	0.4	0.06	1.3	0.01	1.2	0.09
	1:0.2:1	0.4	0.37	2.0	0.17	2.0	0.08

Tabla 99. Valores de los ensayos a compresión y a flexión (expresados en MPa) realizados en los morteros YC-A, para los distintos tiempos de curado. D.T: Desviación Típica.

Como cabía esperar, los valores de resistencia mecánica a compresión obtenidos para morteros YC-A, han sido inferiores respecto a morteros YC-S, para todas las probetas ensayadas (Tablas 98-99; Figura 129). Estos valores pueden llegar a ser hasta seis veces superior si comparamos ambos morteros a 28 días de tiempo de curado (muestra 1:0.2:3). Existen varias causas que explicarían la mayor resistencia a compresión presentada por los morteros YC-S:

- La relación agua/ligante: En todas las mezclas manufacturadas la dosificación de agua de amasado es superior en los morteros YC-A, que en los YC-S (Tabla 100). Como se ha comentado anteriormente, una razón alta de este parámetro perjudica los resultados de resistencia mecánica.

	Tipo de mortero	Dosificación de las mezclas (ligante/árido)								
		1:1:3	1:1:2	1:1:1	1:0.4:3	1:0.4:2	1:0.4:1	1:0.2:3	1:0.2:2	1:0.2:1
Rel.	YC-S	0.81	0.73	0.65	0.78	0.72	0.60	0.75	0.66	0.56
Agua/ligante	YC-A	1.03	0.87	0.71	1.01	0.80	0.65	0.93	0.77	0.63

Tabla 100. Razón agua/ligante utilizada en la elaboración de las mezclas de morteros YC-S e YC-A.

- Las características del árido utilizado en las mezclas: Es posible que la distribución granulométrica demasiado gruesa del árido de yeso alabastrino unido a su morfología más redondeada, pueda provocar una disminución de su resistencia. Además, los áridos de naturaleza silícea son más densos y tienen por sí mismos una mayor resistencia que los áridos yesíferos.

- El proceso de carbonatación en las probetas: El estudio mediante DRX y ATD-TG ha confirmado una mayor carbonatación de los morteros YC-S y a su vez un mayor endurecimiento de las probetas a 90 días.

Respecto a la normativa vigente para morteros de yeso-cal (UNE-EN 13279-2) cabe indicar que, aunque no han sido elaboradas probetas con tiempo de conservación de 7 días, es evidente que las mezclas con mayor proporción de árido (1:1:3, 1:0.4:3, 1:0.2:3), no se ajustarían a la norma ya que presentan valores inferiores a 2 MPa en los ensayos efectuados a 28 días.

b) Resistencia a Flexión

Los resultados de resistencia a flexión a las 24 horas de elaboración de las mezclas son muy bajos y no superan en ningún caso el valor de 0.5 MPa. Incluso la muestra con dosificación 1:1:3 ha proporcionado un valor nulo de resistencia al ser ensayada (Tabla 99).

La resistencia mejora en todas las mezclas tras en el ensayo a 28 días de tiempo de curado (Figura 128). La tendencia sigue siendo en líneas generales similar a la observada en la resistencia a compresión; mayores valores de resistencia para mezclas con menor proporción de árido yesífero.

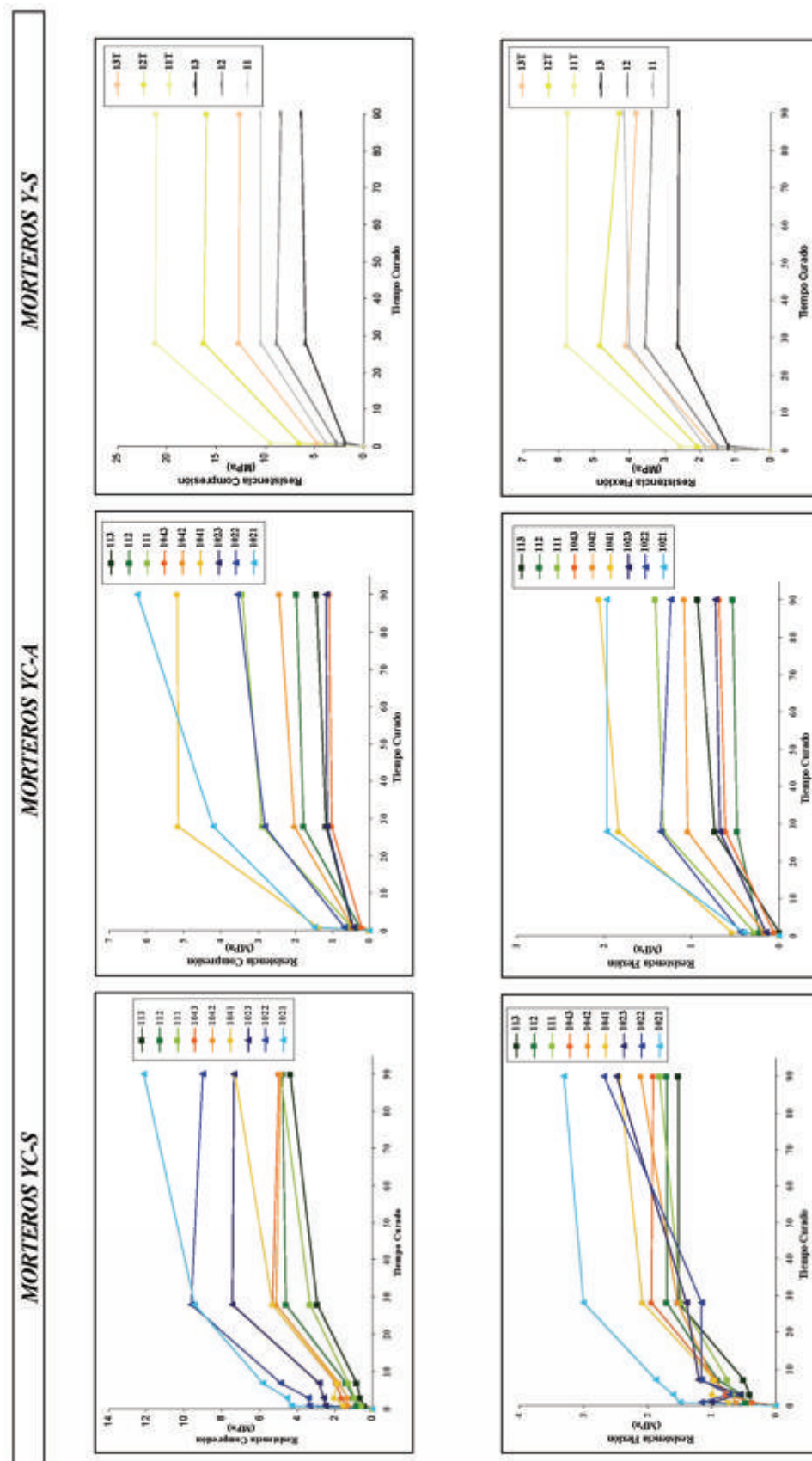


Figura 128. Resultados de resistencia mecánica a compresión (arriba) y a flexión (abajo) respecto al tiempo de curado, para cada mezcla de mortero elaborada. YC-S; YC-A; Y-S. T: Mortero con ácido tartárico.

Como ocurría en los resultados de resistencia a compresión todas las mezclas de mortero YC-S presentan valores superiores a los mostrados por este tipo de mortero a 28 días de tiempo de curado, aunque en esta ocasión las diferencias no son tan significativas como en dicho ensayo (Figura 129).

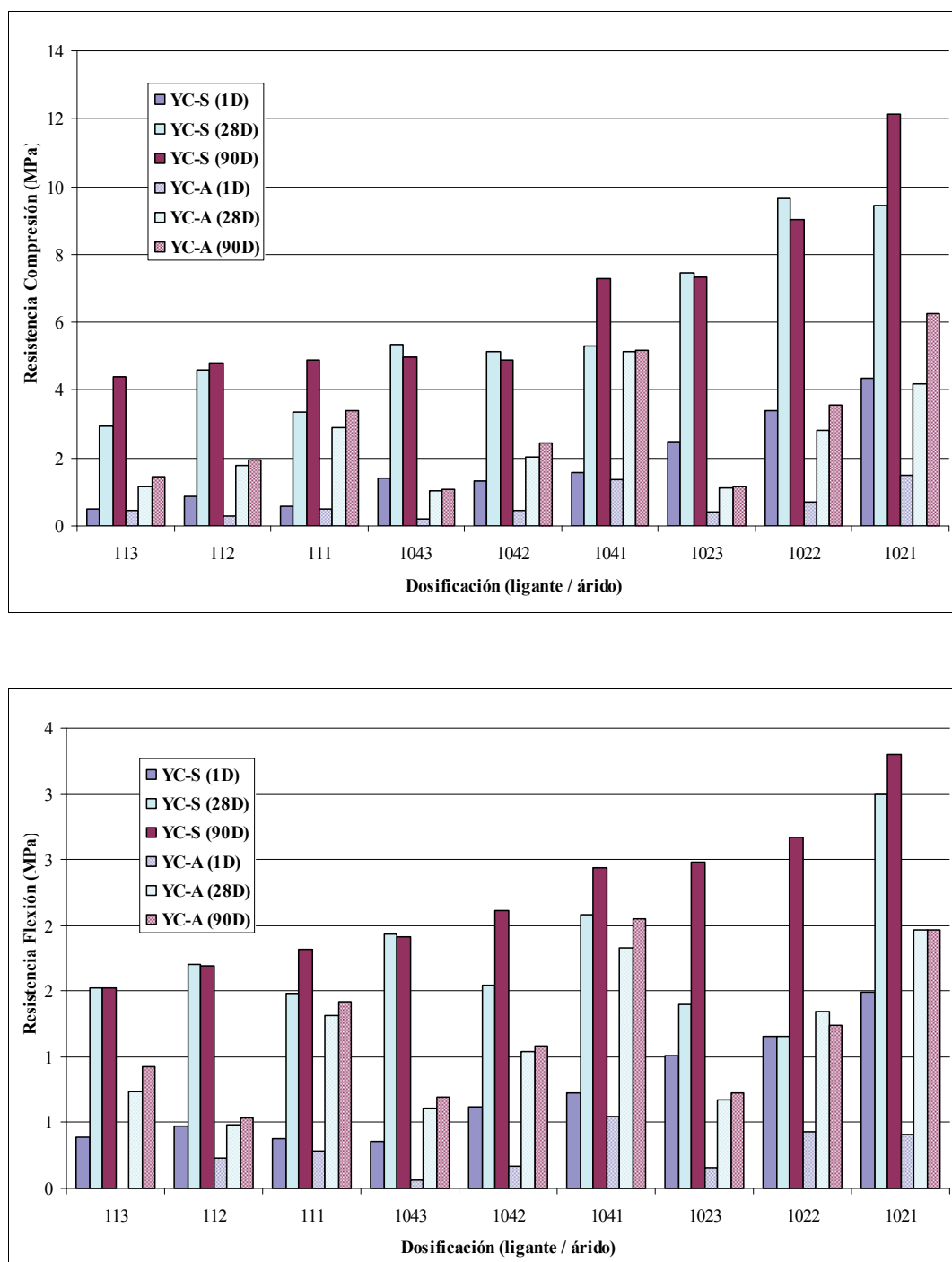


Figura 129. Comparación de los resultados de resistencia mecánica a compresión (arriba) y flexión (abajo) respecto al tiempo de curado entre los distintos tipos de mortero fabricados. YC-S: Mortero de yeso-cal y árido silíceo; YC-A: Mortero de yeso-cal y árido yesífero.

Como conclusión a este apartado debemos destacar que del conjunto de valores correspondientes a la resistencia mecánica en ambos tipos de mortero, los más altos corresponden al grupo YC-S (Figura 129). Estos resultados avalan las buenas propiedades del árido cuarcítico, como ya se ha resaltado en capítulos anteriores.

Los valores de resistencia mecánica a compresión del grupo de morteros YC-S son similares a los obtenidos en los materiales históricos (ver Capítulo III) correspondientes a Sta. María Magdalena y San Gil, y ligeramente superiores a los mostrados por los morteros de Sta. María de la Huerta. Estos resultados garantizan la compatibilidad de unos y otros en obra. Respecto al grupo YC-A, destaca la resistencia mecánica obtenida en los morteros con menor proporción de árido (1:1:1; 1:0.4:1, 1:0.2:1). Estas mezclas son las más recomendables para su empleo en restauración.

Morteros Y-S

a) Resistencia a Compresión

Las muestras de este grupo con adición de retardador presentan los mayores valores de resistencia a compresión de las tres tipologías de mortero estudiadas, superando las mezclas 1:1, los 20 MPa a 28 días de tiempo de curado (Tabla 101).

MORTEROS YS							
Tipo de ensayo	Muestras	Tiempo de curado (días)					
		1	<i>D.T</i>	28	<i>D.T</i>	90	<i>D.T</i>
Resistencia Compresión (MPa)	1:3 + ATt	4.8	0.28	12.7	0.47	12.6	0.14
	1:2 + ATt	6.5	0.24	16.2	0.32	16	0.26
	1:1 + ATt	9.5	0.25	21.2	0.22	21.1	0.72
	1:3	1.9	0.04	5.9	0.05	6.3	0.1
	1:2	2.8	0.05	8.8	0.23	8.4	0.14
	1:1	3.8	0.08	10.4	0.26	10.4	0.52
Resistencia Flexión (MPa)	1:3 + ATt	1.6	0.02	4.1	0.18	3.8	0.06
	1:2 + ATt	2.1	0.05	4.8	0.22	4.3	0.32
	1:1 + ATt	2.6	0.11	5.8	0.41	5.8	0.06
	1:3	1.2	0.01	2.6	0.09	2.6	0.17
	1:2	1.5	0.09	3.5	0.09	3.3	0.16
	1:1	1.9	0.07	4	0.42	4.2	0.12

Tabla 101. Valores de los ensayos a compresión y a flexión (expresados en MPa) realizados en los morteros Y-S, para los distintos tiempos de curado. ATt: Ácido Tartárico; D.T: Desviación Típica.

Valores elevados de resistencia a compresión, eran esperables para morteros ensayados a las 24 horas, pero los resultados obtenidos para probetas curadas a 28 días son muy altos teniendo en cuenta que son morteros con ligante únicamente yesífero. Estos valores no sólo duplican a los obtenidos a las 24 horas, sino que también son netamente superiores a los alcanzados por los morteros de yeso históricos (ver Capítulo III) o por las mezclas de mortero YC-S y por supuesto a los YC-A, incluso a los 90 días.

Respecto al patrón seguido por el comportamiento mecánico en estas muestras, la resistencia aumenta conforme disminuye la proporción de árido como ya ocurría en las dos tipologías de mortero descritas anteriormente. En cuanto al tiempo de curado, podemos decir que la tendencia progresiva mostrada finaliza tras los primeros 28 días ya que como se observa en la Figura 128, a 90 días los valores de resistencia a compresión permanecen estables.

Por otra parte, los valores calculados para este grupo de morteros sin adición de retardador son relativamente más bajos a su homólogo con retardador como indica la Tabla 101, pero superiores a todas las mezclas ensayadas de los morteros con ligante de yeso-cal, a excepción de las mezclas 1:0.2 del grupo YC-S (Tabla 98).

b) Resistencia a Flexión

La tendencia de los resultados del ensayo a flexión es idéntica a la mostrada por estos morteros a compresión (Tabla 101). De nuevo las mezclas fabricadas con aditivo presentan los mayores valores a 28 días de tiempo de curado en comparación con el resto de probetas elaboradas y son superiores a los alcanzados por los grupos YC-S e YC-A para todos los tiempos de curado.

En este caso, los morteros realizados sin retardador superan de nuevo a 28 días de curado al resto de mezclas ensayadas, exceptuando únicamente a la muestra 1:0.2:1 correspondiente al grupo YC-S. La progresión respecto al tiempo de curado se repite en este ensayo, mostrando además los valores más altos de resistencia las probetas con menor proporción de árido (Figura 128).

Las causas que explican los altos valores de resistencia mecánica, calculados para este tipo de mortero engloban diversos factores entre los que destacan: la relación agua/ligante en el mortero, la composición del ligante, las características del árido, la dosificación ligante/árido y la presencia o no de aditivo retardador del fraguado en los morteros.

La razón agua/ligante en este tipo de mortero es la principal causante de sus elevadas resistencias. En las mezclas con aditivo esta relación es inferior a la presentada por las tipologías YC-S e YC-A, lo cual ha influido positivamente en su resistencia a compresión (Tabla 102). La eliminación de la cal de la composición del ligante parece por tanto positiva ya que rebaja la cantidad de agua necesaria para elaborar la pasta, siendo el yeso, el cual ha fraguado por completo,

el que proporciona la resistencia a las muestras. Además, es posible que la adherencia del árido cuarcítico sea más fuerte a corto plazo con yeso únicamente como ligante.

Si nos referimos al mismo tipo de mortero sin aditivo, presenta una razón agua/ligante mucho más alta y por consiguiente una menor resistencia (Tabla 102). Sin embargo, el valor de este parámetro había sido prefijado de antemano para mejorar la trabajabilidad de estas pastas, por lo que no pueden extraerse conclusiones que comparen la resistencia mecánica de ambos morteros.

	Tipo de mortero	Dosificación de las mezclas (ligante/árido)					
		$1:3 + ATt$	$1:2 + ATt$	$1:1 + ATt$	$1:3$	$1:2$	$1:1$
Rel. Agua/ligante	Y-S	0.76	0.64	0.54	1.13	0.97	0.81

Tabla 102. Razón agua/ligante utilizada en la elaboración de las mezclas de morteros Y-S. ATt: Ácido Tartárico.

4.6.5.2 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 porosos y por lo tanto, son capaces tanto de absorber como de perder agua. Además, el agua circulará con más o menos facilidad por su interior, dando lugar a fenómenos de alteración de distinta índole.

La mayor parte de los ensayos recogidos en este apartado, se comenzaron una vez transcurrido un tiempo de curado para los morteros de 28 días y se utilizaron un máximo de cuatro probetas con dimensiones homogéneas. Se ha valorado principalmente el comportamiento hídrico para los grupos de muestras YC-S e YC-A, a 28 y 90 días respectivamente, para realizar una comparación con los datos obtenidos a partir de técnicas como DRX y ATD-TG y de los ensayos mecánicos.

Absorción forzada de agua

Este ensayo permitió calcular de forma simple, distintas propiedades como son la densidad real (D_r) y aparente (D_a), porosidad accesible al agua (P_A) o el contenido de agua en saturación (C_S) de las probetas de mortero.

Los resultados de los morteros de ambos grupos (YC-S e YC-A), para tiempos de curado de 28 días, se exponen en la Tabla 103.

Si exceptuamos las mezclas del grupo YC-S con menor dosificación de árido, en este periodo de tiempo el conjunto de las muestras presenta una P_A relativamente alta, en torno al 30%, aunque común en este tipo de materiales y concordante con los resultados obtenidos en los morteros

mudéjares analizados en esta investigación y con los de otros autores (Puertas *et al.*, 1994; Caro, 1994; Pavía, 1994; De la Torre, 1995; Borrelli *et al.*, 1996; Lezzerini, 1997) para morteros tradicionales y de restauración utilizados en construcciones antiguas.

Si comparamos mezclas con una misma dosificación de ligante, puede observarse como la P_A es mayor conforme disminuye la proporción de árido en los morteros (Tabla 103). La reducción de la porosidad al aumentar la dosificación del árido, es en cierto modo lógica puesto que este componente cumple precisamente esa función, es decir, favorecer el empaquetamiento y por tanto disminuir el volumen de huecos (Cazalla, 2002). A su vez, el incremento de este parámetro está asociado aunque en menor medida, con cantidades mayores de cal aérea como ligante en las mezclas.

Atendiendo a estas relaciones, los valores más altos de P_A los presenta el mortero 1:1:1 que llega a alcanzar el 43.5% de porosidad. Por su parte, los datos más bajos, en torno al 24.2%, han sido calculados para la muestra 1:0.2:3. El contenido de agua en saturación guarda la misma relación, como es lógico, que la presentada por la porosidad accesible al agua (Tabla 103).

Muestras	Morteros YC-S						Morteros YC-A					
	Dr (gcm^3)	Da (g/cm^3)	P_A (%)	$D.T$	C_S (%)	$D.T$	Dr (gcm^3)	Da (g/cm^3)	P_A (%)	$D.T$	C_S (%)	$D.T$
1:1:3	2.31	1.68	27.0	0.6	16.1	0.2	3.1	2.0	36.2	0.7	18.3	0.7
1:1:2	2.48	1.7	31.2	0.1	18.3	0.2	2.9	1.8	39.5	1.1	22.2	0.2
1:1:1	3.08	1.73	43.5	2.2	25.1	1.3	3.6	1.8	49.2	0.9	27.1	0.7
1:0.4:3	2.24	1.69	24.3	0.3	14.4	0.2	2.7	1.8	31.7	2.4	17.6	1.6
1:0.4:2	2.41	1.71	29.2	0.1	17.1	0.1	2.8	1.8	34.7	0.5	19.3	0.3
1:0.4:1	2.79	1.69	39.5	1.7	23.4	0.9	3.1	1.8	41.2	0.6	22.5	0.3
1:0.2:3	2.21	1.67	24.2	0.4	14.5	0.2	2.6	1.8	29.9	0.4	16.5	0.3
1:0.2:2	2.28	1.68	26.4	0.6	15.7	0.2	2.7	1.8	33.0	1.0	18.1	0.6
1:0.2:1	2.72	1.79	34.0	2.3	18.9	0.3	2.9	1.9	36.7	1.0	19.8	0.5

Tabla 103. Resultados del ensayo de absorción forzada de agua realizado a las distintas mezclas de mortero YC-S e YC-A, para tiempos de curado de 28 días.

Resulta contradictorio que la relación entre el comportamiento mecánico y la dosificación ligante/árido es justo la inversa que la tendencia mostrada por la porosidad de las muestras, ya que es fácilmente comprensible que un material más poroso debiera presentar una menor resistencia mecánica. Como se indicará más adelante, la porosidad disminuye con el transcurso del tiempo de curado por la carbonatación de los morteros hasta 90 días. Esta variación es mayor en las probetas

con menor dosificación de árido, que presentaban a su vez una progresión positiva de la resistencia mecánica.

Los resultados correspondientes a los morteros del grupo YC-A ensayados a 28 días, son análogos a los obtenidos en las muestras YC-S (Tabla 103). Presentan idéntica tendencia en cuanto a la relación de la porosidad con la dosificación ligante/árido (aumento de la porosidad en relación a una menor proporción de árido y mayor proporción de cal aérea).

Sin embargo, si comparamos ambos grupos de morteros, las mezclas que se agrupan en el tipo YC-A, tienen valores de porosidad más altos que las respectivas correspondientes al tipo YC-S. La relación agua/ligante, superior en los primeros, ha influido directamente en su mayor porosidad. En relación al tipo de árido parece que el yesífero proporciona mayor porosidad al mortero, lo que resultaría lógico dadas las características morfológicas y de distribución de tamaño de grano de uno y otro, como ya se ha explicado con anterioridad.

Absorción-Desorción libre de agua

A partir de los ensayos de absorción-desorción libre de agua se pretende conocer e interpretar como absorben estos morteros el agua, es decir, la velocidad a la que el proceso se desarrolla y la variación de la cantidad de agua en función del tiempo. También permite entender la desorción o velocidad de evaporación del agua en muestras saturadas bajo condiciones ambientales. Este último valor resulta bastante interesante ya que permite predecir el tiempo y dinámica de secado de las muestras.

Como puede observarse en la Tabla 104, se han calculado el índice de vacíos (IV_{1h}), y el índice de saturación de agua (IS_{48h}), en los dos grupos de mortero (YC-S; YC-A), a 28 días de curado. Ambos son parámetros relacionados con la P_A , aunque en este caso la tendencia que presentan frente a las distintas mezclas de mortero empleadas, son distintas; tanto IV como IS, disminuyen ligeramente en las mezclas con menores dosificaciones de cal aérea y árido, relación inversa a la anteriormente descrita para la P_A .

Estas diferencias pueden deberse a que el valor del parámetro IS está directamente relacionado con la tortuosidad del sistema poroso del material, por lo que es posible que estas muestras presenten una mayor P_A y mayor absorción de agua, pero el grado de interconexión de sus poros sea menor. Dado que una gran cantidad de procesos de alteración dependen de la circulación de agua en el interior de los poros, este parámetro es importante para evaluar la durabilidad de los materiales (Charola y Lazzarini, 1986). Cuanto más alto es el coeficiente IS, más elevadas son las probabilidades de alteración de estos materiales, a igualdad de otros factores.

En los morteros YC-S, la saturación de agua a 1 hora (IV) supera el 75% y aumenta ligeramente a las 48 horas del ensayo (IS). Esto indica que la conectividad del sistema poroso en

estos morteros es alta. Por su parte, el valor de estos parámetros es mayor en el grupo YC-A, ya que el IV se sitúa en torno al 90% y algunas muestras alcanzan prácticamente la completa saturación de la porosidad a las 48 horas del comienzo del ensayo (Tabla 104).

Muestras	Morteros YC-S		Morteros YC-A	
	I.V _{1h} (%)	I.S _{48h} (%)	I.V _{1h} (%)	I.S _{48h} (%)
1:1:3	89.9	98.7	98.4	99.6
1:1:2	86.7	90.8	90.7	93.3
1:1:1	87.4	89.0	88.8	90.3
1:0.4:3	86.7	94.7	96.0	97.0
1:0.4:2	84.3	93.0	90.0	91.7
1:0.4:1	74.9	81.1	87.9	90.8
1:0.2:3	80.8	82.8	94.0	95.7
1:0.2:2	78.0	80.1	91.2	92.5
1:0.2:1	77.0	78.7	87.3	88.5

Tabla 104. Resultados del ensayo de absorción libre de agua realizado a las distintas mezclas de mortero YC-S e YC-A a 28 días de tiempo de curado. I.V: Índice de vacíos; I.S: Índice de Saturación.

En la Figura 130, se han representado las curvas de absorción y desorción libre de agua de los morteros, comparando además las curvas de absorción a 28 y a 90 días de tiempo de curado.

Atendiendo a la pauta de absorción de agua de las muestras, podemos indicar que ambos grupos de morteros (YC-S, YC-A) se caracterizan por un comportamiento similar. En todos ellos se ha dado una absorción inicial muy rápida durante la primera hora de ensayo, para dar paso a un tramo con tendencia prácticamente lineal y sin apenas pendiente con una absorción lenta y estable, hasta las 48 horas.

Lógicamente a mayor porosidad accesible, mayor capacidad de absorción de agua tendrán las muestras. Por tanto, son las mezclas con menor proporción de árido curadas a 28 días las que presentan una mayor absorción. Destacan los morteros 1:1:1 de ambos grupos con una absorción que supera el 20% a las 48 horas. El resto de mezclas presentan una absorción inferior y bastante similar entre ellas (Figura 130). Si comparamos ambos grupos, los valores de absorción son algo inferiores a 28 días de curado para los morteros YC-S (10-20%) que en los YC-A (>15%).

Por otra parte y exceptuando al mortero 1:1:1, la absorción disminuye aunque muy ligeramente en los morteros YC-S, tras el ensayo a 90 días. En las muestras correspondientes al grupo YC-A, el valor de absorción se mantiene prácticamente constante, respecto al obtenido a 28 días.

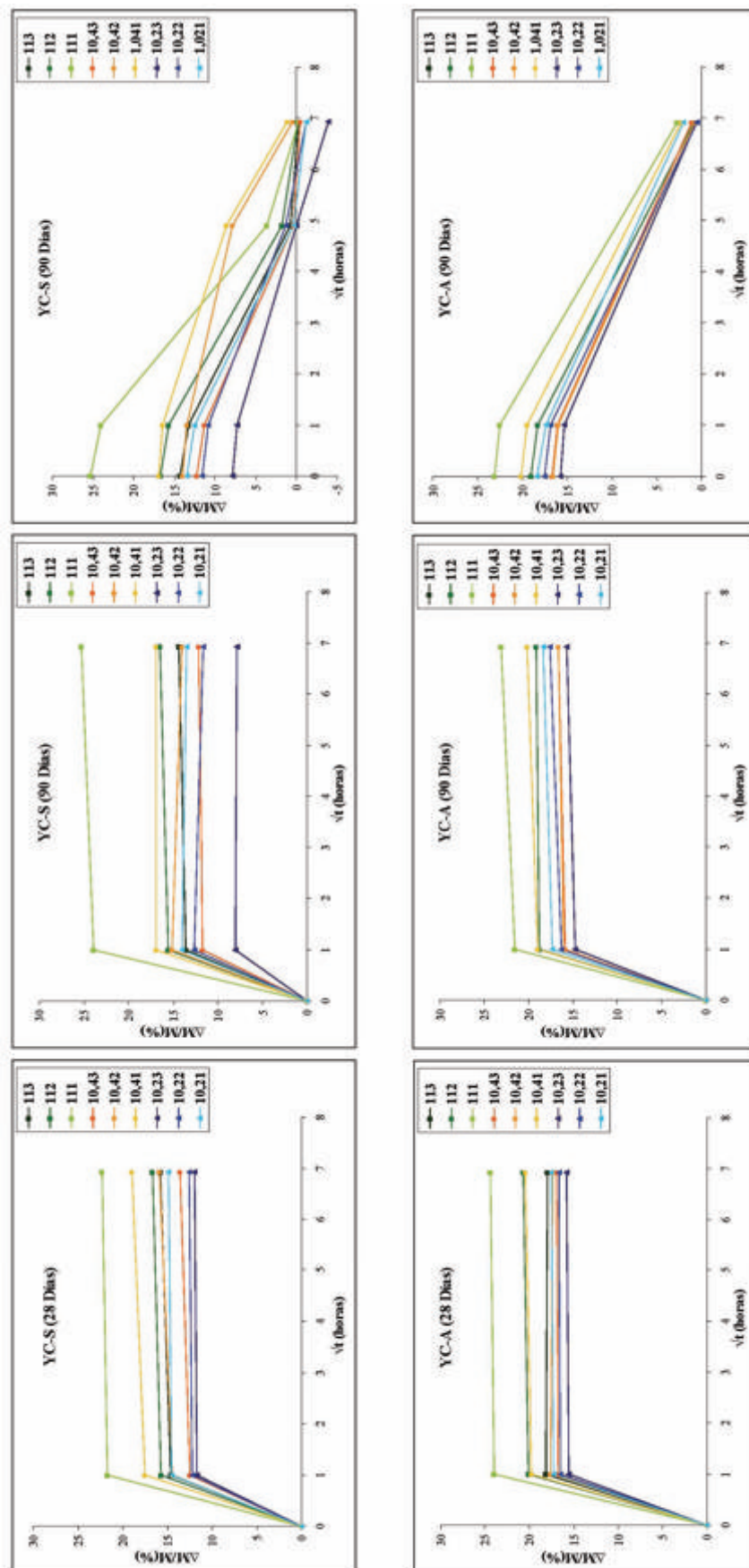


Figura 130. Representación de las curvas de absorción (28 y 90 días) y desorción (90 días) de agua de las distintas mezclas de mortero YC-S e YC-A frente al tiempo.

El ensayo de desorción en las muestras curadas a 90 días revela diferencias claras entre ambos grupos, en cuanto a la pauta de secado se refiere (Figura 130). En ambos grupos, partiendo de las probetas saturadas, el secado se produce en dos partes bien diferenciadas.

En la primera hora, la pérdida de peso es muy lenta y prácticamente inapreciable en el conjunto de las muestras, como se observa en la Figura 130. Es la segunda etapa de secado la que marca las diferencias entre ambos grupos de morteros:

- Todas las muestras YC-A presentan una desorción de agua rápida y continua hasta prácticamente la finalización del experimento a las 48 horas. Algunas de estas probetas superan ligeramente su peso inicial al finalizar el ensayo ($<3\%$), por lo que parte del agua debe quedar atrapada en su sistema poroso.
- En el grupo YC-S hay variaciones en cuanto a la pauta de desorción entre unas mezclas y otras; la mayoría de ellas se secan antes de las 48 horas, perdiendo incluso material durante el transcurso del ensayo. Las muestras 1:0.4:2 y 1:0.4:1, presentan un secado continuo pero más lento, lo que indicaría una distribución de tamaño de poro distinta.

Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM)

A pesar de sus limitaciones, ya comentadas en anteriores capítulos, los resultados obtenidos mediante esta técnica son imprescindibles para conocer el sistema poroso de los morteros diseñados.

La PIM ha permitido por una parte la comparación con los datos calculados a partir de los ensayos hídricos y por la otra, ha sido posible la evaluación del proceso de carbonatación entre las distintas mezclas elaboradas 1, 28 y 90 días, respectivamente, y su implicación en el sistema poroso de los morteros.

Los resultados del análisis de las muestras transcurridas 24 horas desde su fabricación, deben ser tenidos en cuenta con cautela debido a que pueden producirse errores y desviaciones en los valores causados por la poca consistencia del material a este tiempo de curado.

Los parámetros calculados mediante PIM (densidades real y aparente, porosidad, distribución de tamaño y diámetro medio de poro) para los tres grupos de mortero (YC-S; YC-A; Y-S), se recogen en las Tablas 105-107.

Morteros YC-S

Los valores de porosidad medida en las primeras 24 horas, presentan diferencias significativas entre las distintas mezclas. Los morteros con dosificación de yeso/cal como ligante de 1:1 y 1:0.4, presentan una porosidad ligeramente mayor que las respectivas muestras con proporciones de 1:0.2.

Comparando los datos de porosidad de las muestras con idéntica dosificación de ligante, se observa una tendencia clara de aumento de porosidad en las mezclas con menor proporción de árido (Tabla 105).

Si nos fijamos en los resultados obtenidos a 28 días, puede deducirse que los datos de porosidad son bastante concordantes con los calculados mediante saturación de agua en vacío (~30%), con tendencias similares para las distintas mezclas elaboradas. A este tiempo de curado la mayor parte de los morteros aunque de forma mínima, reduce el valor de porosidad.

En cuanto a los resultados a 90 días, cabe decir que son semejantes a los obtenidos en las muestras a 28 días, y únicamente las mezclas con la menor proporción de árido y distinta dosificación de cal (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1), presentan un dato de porosidad inferior al mostrado para el tiempo de conservación de 28 días. Del conjunto de los morteros es destacable la reducción de porosidad observada (~60%) entre 1 y 90 días en la muestra 1:1:1 (Tabla 105).

Este comportamiento de reducción de la porosidad conforme aumenta el tiempo de curado en morteros que contienen cal aérea ya ha sido observado por otros autores (Moorehead, 1986; Cazalla 2000, 2002), que atribuyen esta disminución de la porosidad al proceso de carbonatación en las probetas. Sin embargo, estos autores defienden una reducción del tamaño de acceso de poro como consecuencia del crecimiento de calcita a través del sistema poroso, bien cerrando los poros o bien disminuyendo su tamaño debido al incremento del volumen que ocupa la calcita. Esta disminución del tamaño de poro no ha sido observada en esta investigación, como veremos más adelante.

Por otra parte, si comparamos los resultados a 90 días con los obtenidos en morteros antiguos, se confirma que los valores de porosidad se ajustan en gran medida a los del conjunto de morteros de junta-revestimiento de todos los templos investigados, que se situaban en torno al 30%.

Los resultados referentes a la distribución de tamaño de poro (macroporosidad ($>5\ \mu\text{m}$), microporosidad ($<5\ \mu\text{m}$) y diámetro medio), se recogen en la (Tabla 105).

En la Figura 131, se han representado las curvas porométricas de las distintas mezclas de morteros YC-S, con 28 días de tiempo de curado. Se observa con claridad que la disminución del contenido en cal aérea, provoca un ligero aumento del tamaño de poro, presentando las mezclas 1:0.4 y 1:0.2, valores similares.

Respecto a la distribución de tamaños de poro, dominan los microporos ($<5\ \mu\text{m}$). Si comparamos idénticas mezclas a 28 y 90 días, observamos que la distribución de tamaño de poro es similar, pudiendo diferenciarse los morteros con relación yeso/cal de 1:1 que son más microporosos ($>70\%$ de microporos) por un lado, de las muestras 1:0.4 y 1:0.2 que guardan una relación de macro y microporos semejante (Tabla 105).

La distribución de tamaño de morteros históricos es similar a la de estos materiales, ya que la mayor parte se caracteriza por presentar una población principal de microporos entre 0.1 y 5 μm . En cuanto a la proporción de macro y microporosidad, los morteros de Sta. María Magdalena y Sta. María de la Huerta guardan una relación semejante a la mostrada por las mezclas 1:0.4 y 1:0.2 y distinta a los morteros de San Gil que son más microporosos, al igual que las mezclas 1:1.

Tipo de Mortero	Tiempo de curado	Muestra	Dr (gcm^3)	Da (g/cm^3)	P _{PIM} (%)	MP (>5 μm) (%)	mp (<5 μm) (%)	D. poro (μm)
YC-S	1 DÍA	1:1:3	2.44	1.73	29.0	15.1	84.9	2.5
		1:1:2	2.45	1.70	30.6	8.3	91.7	1.4
		1:1:1	3.02	1.49	50.7	37.6	62.4	2.1
		1:0.4:3	2.48	1.80	27.3	27.6	72.4	3.8
		1:0.4:1	2.48	1.64	34.1	33.3	66.7	3.5
		1:0.2:3	2.51	1.85	26.4	38.1	61.9	4.4
		1:0.2:2	2.60	1.70	28.4	46.5	53.5	4.9
		1:0.2:1	2.20	1.64	35.6	37.2	62.8	4.1
	28 DÍAS	1:1:3	2.45	1.75	28.5	18.8	81.2	2.7
		1:1:2	2.42	1.70	29.7	8.5	91.5	1.8
		1:1:1	2.20	1.13	48.7	22.9	77.1	1.6
		1:0.4:3	2.44	1.81	25.7	43.4	56.6	4.7
		1:0.4:2	2.58	1.80	30.2	51.0	52.6	5.2
		1:0.4:1	2.37	1.61	32.3	45.4	54.6	4.6
		1:0.2:3	2.49	1.86	25.5	54.3	40.0	5.5
		1:0.2:2	2.43	1.77	27.3	47.1	52.9	5.0
		1:0.2:1	2.60	1.76	32.5	53.0	42.3	5.4
	90 DÍAS	1:1:3	2.38	1.64	30.9	30.9	69.1	2.8
		1:1:2	2.60	1.76	32.2	27.9	72.1	2.5
		1:1:1	2.76	1.92	30.3	15.9	84.1	1.8
		1:0.4:3	2.45	1.79	26.9	51.4	48.6	5.3
		1:0.4:2	2.49	1.73	30.6	55.5	44.5	6.1
		1:0.4:1	2.10	1.46	30.7	41.2	58.8	4.1
		1:0.2:3	2.35	1.77	24.6	48.1	51.9	5.1
		1:0.2:2	2.44	1.77	27.3	49.7	50.3	5.1
		1:0.2:1	2.32	1.61	30.7	49.7	50.3	5.2

Tabla 105. Densidad real (Dr) y aparente (Da), Porosidad (P_{PIM}), proporción de macroporosidad (MP, >5 μm) y microporosidad (mp, <5 μm) y diámetro medio de poro (D. poro) de los morteros YC-S, para tiempos de curado de 1, 28 y 90 días.

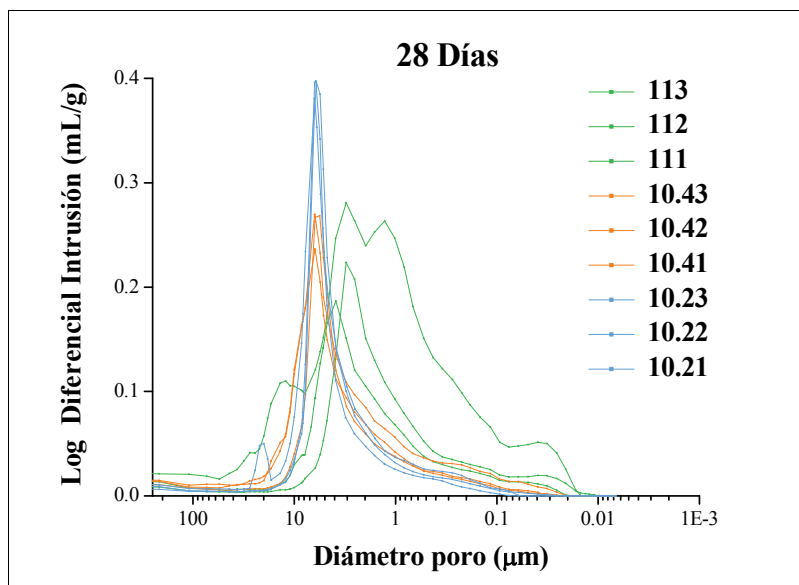


Figura 131. Curvas porométricas (logaritmo diferencial volumen de intrusión, respecto al diámetro de acceso de poro) de las distintas mezclas de morteros YC-S, con 28 días de tiempo de curado.

Si observamos las diagramas porométricos de las Figuras 132-133, podemos destacar que no se han observado diferencias significativas en la distribución de tamaño de poro entre morteros a 28 y 90 días de tiempo de curado. En general, todos los morteros se caracterizan por presentar una población mayoritaria de poros situada en el rango entre 1-10 μm y una fracción de poros entre 0.1-1 μm , bastante significativa en algunas muestras. Por su parte, el rango de macroporos entre 10 y 100 μm no supera en ningún caso el 3% de volumen de poros penetrado.

Morteros YC-A

Los resultados correspondientes al grupo de morteros YC-A, se resumen en la Tabla 106. En cuanto a la porosidad, los valores estimados son siempre mayores a partir del análisis mediante PIM pero se mantienen en torno al 30% en la mayor parte de las muestras analizadas. Estos resultados son compatibles con los obtenidos en los morteros históricos.

La tendencia mostrada por las mezclas respecto a la porosidad es idéntica a la observada en el grupo de morteros YC-S; la porosidad es superior cuando la dosificación de árido es la mínima, respecto a los otros dos tipos de mezclas (Tabla 106).

En esta tipología de morteros no existe una reducción de la porosidad en función del tiempo de curado de las probetas ya que el valor de este parámetro se mantiene más o menos constante si comparamos idénticas mezclas para 1, 28 y 90 días desde su fabricación. Al igual que en el grupo de morteros YC-S, sólo en la muestra 1:1:1 se observa una disminución clara de la porosidad, con respecto al tiempo de curado (Tabla 106).

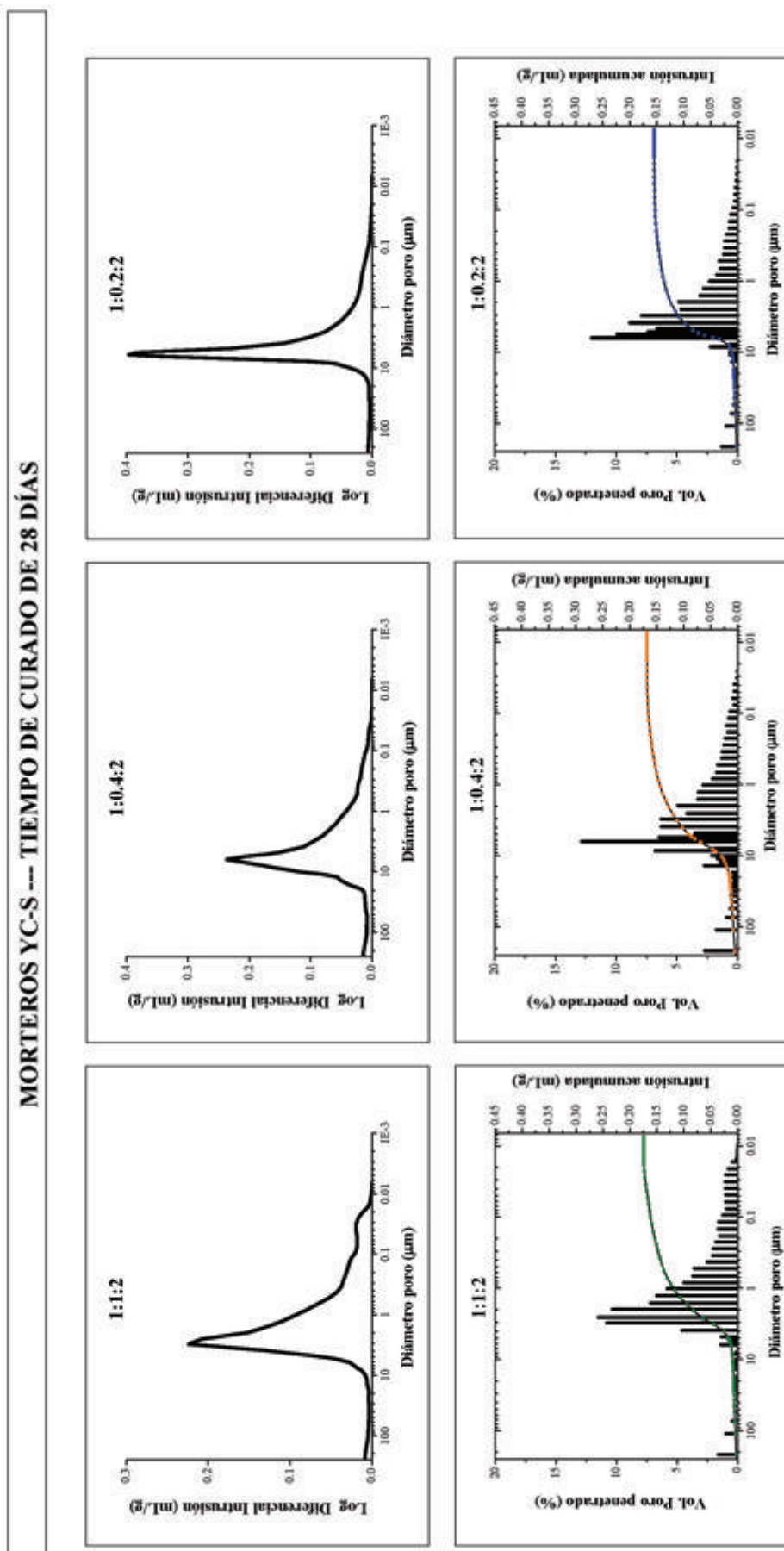


Figura 132. Diagramas porométricos. Mezclas de mortero YC-S analizadas a 28 días de tiempo de curado.

MORTEROS YC-S --- TIEMPO DE CURADO DE 90 DÍAS

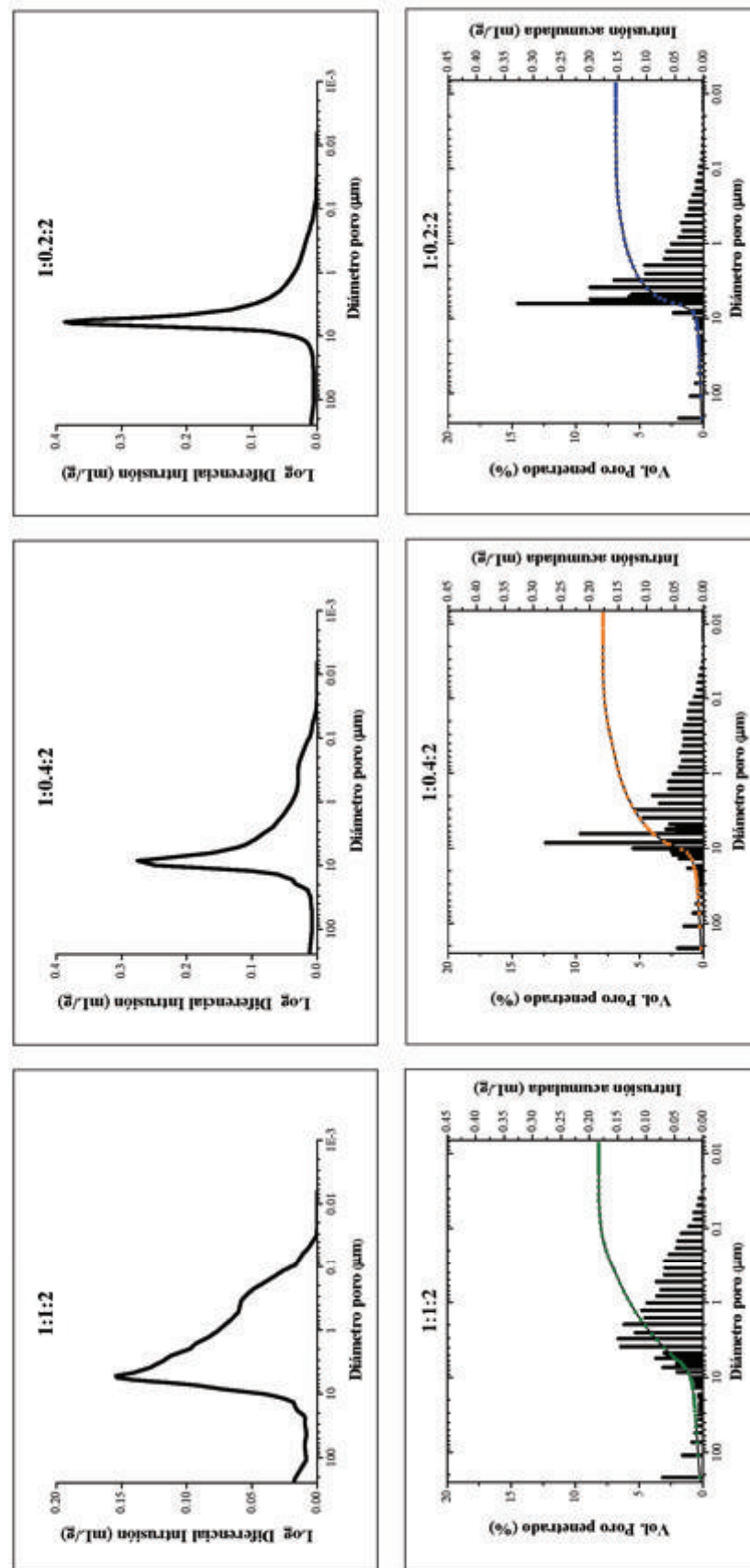


Figura 133. Diagramas porométricos. Mezclas de mortero YC-S analizadas a 90 días de tiempo de curado.

Tipo de Mortero	Tiempo de curado	Muestra	Dr (g/cm ³)	Da (g/cm ³)	P _{PIM} (%)	MP (>5 µm) (%)	mp (<5 µm) (%)	D. poro (µm)
YC-A	1 DÍA	1:1:3	2.20	1.53	30.5	25.5	74.5	2.2
		1:1:2	2.22	1.56	29.7	7.8	92.2	1.5
		1:1:1	2.19	1.26	42.7	4.1	95.9	1.4
		1:0.4:3	2.23	1.58	29.1	23.4	76.6	3.3
		1:0.4:2	2.19	1.56	29.0	8.9	91.1	2.3
		1:0.4:1	2.12	1.31	38.3	7.8	92.2	2.0
		1:0.2:3	2.25	1.60	28.8	9.7	90.3	3.0
		1:0.2:2	2.20	1.53	30.8	6.7	93.3	2.3
		1:0.2:1	2.22	1.45	34.8	6.1	93.9	2.5
	28 DÍAS	1:1:3	2.25	1.56	30.9	23.5	76.5	2.7
		1:1:2	2.20	1.43	35.0	6.1	93.9	2.0
		1:1:1	2.25	1.32	41.1	3.9	96.1	1.5
		1:0.4:3	2.28	1.58	30.8	8.9	91.1	2.7
		1:0.4:2	2.24	1.55	30.6	13.8	86.2	2.6
		1:0.4:1	2.25	1.50	33.6	5.4	94.6	2.2
		1:0.2:3	2.28	1.51	33.9	17.0	83.0	3.2
		1:0.2:2	2.24	1.60	28.9	14.1	85.9	2.8
		1:0.2:1	2.25	1.47	34.6	8.4	91.6	3.0
	90 DÍAS	1:1:3	2.22	1.55	30.0	11.9	88.1	2.4
		1:1:2	2.30	1.59	30.7	6.4	93.6	2.0
		1:1:1	2.25	1.47	34.5	4.8	95.2	1.6
		1:0.4:3	2.29	1.59	30.6	31.5	68.5	3.8
		1:0.4:2	2.24	1.50	33.2	5.5	94.5	2.5
		1:0.4:1	2.26	1.45	35.9	5.4	94.6	2.3
		1:0.2:3	2.21	1.53	30.5	16.7	83.3	3.5
		1:0.2:2	2.24	1.54	31.3	8.4	91.6	2.6
		1:0.2:1	2.24	1.49	33.1	5.4	94.6	2.4

Tabla 106. Densidad real (Dr) y aparente (Da), Porosidad (P_{PIM}), proporción de macroporosidad (MP >5 µm) y microporosidad (mp <5 µm) y diámetro medio de poro (D. poro) de los morteros YC-A, para tiempos de curado de 1, 28 y 90 días.

Por otra parte, resulta llamativo que todos los valores de diámetro medio de poro son muy similares, independientemente de la distinta composición de las mezclas o del tiempo de conservación de las probetas (Tabla 106).

Es destacable que a diferencia del grupo YC-S, estos morteros son muy microporosos, ya que la mayor parte de las muestras analizadas supera el 90% de poros inferiores a 5 μm . Solo las mezclas con mayor dosificación de árido (1:1:3, 1:0.4:3, 1:0.2:3), presentan una proporción de macroporos mayor, que puede superar el 30%.

Estos resultados se ajustan a los obtenidos en morteros históricos del templo de San Gil, donde la microporosidad es muy elevada. Sin embargo, en los otros edificios investigados domina esta fracción de poros pero la macroporosidad es más abundante. Estas diferencias en la distribución del tamaño de poro deben ser tenidas en cuenta por su importancia en la compatibilidad entre ambos materiales y su durabilidad en obra.

Respecto a los diagramas porométricos representados en las Figuras 134-135, cabe decir que todos los morteros, independientemente de la dosificación ligante/árido usada en las mezclas o el tiempo de curado de las probetas, presentan una población mayoritaria de poros situada en el rango entre 1-10 μm . A esta población mayoritaria le acompaña una proporción menor de poros situados entre 0.1 y 1 μm , resultando anecdótica la fracción de macroporos por encima de 10 μm .

Morteros Y-S

En estos morteros el análisis mediante PIM se llevó a cabo a 90 días de curado en distintas mezclas ligante/árido con retardador de fraguado. Además se ha realizado la comparación de los resultados con una muestra sin aditivar, como se recoge en la Tabla 107.

Tipo de Mortero	Tiempo de curado	Muestra	D_r (gcm^3)	D_a (g/cm^3)	P_{PIM} (%)	MP (>5 μm) (%)	mp (<5 μm) (%)	D. poro (μm)
Y-S	90 DÍAS	1:3	2.33	1.74	25.3	5.8	94.2	2.2
		1:2	2.45	1.66	32.4	3.9	96.1	1.7
		1:1	2.43	1.75	28.1	3.6	96.4	2.1
		1:1 (Sin ATt)	2.43	1.41	42.1	4.1	95.9	2.3

Tabla 107. Densidad real (D_r) y aparente (D_a), Porosidad (P_{PIM}), proporción de macroporosidad (MP >5 μm) y microporosidad (mp <5 μm) y diámetro medio de poro (D. poro) de los morteros Y-S, para tiempos de curado de 90 días. ATt: Ácido Tartárico.

Al igual que la mayor parte de las muestras correspondientes al grupo YC-A, todos los morteros analizados de esta tipología, presentan una proporción muy alta de microporos (>90%) y un diámetro medio muy similar y que se sitúa en torno a las 2 μm .

MORTEROS YC-A --- TIEMPO DE CURADO DE 28 DÍAS

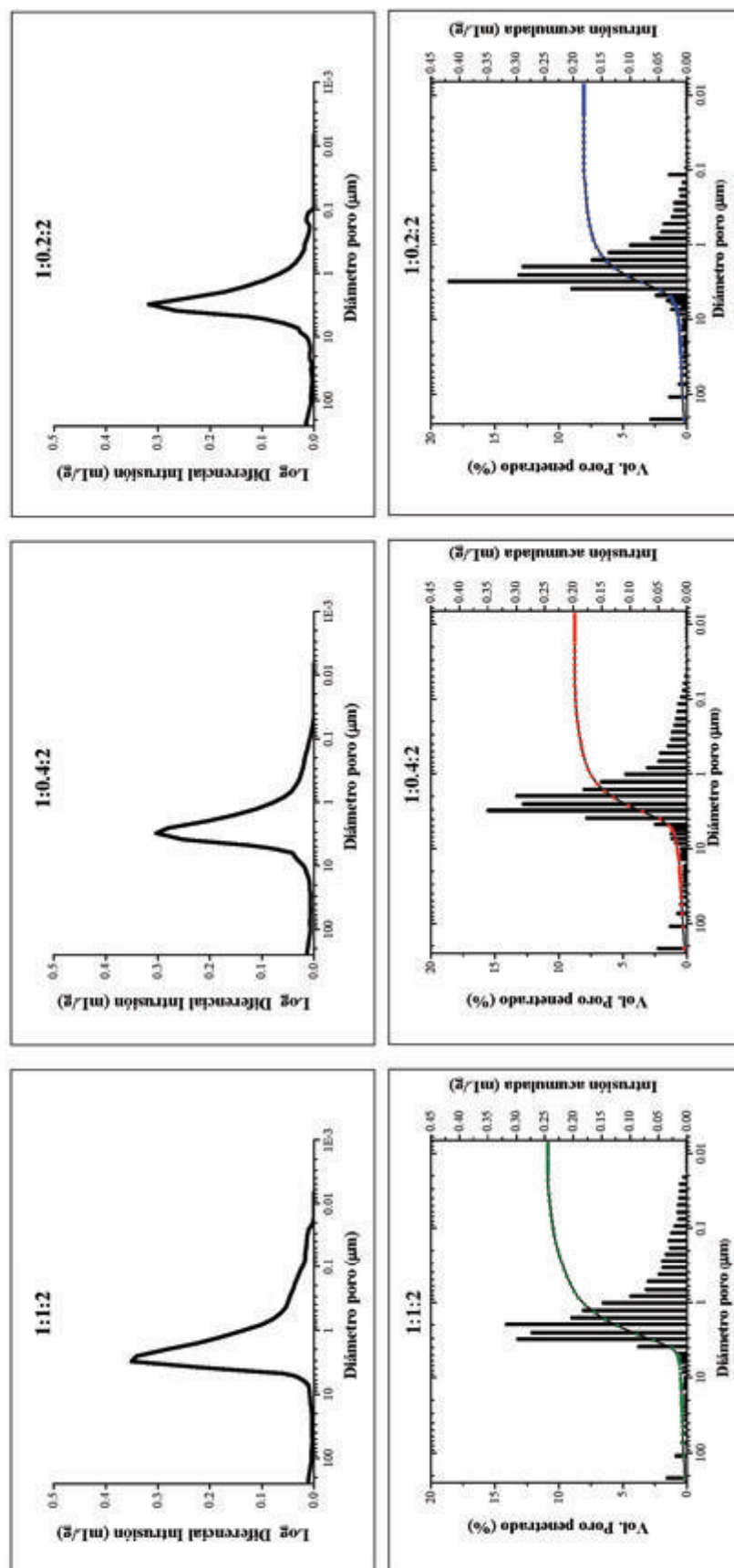


Figura 134. Diagramas porométricos. Mezclas de mortero YC-A analizadas a 28 días de tiempo de curado.

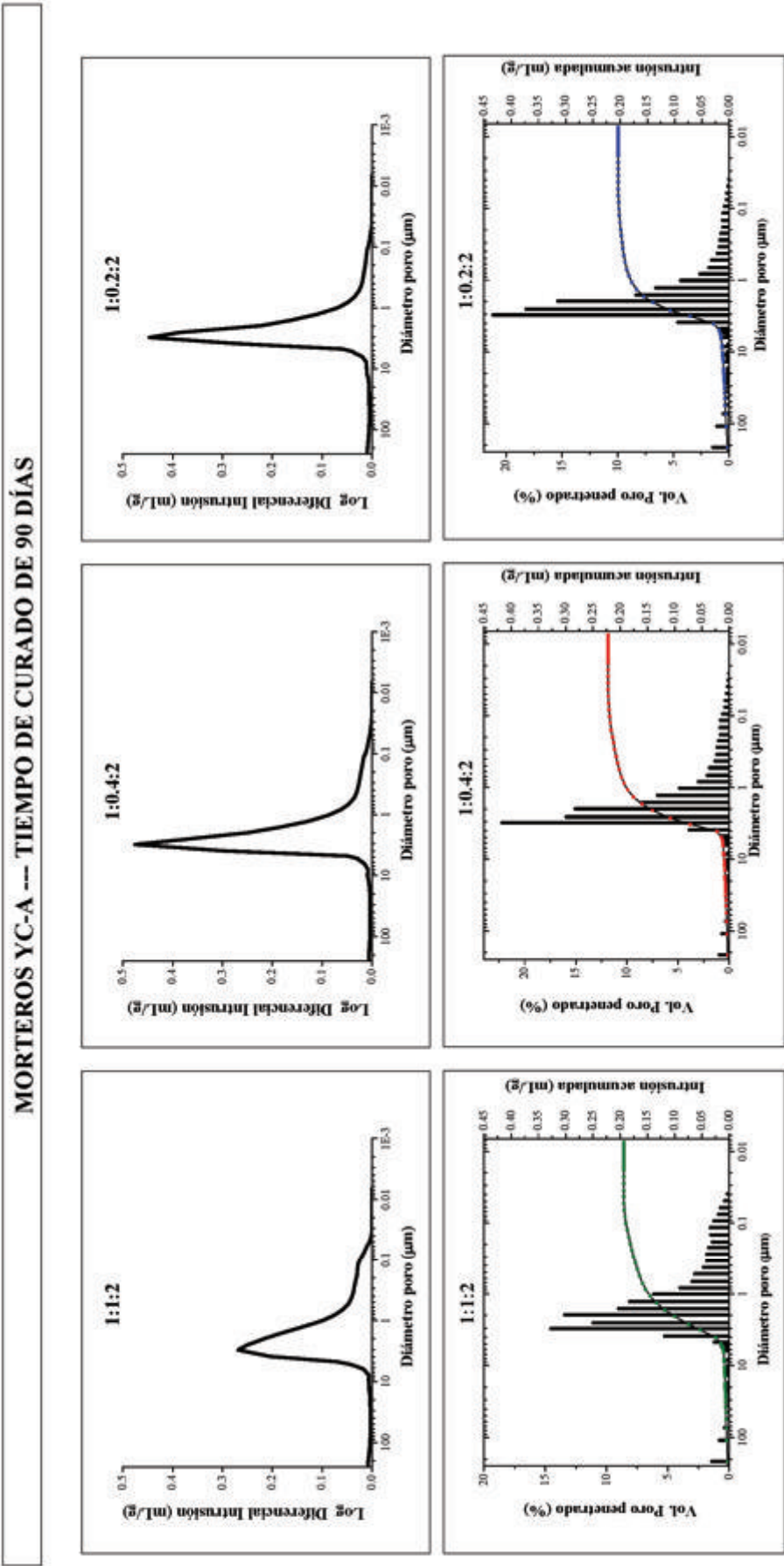


Figura 135. Diagramas porométricos. Mezclas de mortero YC-A analizadas a 90 días de tiempo de curado.

La diferencia más significativa entre muestras con y sin aditivo la encontramos en el valor de la porosidad. Mientras los morteros con retardador presentan porosidades similares a las mostradas por los grupos YC-S e YC-A, con tiempos de curado de 90 días (~30%), la muestra de mortero sin aditivo tiene una porosidad mayor que supera el 40%.

Los diagramas porométricos representados en la Figura 136, reflejan la similitud entre las muestras con y sin aditivo en cuanto a la distribución de tamaño de poro se refiere. Ambas se caracterizan por una única población de poros preferente situado en el rango entre 1 y 10 μm .

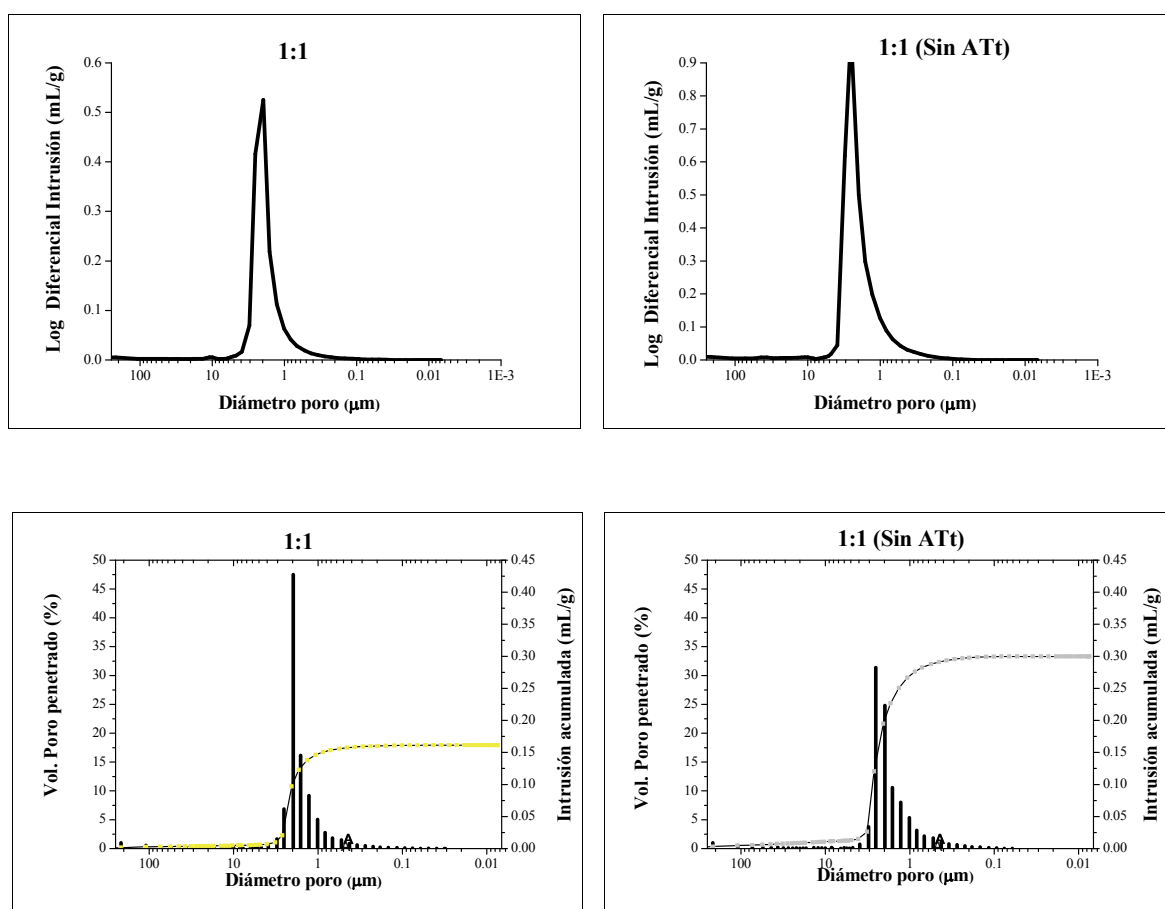


Figura 136. Distintos diagramas porométricos para las muestras 1:1 correspondientes al grupo de morteros Y-S y analizadas a 90 días de tiempo de curado. ATt: Ácido Tartárico.

Succión de agua por capilaridad

La succión por capilaridad puede ser definida como la cantidad de agua absorbida por la base de una probeta del material inicialmente seco, en contacto con una superficie de agua libre. La succión depende de la configuración del sistema poroso del material, tanto de su porosidad total como del grado de conexión y de la distribución de tamaño de los poros (Martínez-Ramírez, 1995).

El ensayo ha sido llevado a cabo en todas las mezclas elaboradas de los grupos de mortero YC-S e YC-A, para tiempos de curado de 28 días. Los resultados del experimento han permitido calcular varios parámetros que quedan recogidos en la Tabla 108. Los materiales han mostrado un comportamiento frente al ensayo bastante homogéneo teniendo en cuenta que las desviaciones típicas de los parámetros calculados son inferiores al 10%.

Muestras	Tiempo Curado días	Morteros YC-S			Morteros YC-A		
		<i>C</i> %	<i>Cc</i> (g/cm ²) x seg ^{1/2}	<i>A</i> cm/seg ^{1/2}	<i>C</i> %	<i>Cc</i> (g/cm ²) x seg ^{1/2}	<i>A</i> cm/seg ^{1/2}
1:1:3	28	0.87	0.25	--	1.10	0.51	2.7
1:1:2		0.99	0.32	--	1.3	0.6	2.8
1:1:1		1.29	0.39	--	1.51	0.69	2.85
1:0.4:3		0.76	0.41	2.75	1.03	0.84	4.25
1:0.4:2		0.89	0.42	3.0	1.09	0.54	3.15
1:0.4:1		1.07	0.48	2.4	1.22	0.49	2.45
1:0.2:3		0.75	0.44	2.85	0.95	0.57	3.7
1:0.2:2		0.80	0.39	2.2	0.97	0.42	2.2
1:0.2:1		0.91	0.36	2.2	1.08	0.36	2.1

Tabla 108. Resultados del ensayo de succión de agua por capilaridad realizado en las distintas mezclas de mortero YC-S e YC-A, a los 28 días de curado. *C*: Coeficiente de absorción capilar; *Cc*: Coeficiente de capilaridad; *A*: Coeficiente de penetración capilar.

El parámetro *C*, representa la masa de agua succionada respecto a la superficie y se expresa en tanto por ciento de absorción a las 24 horas, tras finalizar el ensayo. El coeficiente de capilaridad (*Cc*), corresponde a la pendiente de la curva de succión en los primeros minutos del ensayo frente a la raíz cuadrada del tiempo. Por su parte, el coeficiente de penetración capilar (*A*), cuantifica la altura alcanzada por el agua succionada en función de la raíz cuadrada del tiempo. Este coeficiente corresponde de nuevo a la pendiente de la curva construida con los datos medidos en los primeros minutos del ensayo (Figuras 137-138).

Las curvas de absorción capilar representadas en la Figura 137, permiten evaluar el comportamiento de los morteros durante el ensayo de succión y relacionar este proceso con la porosidad de los materiales y con el grado de conexión de su sistema poroso. El conjunto de morteros ensayado se caracteriza por una alta velocidad de absorción capilar, indicando una buena conectividad de su sistema poroso. En las curvas se han diferenciado dos fases de absorción:

1.- Una fase inicial caracterizada por un incremento de peso lineal por unidad de superficie que se corresponde con el relleno progresivo de la porosidad accesible al agua. La pendiente de esta curva representa el coeficiente de capilaridad (C_c). Se ha observado que la duración de esta fase varía en ambos grupos entre los primeros 15 y los 90 minutos, siendo algo menor en los morteros YC-A.

2.- La fase final del ensayo se caracteriza por una estabilización del contenido en agua con una absorción capilar muy lenta. La pendiente de la curva tiende a estabilizarse de forma asintótica.

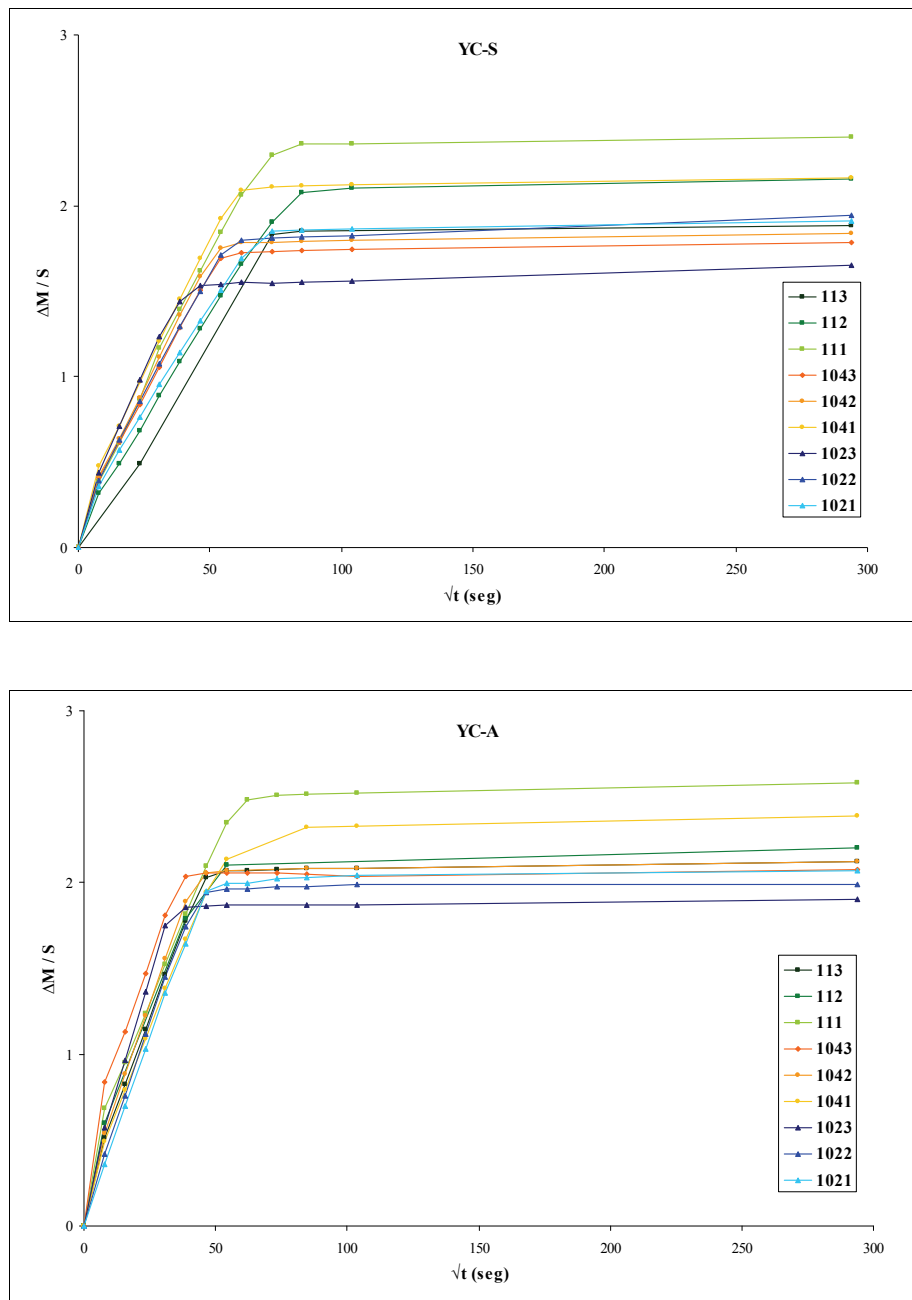


Figura 137. Incremento de peso por superficie ($\Delta M / S$) frente al tiempo (t), en el ensayo de succión de agua por capilaridad para morteros YC-S (arriba) y morteros YC-A (abajo).

En los morteros YC-S (Figura 137), existe una estrecha relación entre la absorción por capilaridad y la porosidad accesible, ya que son las muestras más porosas (1:0.4:1 y sobre todo 1:1:1), las que mayor succión presentan, aunque lo hacen a una velocidad más lenta que el resto. La probeta con menor porosidad (1:0.2:3), absorbe con mayor rapidez el agua pero al finalizar el ensayo es la que menos succión total presenta.

Los morteros YC-A, presentan idéntico comportamiento de succión (Figura 137). El factor C medido a las 24 horas, que es siempre mayor en estos últimos morteros, confirma esta relación mostrando las mezclas la misma tendencia que la mostrada frente a la porosidad; aumenta conforme la proporción de árido es menor en los materiales.

Por otra parte, se observa un aumento en la velocidad de succión relacionado con la distribución de tamaño de poro, ya que se cumple que las muestras más microporosas que corresponden en general al grupo de morteros YC-A, absorben con mayor rapidez el agua por capilaridad (Figura 137).

Aunque su análisis es menos común en el estudio del sistema poroso de materiales de construcción históricos (Torraca, 1986; Ruiz de Argandéa *et al.*, 2008), otro de los factores calculado en esta investigación a partir del ensayo de succión es la penetración capilar (A). Para su determinación se midió con un calibre digital a distintos intervalos de tiempo, la altura alcanzada por el agua en la línea vertical central de las cuatro caras laterales de cada probeta. El valor de ascensión capilar en cada intervalo ha sido la altura media de los cuatro valores medidos.

Este parámetro no ha sido estimado en las mezclas con relación de yeso-cal de 1:1 correspondientes a los morteros YC-S (Tabla 108). La penetración capilar, está influenciada fundamentalmente por el tamaño de los capilares de los morteros, que condiciona a su vez la velocidad y altura que alcanza el agua. Capilares más pequeños provocan una mayor presión capilar, menor peso del agua que asciende y por tanto mayor altura alcanzada.

Como se observa en la Figura 138, la velocidad de ascenso capilar del agua es, en general, mayor en el grupo YC-A, correspondiente a morteros más microporosos que en el grupo YC-S. Sin embargo, las curvas de ambos grupos presentan un aspecto bastante similar, con un primer tramo mas rápido y posteriormente otro más lento, hasta que el frente del agua alcanza todas las zonas de la parte superior de la probeta. En la mayor parte de las muestras con árido yesífero (YC-A) el agua alcanza su máxima altura por ascenso capilar antes de 15 min, mientras que los morteros YC-S, se estabilizan ligeramente mas tarde (~25 min).

Además, en ambos grupos las muestras con menor velocidad relativa de ascenso capilar son mezclas con menor proporción de árido (1:0.4:1, 1:0.2:1). Esta tendencia se corresponde con la mostrada por el valor de penetración capilar recogido en la Tabla 108 y es justamente la inversa a la presentada por el coeficiente de absorción capilar, como comentábamos anteriormente. Por tanto,

en este caso el control de la penetración capilar se ve influenciado por la distribución de tamaño de poro y no tanto por la porosidad accesible al agua de los materiales.

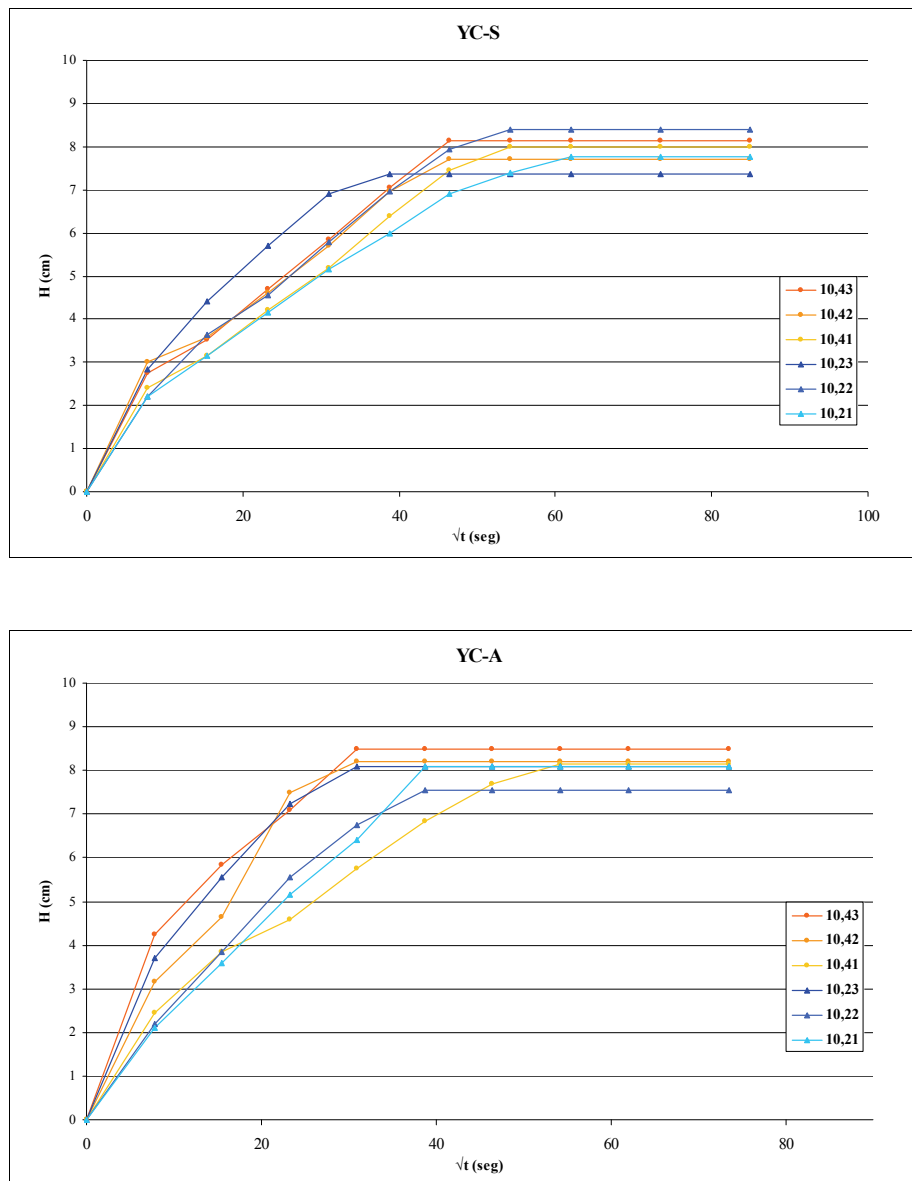


Figura 138. Evolución de la altura del agua (H) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t), en el ensayo de succión de agua por capilaridad para morteros YC-S (arriba) y morteros YC-A (abajo).

4.6.6 Comportamiento de los morteros frente a ensayos de envejecimiento acelerado

El agua está considerada como el agente de degradación que más incide en el deterioro de los morteros, siendo responsable de la mayoría de las patologías que habitualmente podemos encontrar en este tipo de materiales de construcción. A la hora de efectuar una reparación de los materiales que pretenda ser efectiva, se deben realizar ensayos de envejecimiento acelerado 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 suelen producir de forma aislada en un edificio si no que generalmente se combinan varios de modo simultáneo.

Muchos son los autores que coinciden en que los mecanismos de deterioro más frecuentes en morteros son los procesos de disolución y la congelación del agua y la cristalización de sales en el interior de los poros (Martínez-Ramírez, 1995; Luxán *et al.*, 1996; Martínez-Ramírez *et al.*, 1997; Mas i Barberá, 2006). El agua puede actuar de varias formas en el interior de estos materiales. La humedad contenida en los poros, puede favorecer los procesos de disolución de los distintos componentes del mortero (yeso, calcita, portlandita). Por otra parte, la congelación del agua infiltrada capilarmente, puede ejercer una presión interna que degrada progresivamente el material. De forma similar puede actuar la cristalización de sales solubles en el interior del sistema poroso.

Es bien conocida la vulnerabilidad del yeso a los procesos de disolución, causados por su solubilidad en agua. Según (Arredondo, 1961), esta solubilidad es de 10 g por litro a temperatura ambiente, aunque como indican otros autores (Alejandre, 2002; Sanz, 2009), la sensibilidad del yeso se encuentra realmente en la rápida pérdida de resistencia que experimenta este material al absorber agua, lo que ha provocado el rechazo histórico a su empleo en lugares expuestos a la acción de este agente de deterioro.

Atendiendo a estos datos, se pretende en este apartado valorar el comportamiento de los morteros diseñados frente a la acción del agua para su posible uso en fábricas exteriores. Para evaluar el deterioro en los materiales de restauración, los ensayos de alterabilidad seleccionados fueron los de ciclos de humedad-sequedad y hielo-deshielo, siendo realizados en el conjunto de mezclas de los grupos YC-S e YC-A para tiempos de curado de 28 días. Se emplearon un total de 72 probetas en (cuatro probetas de cada mezcla en cada ensayo) (Figura 139).

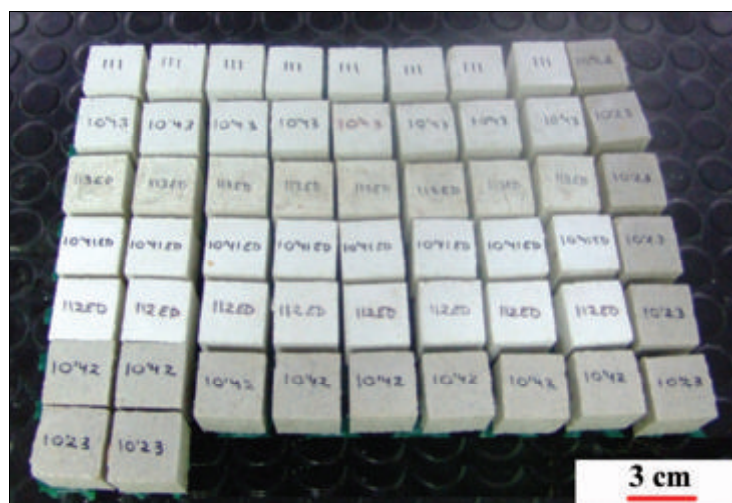


Figura 139. Probetas correspondientes al grupo YC-S que fueron utilizadas para la realización de los ensayos de envejecimiento acelerado.

En cada uno de los ensayos fueron realizados controles periódicos que consistieron en la determinación de la pérdida de peso de las muestras y en la observación visual de los defectos encontrados durante el transcurso y una vez finalizado el experimento. Las variaciones de peso se determinaron por diferencia de pesada antes y después de someter a las probetas al ensayo. Estas variaciones se determinaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$[P_f - P_0 / P_0] \times 100$$

siendo P_0 el peso inicial de las muestras y P_f el peso una vez finalizados los ensayos, de manera que valores positivos indican una ganancia de peso por parte de las muestras y valores negativos una pérdida del mismo.

4.6.6.1 Ciclos de humedad-sequedad

De los ensayos de envejecimiento acelerado, los ciclos de humedad-sequedad son los que menos han afectado a la durabilidad de los morteros, como ya ocurriera en los materiales cerámicos analizados en esta investigación.

Como se recoge en la Tabla 109, en los morteros del grupo YC-S, la pérdida de peso no supera el 1%, en ninguna de las mezclas tras finalizar el ensayo. En los morteros del grupo YC-A, el comportamiento de las probetas es también bastante aceptable ya que no se supera el 3% de pérdida de peso, siendo este mayor en los morteros elaborados con la mayor proporción de árido (1:1:3, 1:0.4:3; 1:0.2:3).

Muestras	Nº Ciclos	Morteros YC-S		Morteros YC-A	
		<i>Pérdida de peso</i> (%)	<i>D.T</i> %	<i>Pérdida de peso</i> (%)	<i>D.T</i> %
<i>1:1:3</i>	15	-0.20	0.07	-1.70	0.51
<i>1:1:2</i>		-0.23	0.05	-1.11	0.25
<i>1:1:1</i>		-0.35	0.09	-0.5	0.23
<i>1:0.4:3</i>		-0.81	0.17	-2.75	0.60
<i>1:0.4:2</i>		-1.02	0.13	-1.74	0.31
<i>1:0.4:1</i>		-0.96	0.52	-1.27	0.11
<i>1:0.2:3</i>		-0.77	0.16	-2.16	0.19
<i>1:0.2:2</i>		-1.06	0.26	-1.41	0.24
<i>1:0.2:1</i>		-0.84	0.13	-0.33	0.10

Tabla 109. Valores de pérdida de peso (%) y desviación estándar (*D.T*) para las distintas mezclas de mortero de los Grupos YC-S e YC-A, respectivamente, al finalizar el ensayo de ciclos de humedad-secado.

En la (Figura 140), se representan las curvas de las variaciones de peso respecto al número de ciclos para ambos grupos de mortero (YC-S e YC-A). Tras un aumento considerable de peso (que puede llegar a ser del orden del 20%) por la inmersión en agua de las probetas totalmente secas en el primer ciclo, el peso se mantiene prácticamente constante hasta finalizar el ensayo.

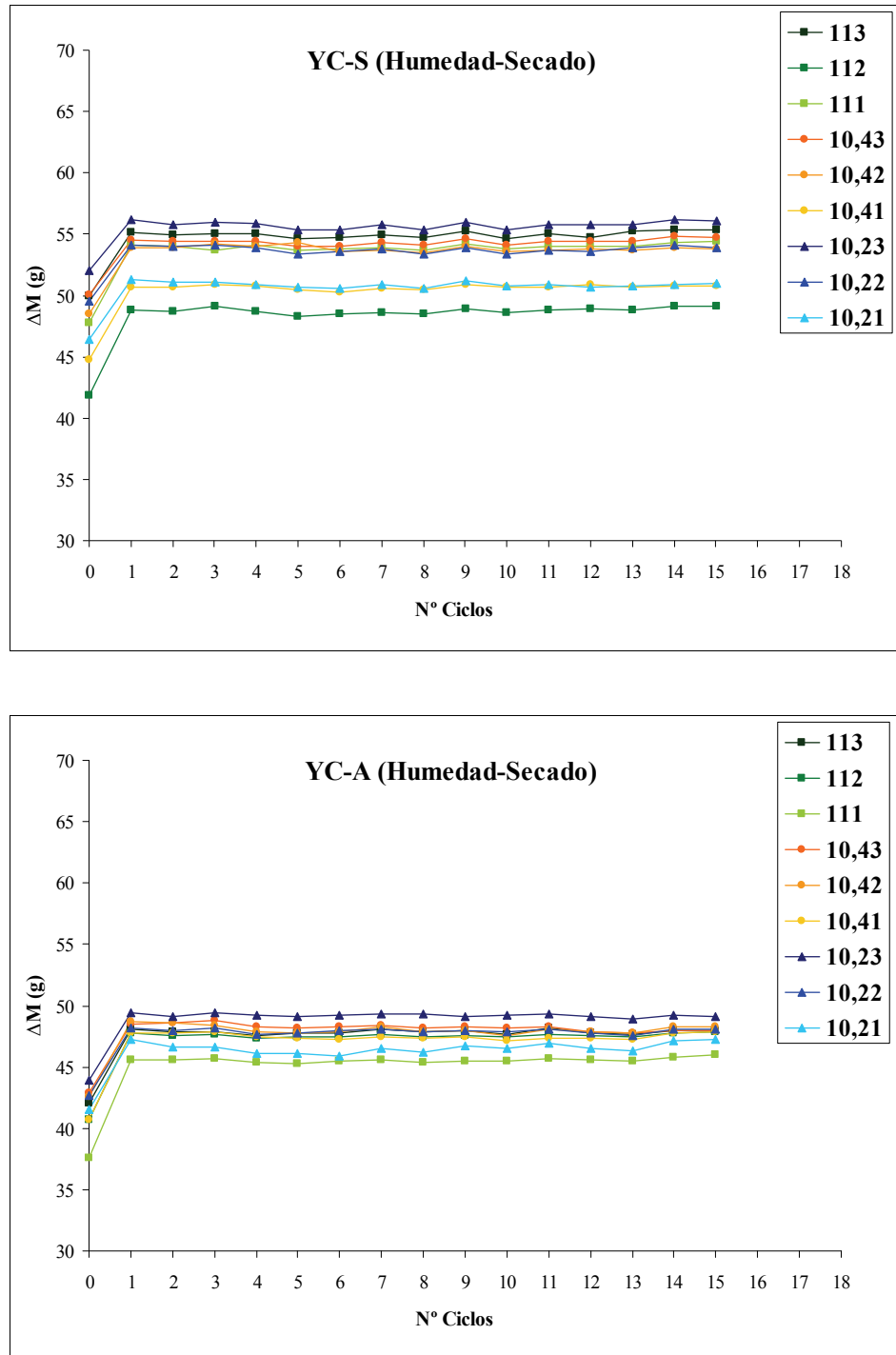
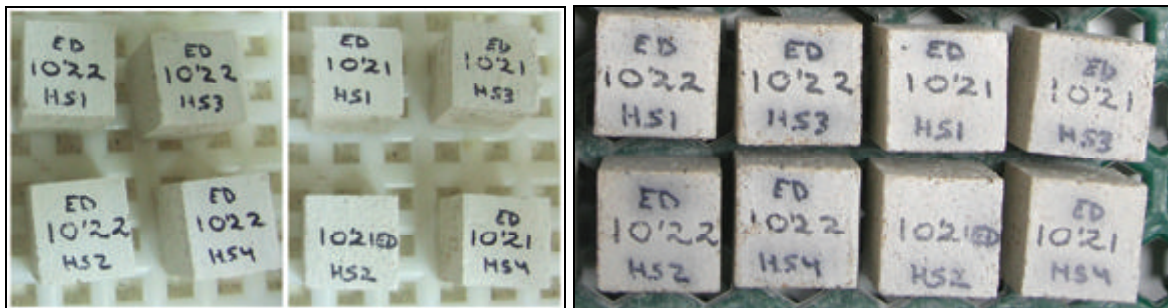


Figura 140. Ensayos de humedad-sequedad para las distintas mezclas de mortero de los Grupos YC-S (arriba) e YC-A (abajo). Se han representado las variaciones del peso (g) respecto al número de ciclos efectuados.

Los defectos identificados son casi inapreciables aunque se han observado pequeñas modificaciones superficiales durante el ensayo, que son más evidentes en las muestras correspondientes al grupo YC-A (Figura 141):

- Picado superficial (*P*), que hace 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 material (*PM*) en superficie, generada por procesos de disolución diferencial de la matriz de los morteros. Esta pérdida puede provocar que el árido quede expuesto, como se observa en la Figura 141.

MORTEROS YC-S



MORTEROS YC-A

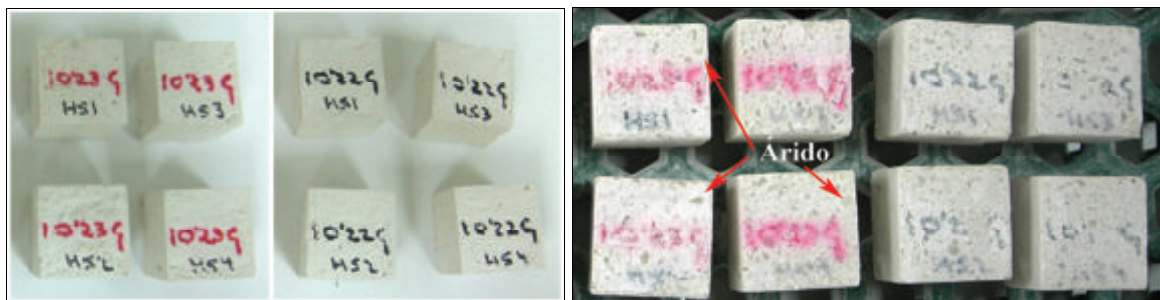


Figura 141. Comparación entre las probetas de mortero antes (izqda) y después (dcha) de la realización del ensayo mediante ciclos de humedad-sequedad. Se observa como en el grupo YC-S los defectos son inapreciables, mientras que en el grupo YC-A son evidentes morfologías de deterioro como el picado o la pérdida de material superficiales, que dejan el árido al descubierto.

4.6.6.2 Ciclos de hielo-deshielo

Al contrario de lo que ocurría en el ensayo de humedad-secado, los efectos provocados en los materiales a partir del ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo han sido muy diferentes según el tipo de mortero analizado, por lo que cada grupo (YC-S, YC-A), será tratado por separado.

Los tipos de deterioro observados en las probetas han sido principalmente: picado superficial (*P*), formación de grietas y fisuras (*G*), redondeamiento de aristas (*A*), abombamientos en la superficie (*Ab*), saltados (*S*), pérdida de material (*PM*) y el completo desmoronamiento de la probeta (*DM*). Este último ha llegado a ocasionar la destrucción total de la probeta en algunos morteros. Las principales morfologías de deterioro observadas en cada grupo de morteros se resumen en la Tabla 110.

Tipología de Mortero	Muestras	Defecto observado						
		<i>P</i>	<i>A</i>	<i>Ab</i>	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>PM</i>	<i>D</i>
YC-S	<i>1:1:3</i>	+	+			+	+	
	<i>1:1:2</i>	+	+	+	+		+	
	<i>1:1:1</i>	+				+	+	
	<i>1:0.4:3</i>	+		+	+		+	
	<i>1:0.4:2</i>	+	+				+	
	<i>1:0.4:1</i>	+	+				+	
	<i>1:0.2:3</i>	+		+			+	
	<i>1:0.2:2</i>	+		+	+		+	
	<i>1:0.2:1</i>						+	
YC-A	<i>1:1:3</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:1:2</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:1:1</i>	+	+				+	
	<i>1:0.4:3</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:0.4:2</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:0.4:1</i>	+				+	+	
	<i>1:0.2:3</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:0.2:2</i>	+	+		+	+	+	+
	<i>1:0.2:1</i>	+				+	+	

Tabla 110. Tipos de defectos observados en las distintas mezclas de cada grupo de morteros durante el ensayo de ciclos de hielo-deshielo. *P*: picado superficial; *G*: formación de grietas y fisuras; *A*: redondeamiento de aristas; *Ab*: abombamiento de la superficie; *S*: saltado; *PM*: pérdida de material (*PM*); *D*: desmoronamiento de la probeta.

Morteros YC-A

Los morteros elaborados con árido yesífero han presentado el peor comportamiento en cuanto a que han sido los que mayores y más intensos deterioros presentaban al finalizar el ensayo.

Únicamente cuatro de los nueve tipos de mezclas ensayadas han superado los 30 ciclos de hielo-deshielo, llegando numerosas probetas a la destrucción total (Figura 142).

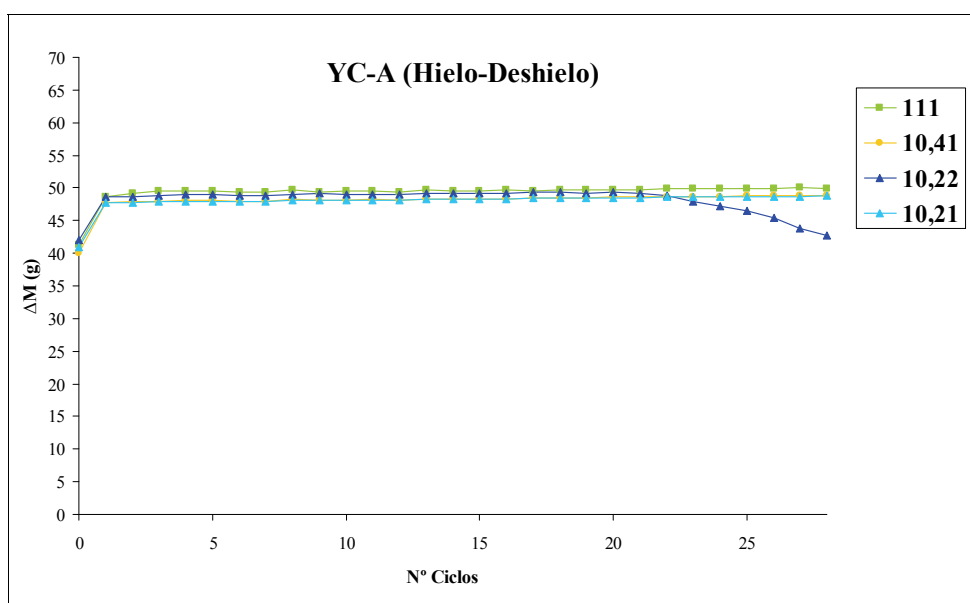
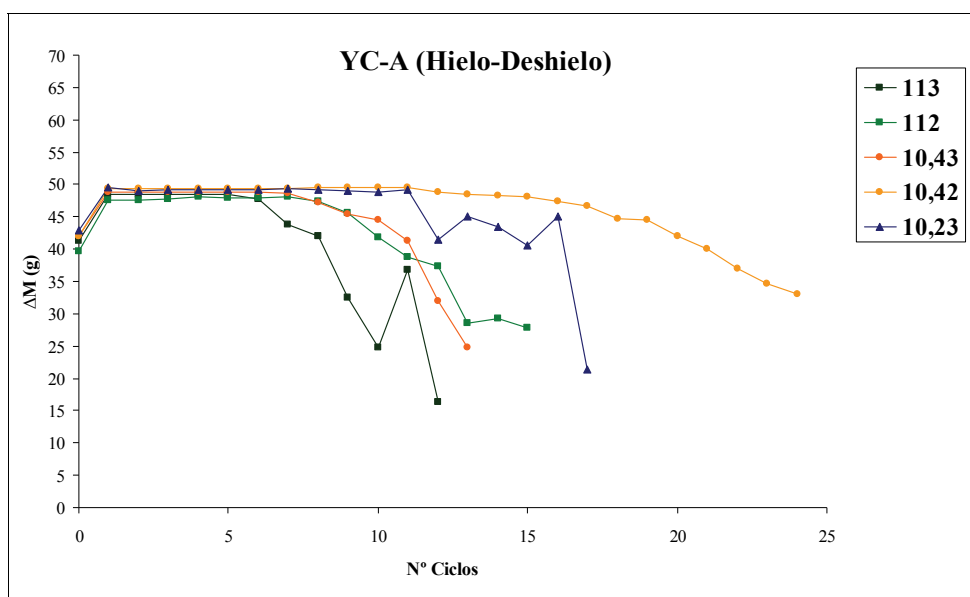


Figura 142. Curvas de las variaciones de peso (%) respecto al número de ciclos durante el ensayo de ciclos de hielo-deshielo para los morteros del grupo YC-A. Mezclas que no han superado el ensayo (arriba). Mezclas que han finalizado el ensayo (abajo).

Entre los morteros que no han culminado el ensayo, todas las mezclas han tenido un comportamiento muy similar caracterizado por una ganancia de peso de las probetas entre el 15 y el 20% en el ciclo inicial, que se mantiene más o menos constante en los primeros ciclos, para

posteriormente perder peso progresivamente a lo largo del ensayo. Las mezclas con la mayor dosificación de árido (1:1:3, 1:0.4:3, 1:0.2:3), son las que menos ciclos resistieron, entre 12 y 15 (Figura 142).

Por su parte, entre los cuatro tipos de mezclas que han superado los 30 ciclos tras el primer ciclo, el peso se mantiene prácticamente constante hasta finalizar el ensayo (Figura 142). El mortero 1:0.2:2 es el que presenta la mayor pérdida de peso, superior al 10%. Las otras tres mezclas, que coinciden en ser las elaboradas con una menor dosificación de árido (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1), sufren una pérdida de peso inferior. Por tanto, es evidente que los resultados obtenidos están condicionados por la cantidad de árido añadido en las mezclas.

Las morfologías de deterioro observadas para la mayor parte de las mezclas de este grupo de morteros han sido muy diversas y se recogen a su vez en la Tabla 110.

Como se observa en la Figura 143, en las mezclas que no han superado los 30 ciclos el deterioro se produce de forma secuencial y progresiva durante el transcurso del ensayo. Así, en los primeros ciclos son muy frecuentes el picado y el saltado de material además de la presencia de pequeñas fisuras y grietas (1). Conforme avanza el número de ciclos efectuados, el redondeamiento de las aristas es muy evidente y la pérdida de material es considerable (2). El último efecto que se produce es el completo desmoronamiento de la probeta (3).

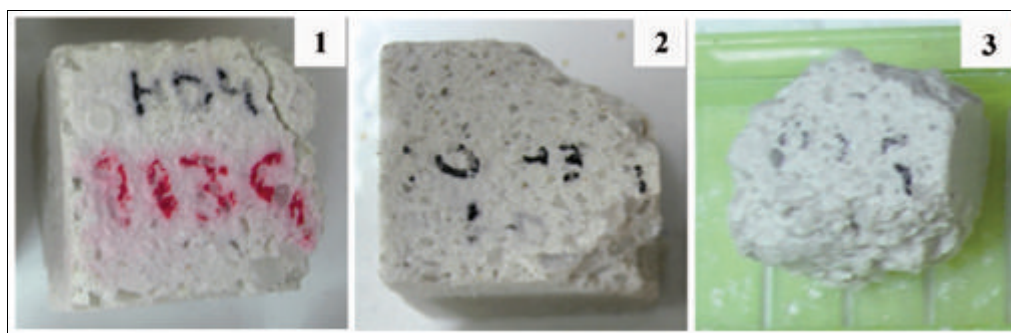


Figura 143. Distintos defectos observados en las probetas del grupo de morteros YC-A durante la realización del ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo. 1: Picado y saltado superficiales (P, S) y agrietamiento (G) (esquina derecha); 2: Redondeamiento de aristas (A) y pérdida considerable de material; 3: Desmoronamiento de la probeta.

Los defectos observados son de nuevo mucho más leves en las mezclas que han superado el ensayo, y en concreto en las elaboradas con la menor dosificación de árido (1:1:1, 1:0.4:1, 1:0.2:1) (Figura 144).

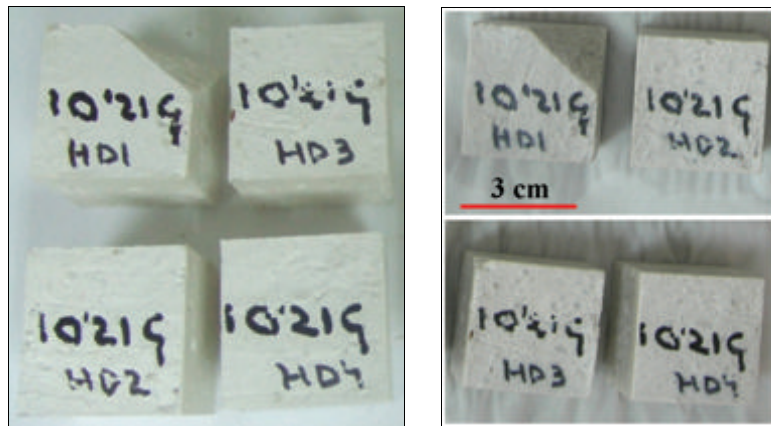


Figura 144. Comparación entre las probetas de mortero 1:0.2:1 antes (izqda) y después (dcha) de la realización del ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo. Se observa como en este mortero los defectos son inapreciables.

Morteros YC-S

Los morteros elaborados con árido cuarcítico han presentado un buen comportamiento frente al ensayo de hielo-deshielo puesto que todas las mezclas han superado los 30 ciclos de duración del experimento.

Los resultados presentan dispersiones elevadas en algunas mezclas, aunque debe destacarse que la pérdida de peso no supera el 5% en ninguna muestra. Esta pérdida es menor en las mezclas con proporciones bajas de árido y a su vez con la menor dosificación de cal aérea. El comportamiento de las curvas de variación de peso respecto al número de ciclos no refleja grandes variaciones durante el transcurso del ensayo en el conjunto de morteros (Figura 145).

Por otra parte, el grado de deterioro causado por los ciclos de hielo-deshielo ha sido bastante menor que el producido en el grupo de morteros YC-A (Figura 146). Las principales morfologías de alteración observadas en este grupo de morteros han sido el picado superficial (P) y una ligera pérdida de material (PM) conforme avanzaba el ensayo. Además, en algunas probetas se han identificado saltados superficiales (S), el desgaste de aristas (A) y pequeñas fisuras (G) (Tabla 110).

Si comparamos con los defectos encontrados en los morteros YC-A, es destacable que, como se puede ver en la Figura 146, en algunas de estas muestras se han observado leves abombamientos (Ab) originados en la superficie de las probetas tras la realización de los primeros 10 ciclos de hielo-deshielo.

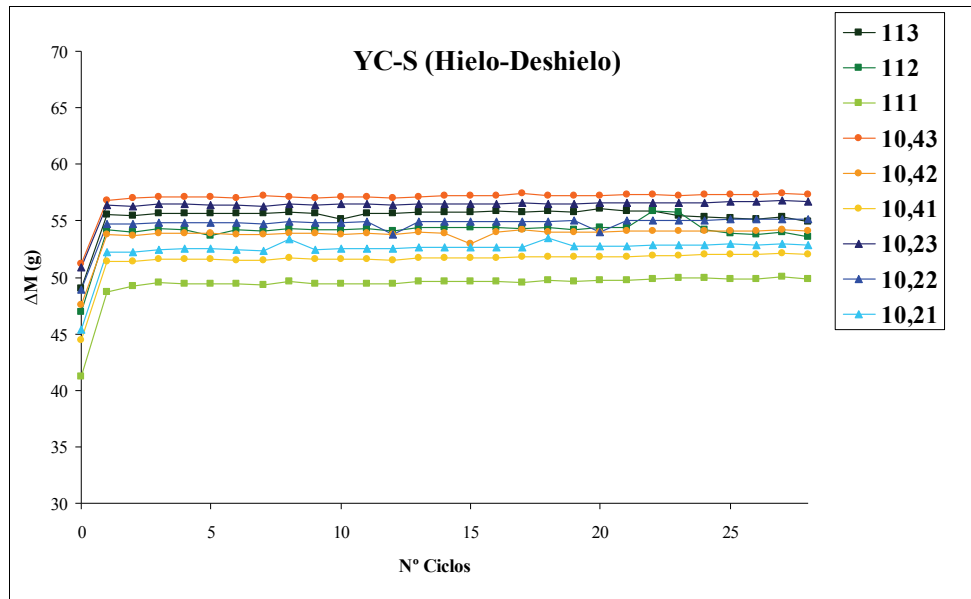


Figura 145. Curvas de las variaciones de peso (%) respecto al número de ciclos durante el ensayo de ciclos de hielo-deshielo para los morteros del grupo YC-S. Todas las mezclas han finalizado el ensayo.

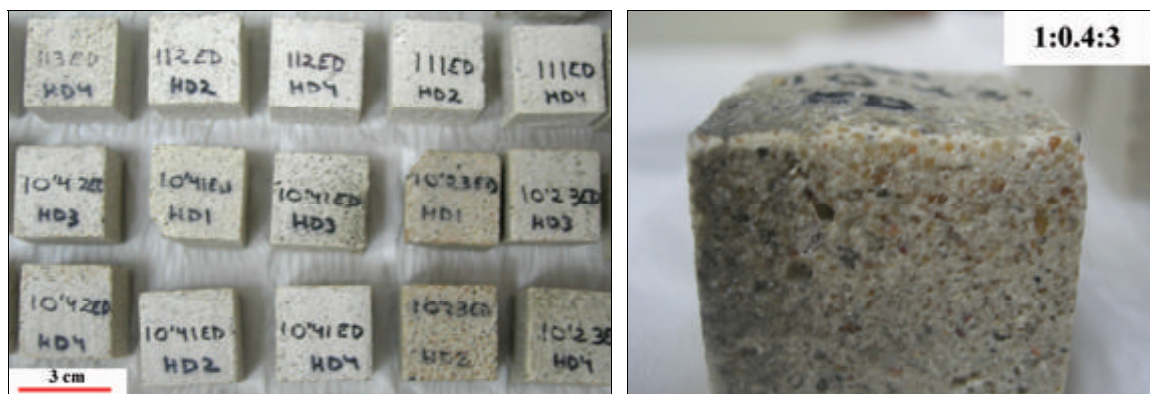


Figura 146. Izquierda: Distintas probetas del grupo de morteros YC-S, tras la finalización del ensayo mediante ciclos de hielo-deshielo. Se observan algunos defectos como Picado y saltado superficiales (P, S) y desgaste de aristas (A). Derecha: Probeta correspondiente al mortero 1:0.4:3 cuya superficie muestra un ligero abombamiento (Ab).

4.7 Discusión general y Conclusiones

4.7.1 Valoración de la calidad técnica de los morteros diseñados

El proceso de elaboración del conjunto de los morteros diseñados ha proporcionado resultados satisfactorios en cuanto a que se han obtenido probetas de mortero sin defectos a simple vista y que presentan un correcto desmoldado. Las modificaciones de las normas UNE-EN llevadas a cabo para morteros mixtos de yeso-cal han simplificado la metodología de fabricación de estos materiales y facilitado su reproducibilidad en el laboratorio. El empleo de ácido tartárico como aditivo retardador de fraguado se ha revelado determinante a la hora de elaborar mezclas con una adecuada consistencia y buena trabajabilidad. Asimismo, las dosificaciones propuestas son correctas ya que han permitido elaborar mezclas de mortero homogéneas, que no presentan excesos ni defectos en la proporción de sus componentes.

4.7.1.1 Caracterización de los morteros mediante distintas técnicas analíticas

A partir de la caracterización de los tres grupos de morteros fabricados mediante distintas técnicas analíticas podemos destacar lo siguiente:

Morteros YC-S

Estos morteros presentan bajo el MO un correcto mezclado de los componentes del ligante así como una amplia distribución de tamaños del árido que favorece una óptima adherencia entre la pasta y los agregados. Es destacable a su vez que no han sido diferenciadas grietas ni fisuras causadas por la retracción de la pasta durante la elaboración de los morteros.

Respecto al estudio mineralógico, todas las mezclas elaboradas se caracterizan por una asociación mineralógica formada por yeso, portlandita, cuarzo y calcita como componentes principales.

Las mayores diferencias observadas mediante este estudio hacen referencia a la identificación de bassanita y anhidrita. La presencia o ausencia de estas fases mineralógicas secundarias está relacionada con la dosificación de las mezclas y el tiempo de curado de los morteros. El estudio revela que existen problemas en el proceso de hidratación de la pasta, ya que tanto anhidrita como bassanita persisten todavía a 28 días de la fabricación de los morteros. Además, se ha demostrado que las mezclas con mayor dosificación de cal aérea y de árido presentan más dificultades para completar esta reacción de hidratación del hemihidrato de yeso.

El estudio microestructural ha revelado que estos morteros presentan una buena cohesión entre la matriz y el árido como ya se había constatado mediante MO. La diferencia en los tamaños de partícula entre los componentes del ligante (yeso y cal aérea) origina en ocasiones deficiencias en la mezcla y acumulaciones de uno u otro componente en zonas diferenciales de las muestras.

Morteros YC-A

En estos morteros, la mezcla de los componentes no es tan uniforme como en el grupo YC-S. Por su parte, la utilización de árido yesífero ha condicionado de forma decisiva las características de los morteros fabricados. Su peor distribución de tamaños y su morfología preferentemente subredondeada ha motivado un menor grado de empaquetamiento y una cohesión matriz-árido peor que el citado grupo de morteros.

La asociación mineralógica es también distinta, con yeso componente principal y cantidades variables de portlandita y calcita, destacando que el cuarzo se identifica en estas muestras solo como fase secundaria.

Respecto a la variación mineralógica dependiendo del tiempo de curado, la anhidrita se identifica de forma accesoria en todos los tiempos de curado, mientras que la bassanita sólo se observa en morteros analizados a 24 horas, lo cual denota una óptima hidratación del hemihidrato de yeso en estas muestras, a diferencia con los morteros YC-S.

Morteros Y-S

Las características petrográficas y mineralógicas de estos morteros con y sin aditivo retardador del fraguado, son similares a las observadas en los morteros correspondientes al grupo YC-S. Todas las mezclas presentan una correcta homogeneización y una buena adherencia entre la matriz y el árido por lo que el grado de empaquetamiento de los morteros es alto.

Respecto al estudio mineralógico, además de la ausencia de portlandita, la característica más significativa de este grupo es la presencia de bassanita incluso en tiempos de curado de 90 días en los morteros con aditivo, siendo evidente su influencia en la prolongación del tiempo de hidratación del hemihidrato de yeso.

4.7.1.2 Evolución del grado de carbonatación de los morteros respecto al tiempo de curado

La combinación de distintas técnicas analíticas (DRX, ATD-TG, SEM-EDX) ha proporcionado resultados aceptables en la valoración del grado de carbonatación de los morteros, a pesar de las limitaciones de una y otra técnica y de la propia heterogeneidad de los materiales.

De forma general, los resultados obtenidos mediante DRX y ATD-TG confirman que existe una disminución clara del porcentaje de portlandita, frente a un incremento de calcita con el tiempo de curado en ambos grupos de mortero (YC-S; YC-A).

Mediante la combinación de ambas técnicas han podido concretarse a su vez, aspectos característicos del proceso de carbonatación:

- El fenómeno de carbonatación de los morteros es muy complejo y heterogéneo. En este trabajo se ha realizado una diferenciación entre las distintas mezclas atendiendo a su dosificación de cal aérea.

En los morteros YC-S bajas dosificaciones de cal aérea (1:0.2) proporcionan a las mezclas una mayor reactividad a corto plazo y por tanto una mayor carbonatación. Conforme aumenta el tiempo de conservación, la portlandita va agotándose y reduciendo su proporción relativa de forma que se produce un estancamiento a partir de los 28 días de curado en la reacción de transformación a calcita.

En las otras mezclas analizadas (1:1 y 1:0.4) el proceso es distinto; en los primeros 28 días la disminución de portlandita es inapreciable, y la carbonatación es más lenta en la mayoría de las muestras. A partir de ese tiempo de curado la transformación del hidróxido cálcico aumenta de forma progresiva y a 90 días la disminución de portlandita es mucho mayor, pudiendo quedar en algunas muestras prácticamente agotada. La carbonatación se desacelera en las mezclas 1:0.4 y la calcita solo aumenta de forma considerable en las mezclas con mayor dosificación de cal aérea (1:1).

Por su parte, en los morteros YC-A la carbonatación se produce de forma continua sin grandes variaciones entre las distintas mezclas en los primeros 28 días. La transformación de portlandita a calcita aumenta de forma progresiva hasta los 90 días, fundamentalmente en las muestras con mayor dosificación de cal aérea.

- Teniendo en cuenta el contenido inicial en portlandita de los distintas mezclas elaboradas, la mayor carbonatación se produce en ambas tipologías de mortero (YC-S; YC-A) en las muestras 1:1:1 (14-18.5% de calcita a 90 días de curado).

- Se puede afirmar que al finalizar el tiempo establecido de curado de los morteros (90 días), el proceso de carbonatación no ha concluido, ya que se ha detectado la portlandita en todas las mezclas aunque sea de forma minoritaria.

4.7.1.3 Propiedades hídricas

Las principales conclusiones que pueden extraerse del estudio de las propiedades hídricas de los morteros son:

- El mejor comportamiento hídrico se ha observado en los morteros correspondientes al grupo YC-S a 28 y 90 días de tiempo de conservación de las probetas. Así, además de unos aceptables valores de porosidad que se sitúan en torno al 30% a 90 días, presentan los valores más bajos de absorción tanto libre como forzada de agua (C_s , I_S , IV) e igualmente de succión por capilaridad

(C, A). Frente a estos, los morteros YC-A presentan unas características hídricas ligeramente inferiores a los YC-S y sin diferencias significativas en la mayoría de las propiedades analizadas.

- Los valores de porosidad de los morteros de ambos grupos (YC-S e YC-A), son concordantes con los obtenidos en los morteros históricos analizados en esta investigación, que se situaban en torno al 30%.

- En relación a la cinética de absorción de agua, hay que indicar que la absorción se produce muy rápidamente en el conjunto de los morteros en la primera hora, donde ya se ha alcanzado porcentajes superiores al 90% del volumen final de agua absorbida. A partir de este momento prácticamente se estabiliza la capacidad de absorción de agua ya que las muestras están saturadas.

- Respecto a la desorción de agua, de nuevo los morteros YC-S se secan antes, pero algunas mezclas sufren pérdida de material durante el transcurso del ensayo. Por su parte, la mayoría de los morteros YC-A retienen agua al finalizar el ensayo, lo que podría repercutir negativamente en su deterioro a largo plazo. Los datos obtenidos de las curvas de desorción, corroboran los obtenidos por PIM, ya que a los morteros YC-A con mayor proporción de microporos, les resulta más difícil evaporar el agua absorbida.

- Las mayores diferencias entre ambos grupos de mortero se producen en la distribución de tamaño de poro. Aunque ambos grupos presentan una población principal de poros en el rango entre 1-10 μm , los morteros YC-A, son, en líneas generales más microporosos, con porcentajes de poros $<5 \mu\text{m}$ por encima del 90% en la mayor parte de las muestras. Se ha observado que esta alta microporosidad influye directamente en la mayor velocidad de succión por capilaridad que presentan estos morteros.

- Si comparamos ambos grupos (YC-S, YC-A) con los morteros históricos en términos de distribución de tamaño de poro, podemos concluir lo siguiente: Los morteros correspondientes a Sta María de la Huerta y La Magdalena presentan una distribución similar al grupo YC-S en la cual domina la fracción de microporos pero la macroporosidad puede ser abundante. En cuanto a los morteros de San Gil, presentan una elevada microporosidad y son por tanto semejantes al grupo YC-A.

- Los morteros Y-S por su parte, presentan una distribución de tamaño de poro similar al grupo YC-A con proporciones de microporos $<5 \mu\text{m}$ que superan el 90% y valores de porosidad similares a las tipologías YC-S e YC-A para los morteros con retardador y algo mayores para la muestra sin aditivar. Por tanto, se puede afirmar que la adición de este producto no origina cambios apreciables en la distribución de tamaño de poro pero sí una reducción de la porosidad al menos a largo plazo.

4.7.1.4 Modificación de las propiedades físico-mecánicas respecto al tiempo de curado y su relación con la carbonatación de los morteros

Como conclusiones principales del estudio de las modificaciones del conjunto de las propiedades físico-mecánicas y su relación con la carbonatación de los morteros podemos añadir lo siguiente:

- El tiempo de conservación de las probetas se ha revelado suficiente a la hora de evaluar el comportamiento mecánico de los morteros pero no así para valorar con mayor rigurosidad la modificación de la porosidad relacionada con el proceso de carbonatación en las probetas, fundamentalmente en los morteros YC-A.

Así, en cuanto al comportamiento mecánico, se puede afirmar que la mejora de la resistencia mecánica respecto al tiempo coincide con los resultados de la evolución de la carbonatación obtenidos mediante DRX y ATD-TG, aunque en este aumento de la resistencia influyen otros factores ya comentados anteriormente.

La respectiva disminución de la porosidad que debiera acompañar a este proceso sólo se ha observado con claridad en las mezclas con menor proporción de árido correspondientes al grupo YC-S y sobre todo en la muestra 1:1:1 de ambas tipologías que, por otra parte, son las que a priori presentaban los mejores resultados en cuanto al proceso de carbonatación. Además, el comportamiento frente a la absorción libre de agua de este grupo de morteros se ha caracterizado en general por una reducción de este parámetro si comparamos muestras a 28 y 90 días, respectivamente.

- Existen otros factores que hay que tener en consideración a la hora de valorar las modificaciones en las propiedades físico-mecánicas, como son las condiciones de curado (temperatura y humedad relativa del ambiente) de los morteros.

En esta investigación, todos los morteros YC-S se han curado bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura; combinación de cámara de carbonatación forzada y cámara climatizada (95% Hr, 25°C) los primeros 18 días y combinación de cámara de carbonatación forzada y condiciones ambientales de laboratorio el resto del tiempo de curado.

Se ha comprobado que estas condiciones de conservación han influido negativamente en la resistencia mecánica, al menos en las muestras ensayadas en los primeros tiempos de curado. En las muestras curadas únicamente en condiciones de laboratorio y ensayadas a los 7 días desde su elaboración, se obtienen valores de resistencia mecánica notablemente superiores.

En este sentido, el mantenimiento de las probetas en cámara climatizada (95% Hr, 25°C) puede ser contraproducente no sólo para la resistencia mecánica sino también para el proceso de carbonatación ya que por una parte puede existir falta de CO₂ necesario para el endurecimiento y

por la otra se retrasa el secado de los materiales (Gárate, 1993; Martínez-Ramírez, 1995; Cazalla, 2002).

4.7.1.5 Ensayos de envejecimiento acelerado

El comportamiento de los grupos de mortero YC-S e YC-A, ha sido variable dependiendo del tipo de ensayo de alterabilidad realizado:

- Los 15 ciclos de humedad-secado han resultado insuficientes para alterar de forma significativa las muestras, confirmando la aptitud de ambas tipologías de mortero frente a este tipo de ensayo. Con todo, debe destacarse que los defectos son mayores en las probetas correspondientes al grupo YC-A.

El deterioro producido en las probetas por las variaciones cíclicas de humedad-sequedad ha sido causado por fenómenos de alteración química y mecánica, actuando el agua de forma combinada como agente disgregador y como disolvente del material.

Como es obvio, la alteración química se ha producido por permanencia de la probeta en agua durante el periodo de humedad. El agua contenida en los poros del mortero durante largos periodos de tiempo, puede producir la disolución de las fases minerales presente en la matriz de los morteros; principalmente del sulfato cálcico aunque también de los hidróxidos (portlandita) y de los carbonatos (calcita). Este fenómeno está controlado por variables medioambientales (temperatura, humedad relativa, presión de CO_2), solubilidad de los distintos componentes, y también por variables extrínsecas a los materiales entre las que juegan un papel importante las propiedades hídricas (porosidad, distribución de tamaño de poro) y mecánicas (Cazalla, 2002).

Por su parte, la alteración mecánica se produce por expansión térmica de los morteros cuando estos se ven sometidos a sequedad. El distinto grado de dilatación térmica de los componentes del material conlleva presiones y esfuerzos diferenciales que provocan disgregaciones intergranulares como las observadas en estos morteros.

- El ensayo de alteración mediante ciclos de hielo-deshielo ha resultado ser mucho más agresivo para los morteros que el de humedad-secado. Así lo reflejan la alta proporción de probetas correspondientes al grupo YC-A que no han superado este ensayo o la generación de diversos defectos en ambas tipologías de mortero. Además de los fenómenos de alteración citados para los ciclos de humedad-secado en este ensayo juega un papel decisivo el deterioro que produce la congelación del agua en los poros del material.

Los motivos por los que el grupo YC-S ha presentado un comportamiento más duradero que la tipología de morteros YC-A pueden ser diversos. En primer lugar la utilización de árido yesífero ha dado lugar a morteros YC-A con una menor resistencia frente a los fenómenos de alteración

experimentados. A su vez, este grupo se caracteriza por poseer una mayor porosidad y población de microporos respecto a los morteros YC-S, como se ha confirmado en el apartado de ensayos hídricos. Esto ha influido en su comportamiento ya que ambas características son perjudiciales frente a los ciclos de hielo-deshielo.

Además de estos, otros factores como la dosificación ligante/árido y la relación agua/ligante en las mezclas, la carbonatación de los morteros o su resistencia mecánica, se han revelado decisivos en el comportamiento de ambos grupos de mortero.

Como se ha comprobado, las mezclas con menores dosificaciones de cal aérea y de árido presentan un mejor comportamiento a los ciclos de hielo-deshielo, como cabía esperar ya que la resistencia mecánica de estas muestras resultó ser superior al resto, lo cual ha influido en su menor grado de alterabilidad.

Capítulo V

CONCLUSIONES FINALES

Considerando los resultados de los diferentes análisis y estudios realizados, presentados y discutidos en los distintos capítulos y de acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, las principales conclusiones originales que se pueden extraer de esta investigación han sido las siguientes:

El Ladrillo Histórico

Sobre la caracterización de los ladrillos mudéjares de edificios históricos:

- Todos son ladrillos macizos, aplastados y de grandes dimensiones. A escala macroscópica están formados por una pasta muy depurada de textura muy fina y heterogénea con tonalidades que oscilan entre el amarillo y el rojizo.
- El estudio petrográfico-mineralógico, textural y químico de los ladrillos históricos mediante la utilización de distintas técnicas analíticas ha resultado fructífero para la discriminación de las distintas pastas cerámicas de cada templo mudéjar en función de su diferente temperatura de cocción. Así, han sido establecidas tres tipos de *Fábricas* en cada monumento con unas características composicionales y texturales prácticamente constantes en las distintas zonas estudiadas de los edificios.
- Atendiendo a las asociaciones mineralógicas establecidas, el rango de temperatura de cocción es amplio y oscila entre <800°C y 1100°C, siendo los ladrillos con una temperatura de cocción entre 900-1000°C, los que conforman el grupo más representativo del conjunto analizado.

En cuanto a la composición de las materias primas y la tecnología de fabricación de los ladrillos históricos:

- Todos los ladrillos analizados fueron elaborados con arcillas illíticas ricas en calcio y proporciones variables de minerales de hierro. Este tipo de arcillas se localizan en los sedimentos miocenos de relleno de la Cuenca del Ebro. La naturaleza de las inclusiones presentes en los ladrillos corresponde con las habitualmente representadas en un depósito natural, por lo que debe destacarse el empleo para la fabricación de estos ladrillos de material arcilloso sin adición de inclusiones artificiales.
- Mediante distintos tratamientos estadísticos de los datos geoquímicos ha sido posible diferenciar composicionalmente entre los ladrillos correspondientes a Sta. María de la Huerta por un lado y Sta. María Magdalena y San Gil, por el otro. Es muy probable que en estos dos últimos templos se utilizara una materia prima similar para la fabricación de los ladrillos o al menos de una cantera común cercana a los edificios.

- Los ladrillos se fabricaron de forma artesanal de forma estandarizada mediante el uso de técnicas comunes al conjunto de ladrillos estudiados. El amplio rango de temperaturas de cocción estimado así como las diferentes tonalidades de las piezas no está relacionado con usos diferentes de los ladrillos, sino más bien con diferencias en el proceso de cocción, fundamentalmente en la temperatura alcanzada en el horno y el tiempo de cocción.

De la evaluación de la calidad técnica del material cerámico antiguo, se concluye lo siguiente:

- En líneas generales los ladrillos históricos presentan un buen estado de conservación. La mayor parte de los ladrillos presenta un comportamiento hídrico y unas características mecánicas semejantes a las mostradas por otros ladrillos históricos.
- Se puede afirmar que los ladrillos cocidos a mayor temperatura (superiores a 1000°C), presentan los mejores parámetros de calidad técnica. Se ha expuesto que estos materiales muestran unas características físico-mecánicas superiores con respecto a los cocidos a temperaturas más bajas.
- En cuanto a la valoración del material cerámico de cada uno de los templos, las piezas de San Gil son las que presentan peor comportamiento frente a las distintas técnicas y ensayos utilizados. Por su parte, los ladrillos de Sta. María de la Huerta y la Magdalena tienen características bastante similares, aunque las piezas de esta última muestran una durabilidad superior frente a los ensayos de envejecimiento acelerado.

El Ladrillo de Restauración

A partir del estudio detallado del material cerámico empleado en la restauración de los templos mudéjares se concluye que:

Estos ladrillos presentan una serie de características principales que garantizan una calidad técnica óptima para ser empleados en fábrica:

- Los ladrillos de sustitución son muy similares a los históricos desde el punto de vista estético; dimensiones, textura y color.
- Presentan una composición mineralógica muy uniforme y un rango de temperatura de cocción (950-1000°C), semejante a la mayor parte de las piezas históricas.
- El análisis químico evidencia que los ladrillos de restauración tienen una composición química similar, que se engloba dentro del rango de variación composicional de las piezas históricas.

- Se caracterizan por unas propiedades hídricas y mecánicas compatibles con los ladrillos de origen, principalmente en cuanto a la porosidad, absorción de agua, distribución de tamaño de poro y resistencia mecánica a compresión.
- El comportamiento que presentan estas piezas cerámicas frente a los ensayos de durabilidad es también semejante y garantizará la obtención de fábricas de ladrillo resistentes y duraderas.

El Mortero Histórico

Sobre la caracterización de los distintos tipos de morteros de edificios mudéjares:

- El estudio de las muestras a través de distintas técnicas de análisis ha permitido identificar y clasificar cada tipología de mortero analizada.
- Se pueden considerar dos tipos de mortero de junta-revestimiento atendiendo a la composición del ligante: a) los de ligante yesífero sólo identificados en Sta. María de la Huerta y b) los de ligante mixto de yeso y bajas proporciones de carbonato cálcico (originariamente cal), diferenciados en los tres templos.

+ **En Sta. María de la Huerta**, el árido está formado básicamente por fragmentos de roca yesífera de tamaño grueso alterados térmicamente. La dosificación (ligante/árido) varía entre 2:1 y 5:1 (valores calculados mediante observación microscópica y cuantificación por procesamiento digital de imágenes).

A su vez, se ha diferenciado en este edificio un mortero de juntas procedente de una zona considerada como una rehabilitación de época barroca (siglo XVII). Es un mortero con ligante de cal y un árido de tamaño grueso compuesto mayoritariamente por fragmentos de rocas silíceas.

+ **En Sta. María Magdalena y San Gil**, la composición del árido está constituida por fragmentos irregulares de rocas yesíferas y carbonatadas de tamaño de grano grueso en distinto estado de descomposición térmica. En este caso, la dosificación (ligante/árido) se sitúa entre 1.5:1 y 4:1.

- En cuanto a los morteros de enlucido (Sta. María de la Huerta) se puede establecer una división entre morteros con ligante de yeso y los que presentan ligante de cal.

+ Los enlucidos de yeso son similares a los morteros de junta-revestimiento del templo aunque presentan un tamaño de grano más fino debido a una mejor selección del árido. La dosificación ligante/árido se mantiene muy homogénea en estos morteros y se sitúa entre 3.5:1 y 4.5:1.

- + Los enlucidos de cal son en realidad una lechada de cal con pequeñas cantidades de óxidos de hierro utilizado como pigmento para la decoración, en la cual el yeso aparece como mineral de alteración o por contaminación de los estratos inferiores de enlucidos yesíferos.
- La caracterización de los morteros de enlucido de la iglesia de Sta. María de la Huerta, ha permitido reconstruir la evolución decorativa y constructiva de los acabados interiores, habiéndose distinguido hasta tres estratos de enlucido distintos.

En cuanto a la tecnología de fabricación de los morteros históricos:

- El yeso es el componente empleado como ligante en la mayor parte de los morteros de Sta. María de la Huerta. En la fabricación de los morteros de Sta. María Magdalena y San Gil, el ligante es mixto y se compone mayoritariamente de yeso al cual fueron adicionadas proporciones siempre minoritarias de cal (CaO).
- El árido está formado preferentemente por fragmentos de rocas yesíferas y de rocas carbonatadas de composición idéntica al ligante, que son producto del proceso de molienda de la materia prima previamente calcinada. Estos agregados fueron incorporados intencionadamente a la pasta.
- El resto de áridos identificados en los morteros son frecuentes en los depósitos de las rocas sedimentarias utilizadas como materia prima, exceptuando los fragmentos de chamota que, por su contenido insignificante, no parecen haber sido añadidos intencionadamente a la pasta. A su vez, la detección de partículas carbonosas como impureza en la mayoría de las muestras se explica por la calcinación del material en hornos de leña.
- El mortero de enlucido que es composicionalmente similar al de juntas-revestimiento de Sta. María de la Huerta, está realizado, como es lógico, con una tecnología de producción más elaborada. Al mayor cuidado en la selección de los componentes, se une la utilización de un árido texturalmente de grano más fino producto de un esmerado proceso de molienda de la materia prima.

De la evaluación de la calidad técnica de los morteros antiguos, se concluye lo siguiente:

- Las características hídricas (porosidad, distribución de tamaño de poro) y mecánicas (resistencia a compresión) están relacionadas con dos factores principales; la tecnología de fabricación y la alteración del mortero desde su puesta en obra.
- Los valores de porosidad se ajustan en gran medida a los presentados por otros morteros tradicionales empleados en construcciones antiguas, siendo las características mecánicas aceptables para el conjunto de los morteros.

- En cuanto a la valoración de cada uno de los templos, los morteros de Sta María Magdalena y Sta María de la Huerta presentan unas características hídricas bastante similares, aunque esta última ofrece una resistencia mecánica menor debido en gran medida al peor estado de conservación del templo. En los morteros de San Gil, la evaluación de su porosidad ha puesto de manifiesto su elevada microporosidad, lo cual puede repercutir en la durabilidad del mortero en obra.

El Mortero de Restauración

Sobre el proceso de fabricación de los morteros de restauración:

- La metodología propuesta para el diseño de morteros de restauración mixtos de yeso-cal ha proporcionado resultados satisfactorios en cuanto a que se ha conseguido un procedimiento sistematizado para la fabricación de estos materiales y se ha confirmado su reproducibilidad en el laboratorio.
- Los distintos materiales seleccionados (ligantes y áridos) son adecuados y las dosificaciones propuestas son correctas ya que han permitido elaborar mezclas de mortero homogéneas.
- El empleo de ácido tartárico como aditivo retardador de fraguado se ha revelado determinante a la hora de elaborar mezclas de mortero de yeso-cal con una adecuada consistencia y buena trabajabilidad.

Sobre la caracterización de los distintos morteros de restauración elaborados:

- **Los morteros YC-S (morteros de yeso-cal y arena silícea)** presentan las mejores características petrográficas-mineralógicas y texturales. El correcto mezclado de los componentes del ligante así como una amplia distribución de tamaños del árido favorecen una óptima adherencia entre la pasta y los agregados. En **los morteros YC-A (morteros de yeso-cal y árido alabastrino)**, la utilización de árido yesífero ha condicionado de forma decisiva las características de los morteros fabricados, presentando estos materiales, un menor grado de empaquetamiento y una baja cohesión matriz-árido.
- **Los morteros Y-S (morteros de yeso y arena silícea)** presentan unas características similares a las observadas en la tipología YC-S. Se puede concluir que los morteros de este grupo sin aditivo retardador del fraguado serían desaconsejables como morteros de restauración, dado su mal comportamiento frente al ensayo de consistencia y su baja trabajabilidad.
- La combinación de distintas técnicas analíticas ha proporcionado resultados aceptables respecto a la valoración de la evolución del grado de carbonatación de los morteros (YC-S; YC-A) respecto al tiempo de curado.

- Los resultados obtenidos confirman que existe una disminución clara del porcentaje de portlandita, frente a un incremento de calcita con el tiempo de curado en ambos grupos de mortero (YC-S; YC-A).
- La evolución de la carbonatación con el tiempo de curado se produce de forma distinta en cada grupo de mortero (YC-S; YC-A) y está directamente relacionada con la dosificación de cal aérea en las mezclas. Se puede afirmar que al finalizar el tiempo establecido de curado de los morteros, el proceso de carbonatación no ha concluido, ya que se ha detectado portlandita aunque de forma minoritaria en todas las mezclas.

De la evaluación de la calidad técnica de los morteros de restauración, se concluye lo siguiente:

- Los morteros YC-S son los que mejor comportamiento físico-mecánico y mejor calidad técnica han alcanzado. Esta conclusión viene avalada tanto por sus propiedades mecánicas siempre superiores a las que ofrece el grupo de morteros YC-A, como por su comportamiento hídrico. Presentan valores aceptables de porosidad, los valores más bajos de absorción de agua e igualmente de succión por capilaridad a la vez que mayor velocidad de secado.
- Debe destacarse la calidad técnica de los morteros Y-S con aditivo retardador de fraguado; presentan unas óptimas características mecánicas y valores de porosidad similares a las tipologías YC-S e YC-A.
- En relación a la respuesta de los materiales frente a ensayos de envejecimiento acelerado, los morteros correspondientes al grupo YC-S han presentado un comportamiento más duradero que la tipología de morteros YC-A. El ensayo de alteración mediante ciclos de hielo-deshielo ha resultado ser mucho más agresivo, debiendo destacarse el buen comportamiento reflejado por las mezclas con menores dosificaciones de cal aérea y de árido del grupo YC-S.

Sobre la compatibilidad de los morteros de restauración elaborados con los morteros históricos, se concluye que:

- Los morteros de restauración son técnicamente compatibles ya que presentan unas características físico-mecánicas semejantes, en gran medida, a los morteros históricos:
 - + Los valores de porosidad de los morteros de ambos grupos (YC-S e YC-A), son concordantes con los obtenidos en los morteros históricos analizados en esta investigación.
 - + Los resultados de resistencia mecánica para el grupo de morteros YC-S son similares e incluso mejoran los obtenidos en los materiales históricos correspondientes a los distintos monumentos. Estos resultados garantizan la compatibilidad de unos y otros en obra.

Respecto al grupo YC-A, la resistencia mecánica obtenida en los morteros con menor proporción de árido también es semejante a la de los morteros mudéjares.

+ Las mayores variaciones entre los morteros históricos y de restauración, se producen en la distribución de tamaño de poro. Los morteros correspondientes a Sta María de la Huerta y La Magdalena presentan una distribución similar al grupo YC-S, en la cual domina la fracción de microporos pero la macroporosidad puede ser abundante. En cuanto a los morteros de San Gil, presentan una elevada microporosidad y son por tanto semejantes al grupo YC-A.

Capítulo VI

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, J.; Kneller, W.; Dollimore, D. (1992). Thermal analysis (TA) of lime and gypsum based medieval mortars. *Thermochimica Acta*, 211, 93-106.
- Adam, J. P. (1989). La construction romaine: Matériaux et techniques. A. et J. Picard (Ed.). Paris, 367pp.
- Alejandre, F.J. (2002). Historia, caracterización y restauración de morteros. Instituto Universitario de Ciencias de la Construcción, Universidad de Sevilla (Eds). Sevilla, 146pp.
- Almagro, A. (1984). El yeso material mudéjar. En: “Actas del III Simposio Internacional de Mudéjarismo”. Instituto de Estudios Turolenses, Centro de Estudios Mudéjares (Eds.), Teruel, 453-458.
- Álvarez de Buergo, M. (1997). Caracterización, alteración medioambiental y restauración en paramentos del patrimonio arquitectónico. CEDEX, Ministerio de Fomento (Eds.). Monografía M-58, 303pp.
- Álvarez-Galindo, J.I.; Martín, A.; García-Casado, P.J. (1995). Historia de los morteros. En: “Boletín Informativo del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico”. Consejería de Cultura de Andalucía (Ed.). *PH Boletín*, 13, 52-59.
- Álvarez-Galindo, J.I. (1997). Caracterización de morteros en monumentos históricos navarros. Tesis Doctoral, Universidad de Navarra, 621pp.
- Álvarez-Galindo, J.I.; Navarro, I.; García-Casado, P.J. (2000). Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain). *Thermochimica Acta*, 365, 177-187.
- Álvarez-Galindo, J.I.; Ontiveros, E. (2006). Morteros. En: “Programa de normalización de estudios previos aplicado a bienes inmuebles”. Coord: Esther Ontiveros. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.), Sevilla. *PH Cuadernos*, 19, 92-146.
- Álvaro-Zamora, M.I. (2006). Las artes mudéjares decorativas en Aragón: La cerámica. En: “Arte mudéjar en Aragón, León, Castilla, Extremadura y Andalucía”. Coord: María del Carmen Lacarra Ducay. Institución Fernando el Católico (Ed.), 315-348.
- Anastasiou, M.; Hasapis, Th.; Zorba, T.; Pavlidou, E.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K.M. (2006). TG-DTA and FTIR analyses of plasters from byzantine monuments in Balkan region. Comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (1), 27-32.
- Arredondo, F. (1961). Estudio de materiales. El yeso. CSIC, Patronato Juan de la Cierva de investigación técnica (Eds), 7-65.
- Arredondo, F (1991). Yesos y cales. E. T. S. Ingenieros y Caminos (Ed.). Revista Obras Públicas, Madrid.
- Ashurst, J. (1984). Mortars, plasters and renders in conservation. Ecclesiastical Architects and Surveyors Association (Ed.). London, 54pp.
- Ashurst, J. (1990). Mortars for stone buildings. *Conservation of buildings and decorative stone*, 2, 78-96.
- Badens, E.; Veessler, S.; Boistelle, R. (1999). Crystalization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. *Journal of Crystal Growth*, 198/199, 704-709.

- Bakolas, A.; Biscontin, G.; Contardi, V.; Franceschi, E.; Moropoulou, A.; Palazzi, D.; Zendri, E. (1995). Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice. *Thermochimica Acta*, 269/270, 817-828.
- Bakolas, A.; Biscontin, G.; Moropoulou, A.; Zendri, E. (1998). Characterization of structural Byzantine mortars by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 321, 151-160.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Universidad de Granada. 398pp.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Fernández-Nieto, C. Cultrone, G., González-López, J.M (2003). Assessment of technological properties of calcareous and non-calcareous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain). *Applied Clay Science*, 24, 121– 126.
- Biscontin, G.; Birelli, M.P.; Zendri, E. (2002). Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *Journal of Cultural Heritage*, 3, 31-37.
- Blanco-Varela, M.T.; Aguilera, J.; Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; Palomo, A.; Sabbioni, C.; Zappia, G.; Riontino, C.; Van Balen, K.; Toumbakari, E.E. (2003). Thauasite formation due to atmospheric SO₂–hydraulic mortar interaction. *Cement and Concrete Composites*, 25, 983-990.
- Borrachero, M.V.; Payá, J.; Bonilla, M.; Monzó, J. (2008). The use of thermogravimetric análisis technique for the characterization of construction materials. The gypsum case. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (2), 503–509.
- Borrás, G. (1967). Arquitectura mudéjar aragonesa: Iglesia de dominicos en Magallón (Zaragoza). *Al-Andalus*, 32 (2), 399-414.
- Borrás, G.; González, V. (1978). Arte mudéjar aragonés. Guara Editorial. Zaragoza, 237pp.
- Borrás, G. (1982). Factores de unidad en el arte mudéjar aragonés. En: “Actas del II Simposio Internacional de Mudejarismo”. Instituto de Estudios Turolenses (Ed.), Teruel, 39-49.
- Borrás, G. (1985) Arte mudéjar aragonés. Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Zaragoza, Aragón y Rioja, Colegio Oficial de Arquitectos Técnicos y Aparejadores de Zaragoza (Eds.). Zaragoza, 516pp.
- Borrás, G. (2006). Estructuras mudéjares aragonesas. En: “Arte mudéjar en Aragón, León, Castilla, Extremadura y Andalucía”. Coord: María del Carmen Lacarra Ducay. Institución Fernando el Católico (Ed.), 297-313.
- Borrelli, E. ; Laurenzi, M.; Sánchez, A. (1996). Realización de muestras de morteros de cal aérea para el estudio de productos consolidantes: propuesta metodológica. En: “III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación”. Granada, 307-313.
- Bustamante, R.; Sánchez de Rojas, M.I. (2007). Estudio de los enlucidos de yeso de la iglesia de San Pedro de los Francos de Calatayud. *Materiales de Construcción*, 57 (286), 53-64.
- Campbell, J. W. P. (2004). Ladrillo. Historia Universal. Blume (Ed.). Barcelona, 320 pp.
- Capel, J.; Huertas, F.; Linares, J. (1985). High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central Spain. *Mineralogica Petrographica Acta*, 29, 563-575.

- Caro, S. (1994). Piedra, ladrillo y mortero: características y alteración. Alfaro, Calahorra y Logroño. Tesis Doctoral. Gobierno de la Rioja, Instituto de Estudios Riojanos (Eds.), 322pp.
- Castellano, M.A. (1982). El mudéjar en los castillos españoles: criterios de uniformidad y caracteres diferenciadores. En: “Actas del II Simposio Internacional de Mudejarismo”. Instituto de Estudios Turolenses (Ed.), Teruel, 15-22.
- Cazalla, O.; Rodríguez-Navarro, C.; Sebastián, E.; Cultrone, G.; De la Torre, M.J. (2000). Aging of lime putty: effects on traditional lime mortar carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (5), 1070-1076.
- Cazalla, O. (2002). Morteros de cal. Aplicación en el Patrimonio Histórico. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 242pp.
- Cazalla, O.; De la Torre, M. J. (2003). Morteros de restauración y morteros antiguos. Técnicas de estudio. En: “Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos”. Coord: Rosario Villegas Sánchez y Eduardo Sebastián Pardo. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.), Granada. *Cuadernos técnicos*, 8, 36-48.
- Cerdeño, J.; Díaz, R.; Obis, J.; Pérez, A.; Velasco, J. (2000). Manual de patologías de las piezas cerámicas para la construcción. AITEMIN (Ed.). Toledo, 118 pp.
- Charola, A.E.; Lazzarini, L. (1986). Deterioration of brick masonry caused by acid rain. In: “Material degradation caused by acid rain”. R. Baboian (Ed.), ACS Symposium Series. *American Chemical Society*, 318, 250-258.
- Christensen, A.N.; Olesen, M.; Cerenius, Y.; Jensen, T.R. (2008). Formation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: Crystal structure of the subhydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 . *Chemistry of Materials*, 20, 2124–2132.
- Cirujano, C.; De Sousa, A.L. (2006). El proyecto de intervención: Criterios y metodología. En: “Criterios de conservación de la piedra utilizada en monumentos históricos”. Coord: F.J. Alonso. Universidad de Oviedo (Ed.), Oviedo, 1-3.
- Corral, J.L.; Escribano, J.C. (1982). La crisis económica en el origen de la arquitectura mudéjar aragonesa. En: “Actas del II Simposio Internacional de Mudejarismo”. Instituto de Estudios Turolenses (Ed.), Teruel, 51-65.
- Cotrim, H.; Veiga, M.R.; de Brito, J. (2008). Freixo palace: Rehabilitation of decorative gypsum plasters. *Construction and Building Materials*, 22, 41-49.
- Cultrone, G.; De la Torre, M.J.; Sebastián, E.M.; Cazalla, O.; Rodríguez-Navarro, C. (2000). Behaviour of brick samples in aggressive environments. *Water, Air and Soil Pollution*, 119 (1-4), 191-207.
- Cultrone, G. (2001). Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 267 pp.

- Cultrone, G.; Rodríguez-Navarro, C.; Sebastián, E.; Cazalla, O.; De la Torre, M. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13, 621-634.
- Cultrone, G.; Sebastián, E.; Elert, K.; De la Torre, M.J.; Cazalla, O.; Rodríguez-Navarro, C. (2004). Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 547-564.
- Cultrone, G. (2006). Ladrillos. En: "Programa de normalización de estudios previos aplicado a bienes inmuebles". Coord: Esther Ontiveros. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.), Sevilla. *PH Cuadernos*, 19, 146-159.
- De la Cruz, I.; Vázquez, T.; Fernández-Peña, O. (1983). Sulfatos en el cemento Pórtland y su incidencia sobre el falso fraguado: estado actual del conocimiento. *Materiales de Construcción*, 192, 43-56.
- De la Cruz, I.; Vázquez, T.; Fernández-Peña, O. (1986). IR spectroscopy of sulphates in clinkers and cements. *Materiales de Construcción*, 201, 25-42.
- De la Torre, M.J. (1995). Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra. Monografía Arte y Arqueología. Universidad de Granada, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.). Granada, 213 pp.
- De la Torre, M.J.; Rodríguez-Gordillo, J.; Sebastián, E. (1992). Estudio preliminar de ladrillería de la Alhambra (Granada). Mineralogía, análisis textural y tecnología de fabricación. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15, 74-77.
- De la Torre, M.J. (1995). Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra. Monografía Arte y Arqueología. Universidad de Granada, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.). Granada, 213 pp.
- De la Torre, M.J.; Sebastián-Pardo, E. (1996). The effect of urban pollution on construction materials: stone and brick. In: "8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone". Berlin, 325-332.
- Díaz, R.; Fombella, R.; Obis, J.; Pérez, A.; Ruiz, M.A.; Velasco, J.; Vera, R.; Visier, J.V. (2004). Patologías de las piezas cerámicas y nuevas tendencias en la edificación. AITEMIN, Universidad de Castilla-La Mancha (Eds). Toledo, 150pp.
- Díez, M.C. (2004). En torno al yeso. *Informes de la construcción*, 56 (493), 13-18.
- Diebold, F.E.; Lemish, J.; Hiltrop, C.L. (1963). Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 33 (1), 124-139.
- Domínguez, E. (1982). Notas sobre arquitectura mudéjar. En: "Actas del II Simposio Internacional de Mudejarismo". Instituto de Estudios Turolenses (Ed.), Teruel, 3-14.
- Dondi, M.; Marsigli, M.; Venturi, I. (1999). Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing. *British Ceramic Transactions* 98 (1), 12-18.
- Dorrego, F., Luxán, M.P., Sotolongo, R. (1998). Los trabadillos: Origen, utilización y técnicas de preparación. En: "Actas del Segundo Congreso Nacional de Historia de la Construcción". A Coruña, 145-150.

- Echarte, P. (1980). Presencias dominicas en la comarca de Borja. *Cuadernos de Estudios Borjanos*, 6, 139-156.
- Elsen, J.; Brutsaert, A.; Deckers, M.; Brulet, R. (2004). Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium). *Materials Characterization*, 53, 289-294.
- Elsen, J. (2006). Microscopy of historic mortars-a review. *Cement and Concrete Research*, 36 1416-1424.
- Escribano, J.C., Jiménez, M. (1980). Sobre la iglesia mudéjar de Santa María de la Huerta en Magallón (Zaragoza). *Cuadernos de Estudios Borjanos*, VI, 7-93.
- Esbert, R.M.; Montoto, M.; Ordaz, J. (1991). La piedra como material de construcción: durabilidad, deterioro y conservación. *Materiales de Construcción*, 41 (221), 61-73.
- Esbert, R.M.; Ordaz, J.; Alonso, F.J.; Montoto, M.; González-Limón, T.; Álvarez de Buergo, M. (1997). Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos. Colegio de aparejadores y arquitectos técnicos de Barcelona (Ed.). Barcelona, 139 pp.
- Escribano, J. C.; Jiménez, M. (1980). Sobre la iglesia mudéjar de Santa María de la Huerta en Magallón (Zaragoza). En: Cuaderno de estudios borjanos, 6, 7-94.
- Espinosa, J. L.; Villegas, R. (1996). Estudio de materiales del yacimiento de Puente Tablas (Jaén). In: "3th International Congress of Restoration of Building and Architectural Heritage". Granada, (Spain), 525-529.
- Fatás, G. (1991). Guía Histórico-Artística de Zaragoza. Ayuntamiento de Zaragoza (Ed.). Zaragoza, 676pp.
- Fernández-Muro, S. (1967). Empleo de la Dilatometría como ensayo de primeras materias usadas en cerámica. *Afinidad*, XXIV, 381-384.
- Fisher, H.B.; Vtorov, B. (2002). Characterization of historical gypsum mortars. *ZKG International*, 55 (5), 92-99.
- Fombella, R. (1997). Eflorescencias en las fachadas de ladrillo cara vista. En: "Nueva Arquitectura con arcilla cocida". Hispalyt (Ed.). *Artículos técnicos*, NA5, 55-76.
- Fort, R.; Varas, M.J.; Pérez-Monserrat, E.; Luque, J.; Álvarez de Buergo, M.; Vázquez-Calvo, C. (2007). Los ladrillos del recinto amurallado de Talamanca de Jarama, Madrid: criterios para su diferenciación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 46 (3), 145-152.
- Franzoni, E.; Sandrolini, F.; Baldazzi, L. (2010). Characterization of gypsum-selenite plasters from historic buildings in the Emilia-Romagna region (Italy). In: "Proceedings PRO78 RILEM, 2nd Historic Mortars Conference". J. Válek, C. Groot, J.J. Hughes (Eds.). Praga, 157-164.
- Fraser, H. (1986). *Ceramics faults and their remedies*. A & C Black (Ed.). London, 138pp.
- Freestone, I.C., Middleton, A.P. (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in Archeology. *Mineralogical Magazine*, 51, 21-31.
- Freire, T.; Santos Silva, A.; Veiga, M.R.; de Brito, J. (2008). Characterization of portuguese historical gypsum mortars. In: "Proceedings of the first Historical mortars Conference". Lisboa, 16pp.

- Furlan, V.; Bissegger, P. (1975). Les mortiers anciens. Histoire et essais d'analyse scientifique. *Revue suisse d'Art et d'Archéologie*, 32, 1-14.
- Furlan, V. (1990). Causes, mechanisms and measurement of damage to mortars, bricks and renderings. In: "Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones". Pavia, 148-159.
- Gadsden, J.A (1975). Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. The Butterworth Group, (Ed.). London, 277pp.
- Galán, E.; Aparicio, P. (2006). Materias primas para la industria cerámica. En: "Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía". Galán, E. (Ed). 2, 31-49.
- Gárate, I. (1993). Artes de la cal. Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos. Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Eds). Madrid, 297pp.
- Gárate, I. (1999). Artes de los yesos. Yaserías y estucos. Munilla-Lería (Ed.). Madrid, 381 pp.
- García, E., Muñoz, P., Navarro, J.V., Pérez, P. (1990). Arcillas industriales en Aragón. En: "Rocas industriales y ornamentales". *Boletín Geológico y Minero*, 101 (1), 135-152.
- García de Paso, A. (1985). La Iglesia Parroquial de San Gil Abad de Zaragoza. Instituto Fernando el Católico (Ed.). Zaragoza, 79pp.
- García-Verdúch, A. (1999). Velos, eflorescencias y manchas en obras de ladrillo. Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Universidad Jaume I de Castellón (Eds.). Castellón, 201pp.
- Gaspar, D. (1996). Morteros de albañilería, clasificación y propiedades. En: "Degradación y Conservación del Patrimonio Arquitectónico". Universidad Complutense de Madrid (Ed.). Madrid, 179-189.
- Genestar, C.; Pons, C. (2003). Ancient covering plaster mortars from several convents and Islamic and Gothic palaces in Palma de Mallorca (Spain). Analytical characterization. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 291-298.
- Hostalet, F.; Aranda, LL. (1997). Determinación de la resistencia del hormigón en obras mediante la extracción de microprobetas testigos de hormigón endurecido. *Cuadernos Intemac*, 25, 1^{er} trimestre.
- Huang, C.K.; Kerr, P.F. (1960). Infrared study of the carbonate minerals. *American Mineralogist*, 45, 311-325.
- Igea, J.; Lapuente, P.; Alloza, R.; Marzo, P.; Recuenco, J. L. (2008a). Caracterización de los materiales de construcción de la iglesia de Sta. María de la Huerta en Magallón (Zaragoza). En: "Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría". Rovira, S.; García-Heras, M.; Gener, M.; Montero, I. (Eds). Madrid, 640-650.
- Igea, J.; Lapuente, P.; Saiz, M. E.; Burillo, F.; Bastida, J.; Pérez-Arantegui, J. (2008b). Estudio arqueométrico de cerámicas procedentes de cinco alfares celtibéricos del sistema ibérico central. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47, 1, 44-55.
- Igea, J.; Lapuente, P.; Mandado, J. (2008c). Aproximación al estudio petrográfico de áridos yesíferos en morteros. Ejemplo de Sta. María de la Huerta, Magallón (Zaragoza). *Macla*, 9, 133-134.

- Igea, J.; Lapuente, P.; Blanco-Varela, M.T.; Martínez-Ramírez, S. (2010). Ancient gypsum mortars from Sta. María Magdalena church (Zaragoza, Spain): Advances in technological manufacture. In: "Proceedings PRO78 RILEM, 2nd Historic Mortars Conference". J. Válek, C. Groot, J.J. Hughes (Eds.). Praga, 197-206.
- Jordan, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; de la Fuente, C. (1999). Firing transformation of Cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Science*, 14, 225-234.
- Kilikoglou, V.; Maniatis, Y.; Grimanis, A.P. (1988). The effect of purification and firing of clay on trace element provenance studies. *Archaeometry* 30 (1), 37-46.
- Kreimeyer, R. (1987). Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied clay Science*, 2, 175-183.
- Laborda, J. (1995). Zaragoza. Guía de Arquitectura. Caja de Ahorros de la Inmaculada de Aragón (Ed.). Zaragoza, 395pp.
- Lanas, J.; Álvarez-Galindo, J.I. (2003). Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, 33 (11), 1867-1876.
- Lapuente, P.; Ramírez, M.P.; Clark, P. (1995). Caracterización de ladrillos de Monumentos Mudéjares en Calatayud, Zaragoza. Composición mineralógica y datación por termoluminiscencia. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 18, 41-54.
- Lapuente, P.; Pérez-Arantegui, J. (1999). Characterization and technology from studies of clay bodies of local islamic production in Zaragoza (Spain). *Journal of European Ceramic Society*, 19, 1835-1846.
- Lavado, P.J. (1984). Materiales, técnicas artísticas y sistemas de trabajo: El yeso. En: "Actas del III Simposio Internacional de Mudejarismo". Instituto de Estudios Turolenses, Centro de Estudios Mudéjares (Eds.). Teruel, 435-452.
- Leguey, S.; Carretero, M.I.; Fabbri, B.; Galán, E. (2001). Caracterización mineralógica y química de los ladrillos de la Torre del Oro de Sevilla: una aproximación a la temperatura de cocción y origen de las materias primas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40 (6), 455-459.
- Lezzerini, M. (1997). Assesment of chemical, mineralogical-petrographical, physical and mechanical properties of old mortars: a contribution to a correct management of conservation and restoration interventions. *Plinius*, 17, 146-149.
- López-Arce, P. (2004). Ladrillos de edificios históricos de Toledo: caracterización, origen de las materias primas y aplicaciones para su conservación y restauración. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 555 pp.
- Luxán, M.P.; Dorrego, F.; Laborde, A. (1995). Ancient gypsum mortars from S. Engracia (Zaragoza, Spain): Characterization. Identification of additives and treatments. *Cement and Concrete Research*, 25, 1755-1765.
- Luxán, M.P.; Dorrego, F. (1996). Ancient XVI century mortars from the Dominican Republic: its characteristics. Microstructure and additives. *Cement and Concrete Research*, 26, 841-849.

- Luxán, M. P.; Sotolongo, R.; Dorrego, F. (1996). Estudios preliminares de muestras de morteros de cal hidrofugados para restauración y rehabilitación de edificios antiguos. En: "III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y edificación". Granada, 320-324.
- Luxán, M. P., Dorrego, F., Sotolongo, R. (2000). Investigación sobre morteros y sus tratamientos para su restauración en el Retablo del Altar Mayor de la Basílica del Pilar. *Materiales de Construcción*, 258, 27-36.
- Maggetti, M. (1982). Phase analysis and its significance for technology and origin. In: "Archaeological ceramics". Olin, J. S.; Franklin, A. D. (Eds.). Smithsonian Institution Press, Washington DC, 121-133.
- Malinowski, R. (1981). Ancient mortars and concretes, durability aspects. Mortars, Cements and grouts used in conservation of Historic Buildings. In: "Proceedings of the Symposium of ICCROM". Rome, 341-350.
- Malinowsky, R.; Garfinkel, Y. (1991). Prehistory of Concrete. *Concrete International*, 62-68.
- Mallidi, S.R. (1996). Application of mercury intrusion porosimetry on clay bricks to asses freeze thaw durability, *Construction and Building Materials*, 10 (6), 461-465.
- Maniatis, Y.; Tite, M.S. (1978). Examination of Roman and medieval pottery using the scanning electron microscope. *Acta Praehistorica et Archaeologica*, 9/10, 125-30.
- Maniatis, Y.; Simopoulos, A.; Kostikas, A. (1981). Mössbauer study of the effect of calcium content in iron oxide trasnformations in fired clays. *Journal of American Ceramic Society*, 64 (5), 263-269.
- Martinet, G. (1991). Les mortiers d'époque pharaonique à Karnak. *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées*, 172.
- Martinet, G.; Deloye, F.X.; Golvin, J.C. (1992). Caractérisation des mortiers pharaoniques du temple d'Amon à Karnak. *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées*, 181, 39-45.
- Martínez-Ramírez, S. (1995). Desarrollo de nuevos morteros de reparación resistentes al ataque biológico. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 295pp.
- Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; Blanco-Varela, M.T.; Thompson, G.E. (1997). Study on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers. *Cement and Concrete Research*, 27 (5), 777-784.
- Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; Blanco-Varela, M.T.; Thompson, G.E. (1998). Effect of dry deposition of pollutants on the degradation of lime mortars with sepiolite. *Cement and Concrete Research*, 28 (1), 125-133.
- Mas i Barberá, X. (2006). Estudio y caracterización de morteros compuestos para su aplicación en intervenciones de sellados, reposiciones y réplicas de elementos pétreos escultórico-ornamentales. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 366pp.
- Mata, F.; Genua, B. (2005). Proyecto de consolidación y adecuación de las ruinas de la Iglesia de Sta. María de la Huerta en Magallón (Zaragoza). Excmo. Ayuntamiento de Magallón, Zaragoza.
- Middendorf, B.; Knofel, D. (1998). Characterization of Historic Mortars from Buildings in Germany and The Netherlands. En: "Conservation of Historic Brick Structures. Shaftesbury: Donehead". Baer, Fitz and Livingston (Eds.). 179-196.

- Molera, J.; Pradell, T. Vendrell, M. (1998). The colours of Ca-rich ceramic pastes: Origin and characterization. *Applied Clay Science*, 13, 187-202.
- Mommsen, H.; Kreuser, A.; Weber, I. (1988). A method for grouping pottery by chemical composition. *Archaeometry* 30 (1), 47-57.
- Montoya, C.; Lanas, J.; Arandigoyen, M.; Navarro, I.; García-Casado, P.J.; Álvarez, J.I. (2003). Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa María de Zamarce in Navarra (Spain): comparison with simulated standards. *Thermochimica Acta*, 398, 107-122.
- Moorehead, D.R. (1986). Cementation by the carbonation of hydrated lime. *Cement and Concrete Research*, 16, 700-708.
- Moropoulou, A.; Bakolas, A.; Bisbikou, K. (1995). Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta*, 269-270, 779-795.
- Moropoulou, A.; Binscontin, G.; Bakolas, A.; Bisbikou, K. (1997). Technology and behaviour of rubble masonry mortars. *Construction and Building Materials* 11 (2), 119-129.
- Moropoulou, A.; Bakolas, A.; Moundoulas, P. (2000). Criteria and methodology for restoration mortars compatible to the historic materials and structures. In: "9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone". Venecia, 403-412.
- Muzzin, G. (1982). Les efflorescences dans les maçonneries en briques. In: "Revue du Centre Scientifique et Technique de la Construction n°4". Bruxelles (Belgium), 2-10.
- Navarro, P.; Valero, J.M. (1985). Proyecto de Rehabilitación del Convento PP. Dominicos de Magallón. Excma. Diputación Provincial de Zaragoza, Unidad de Planeamiento.
- Núñez, M.; Olmo, A. (2008). Acabados cromáticos en la iglesia mudéjar de Santa María de la Huerta de Magallón (Zaragoza). *Artigrama*, 23, 483-497.
- Oates, D. (1990). Innovations in mud-brick: Decorative and structural techniques in ancient Mesopotamia. *World Archaeology*, 21 (3), 388-406.
- Ontiveros, E. (2001). Morteros empleados en construcciones históricas. Formulación y características (1ª parte). En: "Programa de Normalización de Estudios Previos y Control de Calidad en las Intervenciones". Junta de Andalucía, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.). *PH Boletín*, 34, 78-89.
- Ordaz, J. (1983). Características físicas y alterabilidad de la piedra de Villamayor (Salamanca). *Materiales de Construcción*, 190-191, 85-95.
- Ordaz, J.; Esbert, R.M.; Montoto, M.; De Caso, M.; Alonso, F.J. (1984). Estado de alteración y alterabilidad de la piedra de Villamayor: Interpretación petrográfica. Caja de Ahorros y M. P. de Salamanca (Eds.). *Series monográficas*, 3, 315-421.
- Ordaz, J.; Alonso, F.J.; Esbert, R.M. (1988). Factores intrínsecos que condicionan la alteración de la arenisca de la Colegiata de Santillana del Mar, (Cantabria). *Geogaceta*, 5, 56-57.

- Ordaz, J.; Esbert, R.M. (1988). Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construcción*, 167, 329-341.
- Ortí, F. (1977). Aproximación al estudio petrográfico de las microestructuras de las rocas de yeso secundario y a su origen. Diputación provincial de Barcelona (Ed.), *Revista del Instituto de Investigación Geológica*, 32, 87-152.
- Ortí, F. (1990). Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas y de la zona de Levante. Nuevas aportaciones y guía de superficie. F. Ortí, J.M. Salvany (Eds.). Enresa-GPPG. Barcelona, 306pp.
- Ousterhout, R. (1998). Master builders of Byzantium. Princeton University Press (Ed.), 318 pp.
- Pano, J. L (2002). Iglesia de Santa María de la Huerta, en Magallón. Patrimonio artístico religioso (I). Libro de las Ordinaciones Reales de la villa de Magallón. Documentos de los siglos XV-XVII (1481-1694). *Centro de Estudios Borjanos*, 162, 33-38.
- Pavía, S. (1994). Material de construcción antiguo de Logroño y La Rioja Alta: Petrografía, propiedades físicas, geología y alteración. Tesis Doctoral. Gobierno de la Rioja, Instituto de Estudios Riojanos (Eds.), 247pp.
- Pavía, S. (2006). The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences. *Archaeometry*, 48 (2), 201-218.
- Pavón, B. (1967). Arqueología musulmana en Cáceres. *Al-Andalus*, 32, 181-184.
- Pavón, B. (1984). Hacia un tratado de arquitectura de ladrillo árabe y mudéjar. En: "Actas del III Simposio Internacional de Mudéjarismo". Instituto de Estudios Turolenses, Centro de Estudios Mudéjares (Eds.), Teruel, 329-364.
- Peters, T.; Iberg, R. (1978). Mineralogical changes during firing of calcium rich brick clays. *American Ceramic Society Bulletin*, 57, 503-509.
- Puertas, F.; Blanco-Varela, M.T.; Palomo, A.; Ortega, J.J.; Ariño, X.; Saiz, C. (1994). Decay of Roman and repair mortars in mosaics from Italica, Spain. *The Science of the Total Environment*, 153, 123-131.
- 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. *Environmental Geology Water Science*, 15 (3), 225-232.
- Ramírez, P.; Lapuente, P. (1995). Valoración de la aptitud cerámica de las arcillas del entorno de Zaragoza. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 18, 59-60.
- Rampazzi, L.; Bugini, R. (2006). St. Lorenzo Basilica in Milan: Integral approach to characterisation of historical mortars. *E-preservation science*, 3, 21-26.
- Reller, A.; Wilde, P.M.; Wiedemann, H.G.; Hauptmann, H.; Bonani, G. (1992). Comparative studies of ancient mortars from Giza, Egypt, and Nevalı Çori, Turkey. In: "Materials Research Society Symposium Proceedings" 267, 1007-1011.

- Riccardi, M.P.; Messiga, B.; Duminico, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, 15, 393-409.
- Rincón, J.M.; Romero, M.; Blanco-Varela, M.T.; Martínez-Ramírez, S. (2008). Caracterización estructural y analítica de los ladrillos de la fachada del palacio de Pedro I, Sevilla. En: “Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría”. Rovira, S.; García-Heras, M.; Gener, M.; Montero, I. (Eds). Madrid, 628-639.
- Rodas, M. (2007). Mineralogía de las materias primas cerámicas. En: “Tecnología cerámica aplicada”. AITEMIN, Toledo.
- Rodríguez-Navarro, C. (2003). Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. En: “Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos”. Coord: Rosario Villegas Sánchez y Eduardo Sebastián Pardo. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.), Granada. *Cuadernos técnicos*, 8, 134-154.
- Rome, M.O.; López-Ciriano, A.; González-López, J.M. (1993). Estudio mineralógico y evaluación de la aplicación cerámica de las arcillas miocenas de la zona de Muel (Provincia de Zaragoza). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 16, 33-49.
- Rossi-Doria, R. (1986). Mortars for restauration : Basic requirements and quality control. *Materiaux et construction*, 19 (114), 445-448.
- Rossi-Doria, R. (1990). Report on the RILEM workshop Ancient mortars for restoration. *Materiaux et construction*, 23, 235-238.
- Ruiz de Argandoña, V.G.; Rodríguez, A.; Calleja, L.; Suárez, L.M.; Velorio, C. (2008). Capillarity test monitored by X-ray computer tomography in sandstones. A comparative study with standard methods. *Materiales de Construcción*, 58 (289-290), 219-231.
- Sabbioni, C. (2000). Multipollutants: Evidence in stone and mortar decay. In: “Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities”. 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Sevilla, 15-16.
- Sánchez, C. (2007). Técnicas instrumentales aplicadas a arcillas. En: “Tecnología cerámica aplicada”. AITEMIN, Toledo.
- Sancho, J.C., Hernando, P. L. (2002). Iglesia de Santa María de la Huerta, en Magallón. Patrimonio artístico religioso (II). *Centro de Estudios Borjanos*, 163, 45-92.
- Sanz, D. (2009). Análisis del yeso empleado en revestimientos exteriores mediante técnicas geológicas. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid. 295pp.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and Chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geological Survey Professional Papers*, 391-C, 1-31.
- Sebastián-Pardo, E.; Cultrone, G. (2003). Los materiales cerámicos en el Patrimonio arquitectónico. En: “Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos”:

- Coord: Rosario Villegas Sánchez y Eduardo Sebastián Pardo. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (Eds.), Granada. *Cuadernos técnicos*, 8, 48-58.
- Setti, M.; Nicola, C.; López-Galindo, A.; Lodola, S.; Maccabruni, C.; Veniale, F. (2006). Investigación arqueométrica de los ladrillos de las antiguas murallas defensivas de la ciudad de Pavia (norte de Italia). *Materiales de Construcción*, 56 (283), 5-23.
- Setti, M.; Lanfranchi, A. ; Cultrone, G. ; Marinoni, L. (2011). Archaeometric investigation and evaluation of the decay of ceramic materials from the church of Santa Maria del Carmine in Pavia, Italy. *Materiales de Construcción*, accepted manuscript. doi: 10.3989/mc.2011.62310.
- Shoval, S.; Gaft, M.; Beck, P.; Kirsh, Y. (1993). Thermal behaviour of limestone and monocrystalline calcite tempers during firing and their use in ancient vessels. *Journal of Thermal Analysis*, 40, 263-273.
- Siivola, J., Schmid, R. (2007). List of mineral abbreviations. Recommendations by the IUGS (Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks), 14pp.
- Singh, N.B.; Middendorf, B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate dydration leading to gypsum cristalization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 57-77.
- Skoulikidis, TH.; Charalambous, D.; Tsakona, K. (1996). Amelioration of properties of hydrated lime for the consolidation of the surface or/and the mass of building materials of monuments or new buildings or statues and ornaments. In: "Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone". Berlin, 1599-1605.
- Soriano, J.; Riesgo, L.; Peña, C. (1984). Influencia de la naturaleza de los áridos en el comportamiento del hormigón. En: "I Congreso Español de Geología". Tomo II, 959-969.
- Tesch, V.; Middendorf, B. (2006). Occurrence of thaumasite in gypsum lime mortars for restoration. *Cement and Concrete Research*, 36, 1516-1522.
- Tite, M. S., Manitis, Y. (1975). Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope. *Nature*, 257, 122-123.
- Tite, M.S.; Freestone, I.C.; Meeks, N.D.; Bimson, M. (1982). The use of Scanning Electron Microscopy in the technological examination of ancients ceramics. In: "Archaeological Ceramics". Smithsonian Institution Press, Washington DC, 109-120.
- Torraca, G. (1986). Porous building materials. ICCROM, Technical Notes. Roma, 149 pp.
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). (2001). Convention Concerning the protection of the world cultural and natural heritage (208/24). World Heritage Committee (25 Com). Helsinki, (Finland), 62pp.
- Van Balen, K.; Mateus, J.; Binda, L.; Baronio, G. (1997). Expert system for the evaluation of the deterioration of ancient brick structures. Protection and Conservation of European Cultural Heritage. European Commission (Ed.). Research report, 8 (1), 159 pp.
- Van Balen, K. (2005). Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*, 35 (4), 647-657.

- Van Hees, R. P. J.; Brocken, H. J. P. (2004). Damage development to treated brick masonry in a long-term salt crystallisation test. *Construction and Building Materials*, 18, 331-338.
- Velasco, J. (2007). Estudio de las patologías que se producen durante el proceso de producción de piezas de cerámica estructural. En: “Estudio de las patologías de las piezas cerámicas”. AITEMIN, Toledo.
- Vellmer, C.; Middendorf, B.; Singh, N.B. (2006). Hydration of hemihydrate in the presence of carboxylic acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (3), 721–726.
- Villanueva, L. (2004). Evolución histórica de la construcción en yeso. *Informes de la Construcción*, 56 (493), 5-11.
- Vitrubio, M. (2006). Los Diez libros de Arquitectura. Editorial Alianza. Madrid, 398pp.
- Warren, J. (1999). Conservation of brick. Butterworth-Heinemann (Ed.). Oxford, 294 pp.
- Wirsching, F. (1985). Sulfato de calcio. Resumen de la Enciclopedia Ullmann Enciclopedia para la industria química. M. Carmen Díez (traducción y edición). 57pp.
- Wolf, S. (2002). Estimation of the production parameters of very large medieval bricks from St. Urban, Switzerland. *Archaeometry*, 44 (1), 37-65.
- Yuanzhao, Z.; Yangzheng, C. (1986). History and Development of Ancient Chinese Architecture. Science press (Ed.), Beijing.

Normativa Técnica

NORMAL 29/88 (1988). Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Roma.

NBE-FL-90 (1990). Muros resistentes de fábrica de ladrillo.

Pliego RY-85 (1985). Pliego general de condiciones para la recepción de yesos y escayolas en las obras de construcción.

RILEM (1980). Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM : Protection et Erosion des Monuments, 175-253.

RL-88 (1988). Pliego general de condiciones para la recepción de ladrillos cerámicos en las obras de construcción. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, Madrid.

SE-F (2009). Documento básico: Seguridad estructural de fábricas. Código técnico de la edificación.

UNE 67027-84 (1984). Ladrillos de arcilla cocida. Determinación de la absorción de agua.

UNE 83-200-84. Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Clasificación y definiciones. AENOR.

UNE 83-821-92. Morteros. Métodos de ensayo. Mortero endurecido. Determinación de la resistencia a flexión y a compresión. AENOR.

UNE 83-800-94. Morteros de Albañilería. Definiciones y especificaciones. AENOR.

UNE 67029: EX/95 (1995). Ladrillos de arcilla cocida. Ensayo de Eflorescencia.

UNE 67019: EX/96 (1996). Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Definiciones, clasificaciones y especificaciones.

UNE 67028: EX/97 (1997). Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad.

UNE-EN 1015-11 (2000). Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido.

UNE-EN 772-11 (2001). Métodos de ensayo de piezas de fábrica de Parte 11: Determinación de la absorción de agua por capilaridad de piezas para fábrica de albañilería. En hormigón, piedra natural y artificial, y de la tasa de absorción inicial de las piezas de arcilla cocida para la fábrica de albañilería.

UNE-EN 772-13 (2001). Métodos de ensayo para fábricas de albañilería. Parte 13: Determinación de la densidad absoluta seca y de la densidad aparente seca de piezas para fábrica de albañilería (excepto piedra natural).

UNE-EN 459-1 (2002). Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad.

UNE-EN 459-1 (2002). Cales para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo.

UNE-EN 772-1 (2002). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión.

UNE EN 771-1:2003 (2003). Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Piezas de arcilla cocida. Anexo C.

UNE-EN 196-1 (2005). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

UNE-EN 13279-1 (2006). Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 1: Definiciones y especificaciones.

UNE-EN 13279-2 (2006). Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo.