

**M<sup>a</sup> DEL SAGRARIO MARTÍNEZ RAMÍREZ**



\* 5 3 0 9 5 4 4 5 1 2 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO  
DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE NUEVOS MORTEROS  
DE REPARACIÓN RESISTENTES AL  
ATAQUE BIOLÓGICO.  
EMPLEO DE LA SEPIOLITA COMO  
MATERIAL SOPORTE DE LOS  
BIOCIDAS.**

**DIRECTORA : FRANCISCA PUERTAS MAROTO  
Dra. EN CIENCIAS QUÍMICAS  
COLABORADOR CIENTÍFICO (C.S.I.C.)**

**INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN  
EDUARDO TORROJA (C.S.I.C.)**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I**

**MADRID, 1995**

"Quien mira el milagro de la arquitectura, seguramente, alaba las maravillosas areniscas, el resistente ladrillo, y la dura madera, pero no piensa en el siempre leal sirviente, "el mortero", que conserva unidas las mágicas paredes".

Max Hasak, arquitecto berlinés.

Desearía expresar mi más sincero agradecimiento a una serie de personas sin cuya inestimable ayuda, me hubiera sido muy difícil realizar esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, a la Dra. Francisca Puertas Maroto, directora de este trabajo, cuya colaboración científica, apoyo moral, personal y dedicación, han sido fundamentales para el buen desarrollo de esta Tesis Doctoral.

En segundo lugar desearía expresar mi agradecimiento al Dr. Carlos Pico Marín, tutor del trabajo, cuya cooperación me ha permitido llevarlo a cabo.

Al Departamento de Corrosión del UMIST (Manchester), y especialmente a su Director Prof. G.E. Thompson por las facilidades dadas en todo momento, y al Dr. S. Haneef por la dedicación y apoyo que me dispensó durante mi estancia en dicho centro.

Al Dr. Cesáreo Sainz y a Javier Ariño les expreso mi gratitud, pues gracias a ellos se han podido realizar los ensayos de inoculación y crecimiento de los diferentes microorganismos.

Al Dr. Jesús Rincón, que me ayudó a la preparación e interpretación de las muestras analizadas a través de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Dr. J. Cornejo por las facilidades prestadas para la realización de los ensayos B.E.T. y sus consejos en lo referente a la adsorción/desorción.

Al Dr. M. Hoyos por la realización de las perlas utilizadas en los ensayos de fluorescencia.

Al Dr. J.L. Sagrera por las facilidades dadas para la utilización de los equipos de DRX y FRX.

Este trabajo se ha realizado en el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", por lo que desearía expresar mi gratitud a la dirección del mismo por las facilidades prestadas para la consecución de esta Tesis.

A continuación, quisiera dar las gracias a todas aquellas personas que de una manera más concreta, han colaborado en la realización de los numerosos ensayos que forman parte de este trabajo, y que pertenecen a los siguientes departamentos del IccET: Laboratorio de Ensayos Químicos, Sección de Microscopía, Termogravimetría, Espectroscopía IR, Laboratorio de ensayos Físicos y Laboratorio de ensayos Físico-Químicos.

A la secretaria de la Unidad, al personal de Delineación, especialmente a Domingo Muñoz, Fotografía, Talleres, Reprografía, Biblioteca.

No me gustaría olvidarme en este capítulo de agradecimientos, de los componentes del grupo de trabajo en el que he estado durante estos años, Tomás, Angel, el grupo de mis compañeras becarias, y muy especialmente a Ita cuyas aportaciones han sido inestimables para el desarrollo de mi Tesis. De todos ellos he recibido en todo momento apoyo, tanto a nivel personal como científico.

Finalmente desearía dar las gracias a mis padres, hermana y mi compañera de despacho MariLuz, por haberme apoyado y animado siempre.

I.- ANTECEDENTES . . . . .	2
II.- INTRODUCCION . . . . .	7
II.1.- MORTEROS . . . . .	7
II.1.1.- GENERALIDADES . . . . .	7
II.1.2.- CLASIFICACION DE LOS MORTEROS . . . . .	10
II.1.3.- MORTEROS DE CAL . . . . .	11
II.1.3.1.- PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LOS MORTEROS DE CAL . . . . .	15
II.1.4.- CAUSAS DE DETERIORO DE LOS MORTEROS ANTIGUOS . . . . .	16
II.1.4.1.- ACCION DEL VIENTO . . . . .	17
II.1.4.2.- VARIACIONES DE TEMPERATURA . . . . .	17
II.1.4.3.- CICLOS HIELO/DESHIELO . . . . .	18
II.1.4.4.- CRISTALIZACION DE SALES . . . . .	19
II.1.4.5.- DISOLUCION PARCIAL DEL MORTERO . . . . .	23
II.1.4.6.- EFECTO DE LOS GASES CONTAMINANTES . . . . .	24
II.1.4.7.- ATAQUE BIOLOGICO . . . . .	27
II.2.- MORTEROS SOPORTE DE MOSAICOS . . . . .	31
II.2.1.- MORTEROS DE LOS MOSAICOS DE ITALICA . . . . .	31
II.2.1.1.- GENERALIDADES . . . . .	31
II.2.1.2.- CAUSAS DE DETERIORO DE LOS MORTEROS SOPORTE DE LOS MOSAICOS DE ITALICA . . . . .	32
II.3.- MORTEROS DE REPARACION . . . . .	36
II.3.1.- LA SEPIOLITA COMO ADICION A LOS MORTEROS DE REPARACION . . . . .	42
II.3.1.1.- GENERALIDADES . . . . .	42
II.3.1.2.- PROPIEDADES DE LA SEPIOLITA . . . . .	44
II.3.1.3.- APLICACION DE LA SEPIOLITA EN REPARACION DE MONUMENTOS . . . . .	46
III.- OBJETIVO . . . . .	50
III.1.- INTRODUCCION . . . . .	50
III.2.- OBJETIVOS . . . . .	51

IV.- EXPERIMENTAL . . . . .	54
IV.1.- TECNICAS INSTRUMENTALES . . . . .	54
IV.1.1.- DIFRACCION DE RAYOS X . . . . .	54
IV.1.2.- FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) . . . . .	59
IV.1.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA . . . . .	60
IV.1.4.- ANALISIS TERMODIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMETRICO (TG) . . . . .	61
IV.1.5.- CROMATOGRAFIA IONICA . . . . .	62
IV.1.6.- ABSORCION ATOMICA-PLASMA I.C.P. . . . .	65
IV.1.7.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM). ANALISIS POR ENERGIAS DISPERSIVAS (EDX). . . . .	66
IV.1.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM) . . . . .	67
IV.1.9.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA. METODO B.E.T. . . . .	68
IV.1.10.- ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE . . . . .	69
IV.2.- CARACTERIZACION QUIMICA Y MINERALOGICA DE LAS MATERIAS PRIMAS . . . . .	69
IV.3.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO. . . . .	73
IV.4.- SEPIOLITA CON BIOCIDAS . . . . .	76
IV.4.1.- SEPIOLITA CON $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	76
IV.4.2.- SEPIOLITA CON PENTACLOROFENOL ( $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ) . . . . .	78
IV.4.3.- CLORURO DE TRIFENILESTAÑO ( $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ ) . . . . .	79
IV.5.-DESORCION DEL BIOCIDA . . . . .	79
IV.6.- PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS MORTEROS . . . . .	80
IV.6.1.- DETERMINACION DEL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . METODO DEL ETILENGLICOL . . . . .	81
IV.6.2.-DETERMINACION DE LA POROSIDAD ACCESIBLE AL $\text{H}_2\text{O}$ Y LA DENSIDAD APARENTE . . . . .	82
IV.6.3.- MEDIDA DE LA RESISTENCIA MECANICA A COMPRESION . . . . .	83
IV.6.4.- PROPIEDADES REOLOGICAS . . . . .	83
IV.6.5.- PROPIEDADES HIDRICAS . . . . .	86
IV.6.6.- ADHERENCIA DE TESELAS . . . . .	87
IV.6.7.- ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES . . . . .	88

IV.7.-	COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS EXTERNOS . . . . .	88
IV.7.1.-	ENSAYOS EN CAMARAS . . . . .	90
IV.7.1.1.-	ENSAYOS EN CAMARAS DE GASES AGRESIVOS . . . . .	90
IV.7.1.2.-	ENSAYOS EN CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS. . . . .	93
IV.7.2.-	ENSAYOS HIELO/DESHIELO . . . . .	95
IV.7.3.-	ENSAYOS DE CRISTALIZACION DE SALES . . . . .	96
IV.7.3.1.-	ENSAYO DE CRISTALIZACION EN NaCl . . . . .	96
IV.7.3.2.-	ENSAYO DE CRISTALIZACION EN Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	97
IV.8.-	CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS. . . . .	97
V.-	RESULTADOS . . . . .	101
V.1.-	CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS . . . . .	101
V.1.1.-	CAL APAGADA (Ca(OH) <sub>2</sub> ) . . . . .	101
V.1.2.-	ARIDO SILICEO . . . . .	103
V.1.3.-	SEPIOLITA COMERCIAL . . . . .	106
V.2.-	ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO . . . . .	122
V.2.1.-	ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN H <sub>2</sub> O . . . . .	122
V.2.2.-	ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	127
V.2.3.-	ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO NaOH . . . . .	131
V.3.-	BIOCIDAS . . . . .	135
V.3.1.-	SULFATO CUPRICO PENTAHIDRATADO (CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O) . . . . .	135
V.3.1.1.-	CARACTERIZACION MINERALOGICA . . . . .	135
V.3.1.2.-	ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO . . . . .	137
V.3.2.3.-	IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON SULFATO CUPRICO . . . . .	139
V.3.2.-	PENTACLOROFENOL . . . . .	145
V.3.2.1.-	CARACTERIZACION QUIMICA . . . . .	145
V.3.2.2.-	ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO. . . . .	146

V.3.2.3.- IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON $Cl_5C_6OH$ . . . . .	148
V.3.3.- CLORURO DE TRIFENIL ESTAÑO . . . . .	152
V.3.3.1.- CARACTERIZACION QUIMICA . . . . .	152
V.3.3.2.- ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO . . . . .	153
V.3.3.3.- IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON CLORURO DE TRIFENILESTAÑO . . . . .	154
V.3.4.- CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS EN LA SEPIOLITA CON LOS BIOCIDAS RETENIDOS . . . . .	158
V.4.- MORTEROS DE CAL . . . . .	161
V.4.1.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN EL PROCESO DE CARBONATACION DE LOS MORTEROS DE CAL. . . . .	161
V.4.2.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES FISICAS, MECANICO-RESISTENTES Y EN LA ADHERENCIA DE LOS MORTEROS DE CAL. . . . .	163
V.5.- COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS. . . . .	170
V.5.1.- ENSAYOS EN CAMARAS . . . . .	170
V.5.1.1.- CAMARAS CON GASES AGRESIVOS . . . . .	170
V.5.1.2.- ENSAYOS EN CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS . . . . .	198
V.5.2.- ENSAYOS DE HIELO/DESHIELO . . . . .	208
V.5.3.- ENSAYOS DE CRISTALIZACION DE SALES . . . . .	211
V.5.3.1.- CRISTALIZACION EN MEDIO $NaCl$ . . . . .	211
V.5.3.2.- CRISTALIZACION EN MEDIO $Na_2SO_4$ . . . . .	213
VI.- DISCUSION . . . . .	216
VI.1.- CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS . . . . .	216
VI.1.1.- CAL APAGADA $Ca(OH)_2$ . . . . .	216
VI.1.2.- ARIDO SILICEO . . . . .	216
VI.1.3.- SEPIOLITA COMERCIAL . . . . .	216
VI.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO . . . . .	227
VI.2.1.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN $H_2O$ . . . . .	227
VI.2.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO $Ca(OH)_2$ . . . . .	228
VI.2.3.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO $NaOH$ . . . . .	230

VI.3.- BIOCIDAS . . . . .	232
VI.3.1.- SULFATO CUPRICO PENTAHIDRATADO . . . . .	232
VI.3.2.-PENTACLOROFENOL . . . . .	234
VI.3.3.- CLORURO DE TRIFENILESTAÑO . . . . .	235
VI.4.- MORTEROS DE CAL . . . . .	236
VI.4.1.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN EL PROCESO DE CARBONATACION DE LOS MORTEROS DE CAL . . . . .	236
VI.4.2.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES FISICAS, MECANICO-RESISTENTES Y LA ADHERENCIA DE LOS MORTEROS DE CAL . . . . .	238
VI.5.- COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS . . . . .	244
VI.5.1.- ENSAYOS EN CAMARAS . . . . .	244
VI.5.1.1.- CAMARAS CON GASES AGRESIVOS . . . . .	244
VI.5.1.2.- CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS . . . . .	261
VI.5.2.- ENSAYOS HIELO/DESHIELO . . . . .	263
VI.5.3.- CRISTALIZACION DE SALES . . . . .	264
VI.5.3.1.- CRISTALIZACION EN MEDIO NaCl . . . . .	264
VI.5.3.2.- CRISTALIZACION EN MEDIO Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	265
 VII.- CONCLUSIONES . . . . .	 268
 VIII.- BIBLIOGRAFIA . . . . .	 275
 IX.- ANEXO . . . . .	 287

# **I.- ANTECEDENTES**

**I.- ANTECEDENTES**

El auge industrial que en el último siglo se ha producido en los núcleos urbanos, junto al aumento del tráfico contaminante en las grandes áreas urbanas, ha provocado un aumento alarmante en la degradación de diferentes monumentos Histórico-Artísticos, lo que ha originado que tanto a nivel de la comunidad española como de la europea se hayan intensificado los estudios relacionados con la reparación y conservación.

Ambos aspectos, reparación y conservación, requieren un estudio multidisciplinar en el que químicos, geólogos, arquitectos, historiadores, etc., deben aunar esfuerzos con el fin de conocer el problema desde todos los puntos de vista para así poder llegar a una solución lo mas eficiente posible.

Se puede decir, en general, que en Europa, los daños producidos en la reparación del Patrimonio Arquitectónico son debidos al uso de materiales y métodos inadecuados (1). Esto ha sido motivado fundamentalmente por la falta de conocimientos técnicos y de entendimiento histórico. El resultado ha sido, que en muchos casos, se ha producido la destrucción irreversible del material histórico. Es por ello, que en la medida de lo posible, y a través de la documentación existente, deban conocerse los materiales originales utilizados inicialmente en la construcción del monumento que se pretende estudiar y reparar. Por otra parte, es necesario recabar toda la información posible con respecto a anteriores reparaciones realizadas en el monumento, que pueden aportar información valiosa referente a los posibles efectos negativos de los materiales anteriormente utilizados.

No siempre es fácil la obtención de la documentación que se requiere, pues en muchos casos los monumentos que se van a reparar, fueron construidos en épocas ya muy lejanas, y se han visto sometidos a diferentes saqueos, guerras, etc. que han hecho que la documentación no exista, bien porque se ha perdido,

quemado o simplemente porque nunca la hubo.

La degradación es un proceso complejo, en el que pueden influir diferentes factores:

- Arquitectónicos: construcciones sobre edificios antiguos, reparto no uniforme de tensiones, mezcla de materiales naturales y artificiales, etc.

- Ambientales: Lluvia, viento, hielo, temperaturas extremas, contaminación atmosférica ( $SO_2$ ,  $CO_2$ ), sales solubles, etc.

- Naturaleza del material: composición química, porosidad, etc.

- etc.

Desde el punto de vista de la reparación y conservación, la dimensión tiempo es totalmente diferente a la que se tiene, por ejemplo, cuando se habla de construcción en general. Mientras que en el segundo caso se habla de años o decenas de años, en el primero se piensa en centenas e incluso millares de años. Ante este hecho, se presenta la necesidad de utilizar materiales y métodos de elevada durabilidad o en su defecto que permitan su reversibilidad a lo largo de los años. Es por tanto muy importante el conocimiento tanto del material base como del nuevo que se va a utilizar, así como el dejar constancia de todas las intervenciones que se realizan.

Los materiales utilizados en la intervención deben cumplir una serie de condiciones, entre los que cabe destacar:

- No dañar al material original, ni modificarle sus propiedades; debe tener características y propiedades similares a las del original; debe permitir su utilización repetidas veces, así como no modificar la estética inicial del monumento; etc.

Por todo ello es fundamental la realización de diferentes investigaciones antes, durante y después de la propuesta y de las intervenciones, con el fin de realizar un seguimiento exhaustivo, tanto de los materiales originales como de los nuevos. Estas investigaciones deben, así mismo, documentarse para las posteriores intervenciones.

Son varios los factores que influyen en la degradación de los materiales de construcción. Existen estudios específicos de la degradación de los diferentes materiales utilizados en construcción, tales como piedra, ladrillo, mortero, etc. Lazzarini y Tabasso (2) estudian las causas de deterioro de los materiales pétreos presentes en las obras de construcción, determinando como principales factores que influyen en su degradación los siguientes:

- 1.- Inadecuada extracción del material de la mina o cantera
- 2.- Incorrecta puesta en obra del material
- 3.- Presencia de microorganismos en el medio
- 4.- Presencia de agua en el material
- 5.- Variación térmica
- 6.- Contaminación atmosférica

En lo que respecta a la degradación de los morteros, podemos considerar que las causas son similares a las que producen el deterioro en los materiales pétreos de construcción, únicamente debemos señalar, que en este caso no influye el proceso de extracción de los materiales de la mina, aunque si influyen el resto de los factores señalados anteriormente.

Varios autores (3), (4) establecen que el deterioro de los ladrillos, está relacionado con el proceso de formación de los mismos, que incluye tanto las materias primas utilizadas, como el proceso de cocción, factores todos que inciden directamente en la estructura final de los ladrillos. Podemos afirmar que las principales causas de deterioro de los ladrillos son la cristalización de sales, y los procesos de hielo/deshielo a los

que se puede ver sometido el material. Ambos procesos están relacionados tanto con la estructura como con la capacidad de retención de agua de los mismos. Estos procesos normalmente van asociados con una instalación inadecuada de los materiales, bien por que se han tratado superficialmente con sustancias que no permiten su respiración o por que se utilizan morteros de unión ricos en sales solubles, etc.

Debemos señalar que los procesos de degradación se producen bien por la acción individual de alguno de los factores señalados anteriormente, o bien por combinación de varios de ellos. Por esta razón, debemos conocer como influyen cada uno de ellos por separado en el material pétreo, para después poder conocer su acción conjunta.

Conocidas las posibles causas de deterioro de los materiales de construcción, es posible desarrollar materiales encaminados tanto a la restauración como a la prevención de los procesos degradativos.

## **II.- INTRODUCCION**

**II.- INTRODUCCION****II.1.- MORTEROS****II.1.1.- GENERALIDADES**

Los morteros, son materiales de construcción cuyos principales componentes son árido, ligante y agua. En algunos casos y con el fin de mejorar sus propiedades se le añaden diferentes aditivos (puzolanas, materiales cerámicos, etc.).

Los morteros son materiales, que se han venido utilizando en construcción desde los primeros tiempos. Estos materiales, ya desde el principio de su utilización, han sido empleados con una doble función:

- revestimientos de superficies débiles tales como columnas, paredes, etc. Lo primero que se conoce, corresponde a la Máscara de Jericó construida hacia el año 7000 a.C. (5). Se observa también la utilización de morteros de revestimiento en los suelos, muros y techos de las viviendas de la ciudad neolítica de Catal Hüyük en Anatolia (Turquía) (6). Esta ciudad fue construida en el año 6000 a.C.

- material de unión. Los egipcios en el año 2600 a.C. (5), utilizaron yeso hemihidratado para unir los bloques que formaban las pirámides de Keops. La civilización griega en el siglo I d.C., ya incorporaba adiciones a sus morteros de base cal y yeso con el fin de hacerles mas duros y estables. Además se conoce el hecho de que los griegos adicionaban polvo volcánico a los morteros para protegerlos de la agresividad del mar.

Con la llegada de la civilización romana, se generalizó y extendió el uso de la cal en los morteros. Existen numerosas obras construidas en la época de los romanos, que han escapado de las agresiones del hombre y del medio ambiente y que han

llegado hasta nuestros días. Esto nos hacen pensar en el elevado nivel de conocimiento que debía tener esta civilización, tanto de los materiales, como de las técnicas utilizadas en la construcción. Hechos ambos confirmados por la existencia de un libro titulado "Tratado de Arquitectura" y publicado por Vitrubio un siglo antes de Jesucristo y en el que entre otras cosas aparecen especificadas las relaciones árido/ligante utilizadas en los diferentes morteros de cal.

Entre los muchos conocimientos que tenían los romanos acerca de los morteros de cal, cabe destacar el hecho de que utilizaban adiciones de arcilla cocida y puzolana con el fin de conferir a sus morteros, propiedades hidráulicas. Albúmina, caseína, urea y aceites naturales son otros de los aditivos que se supone fueron utilizados por los romanos en la preparación de sus morteros (6). En otras ocasiones, adicionaban polvo de ladrillo molido para producir morteros de color rosa, conocidos como "Opus Signinum" (7).

A partir del siglo XVIII, se empiezan a utilizar ligantes hidráulicos que sustituyen a la cal. Estos nuevos materiales endurecían mas rápidamente y desarrollaban mayores resistencias que la cal.

En el siglo XIX, la llegada del cemento Portland, revolucionó el mundo de los materiales de construcción, desplazando el uso de la cal por el cemento para la fabricación de morteros y hormigones utilizados en todo tipo de construcciones.

En la Figura 1 se presenta un esquema de la evolución de los diferentes ligantes utilizados en la construcción a lo largo de los años, que nos muestra la importancia de los diferentes ligantes a lo largo de la historia.

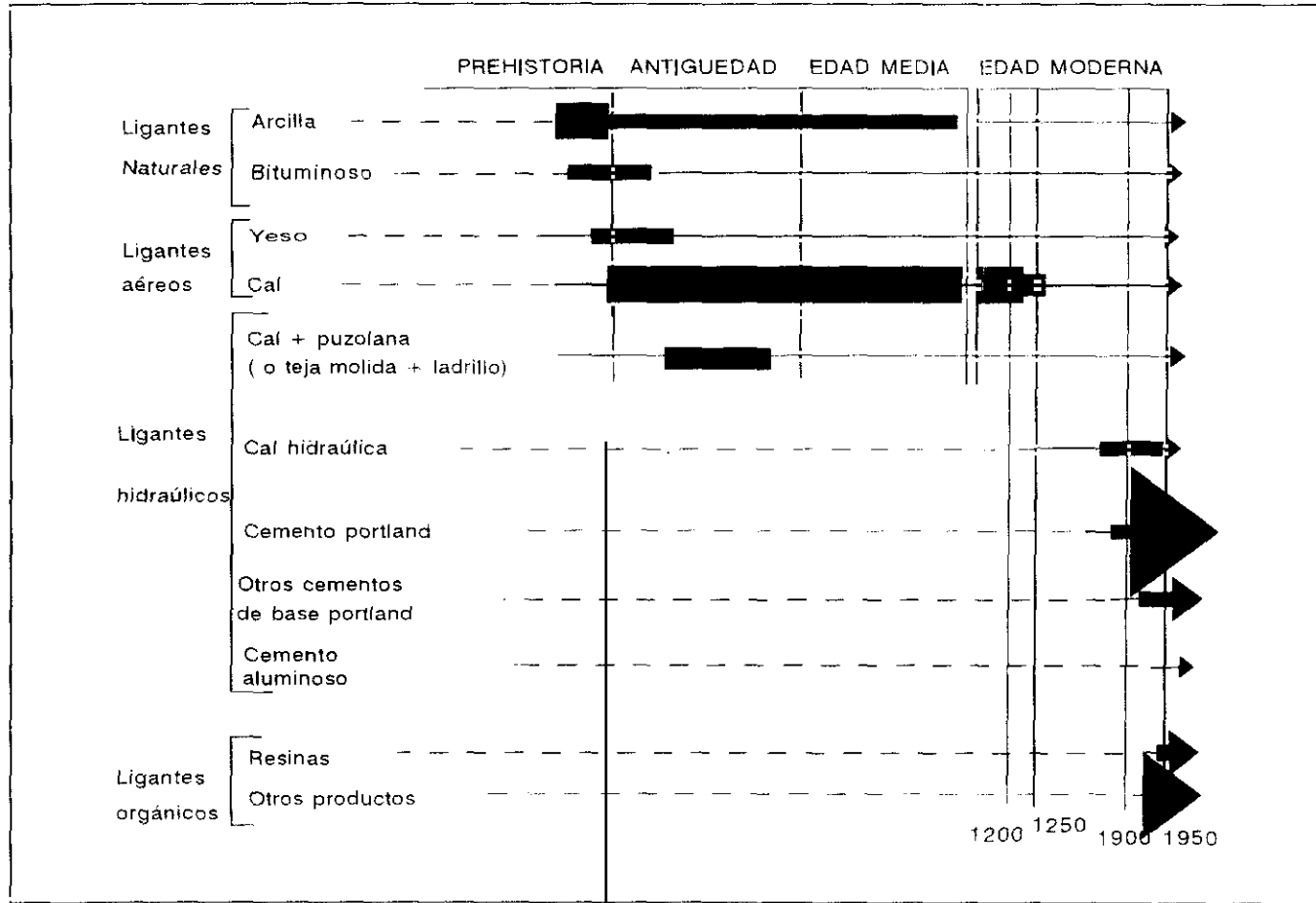


Figura 1

## II.1.2.- CLASIFICACION DE LOS MORTEROS

Bajo la denominación de morteros se incluyen los revocos externos, enlucidos internos, morteros de capa fina, morteros ligeros y morteros utilizados en fábrica, tanto común como estructural. Estos tres últimos morteros se incluyen en los que se denominan morteros de albañilería.

El Comité Europeo de Normalización (CEN) (8) realizó la siguiente clasificación de los morteros:

- 1.- Morteros según el concepto
- 2.- Morteros según el sistema de fabricación
- 3.- Mortero según el ligante
- 4.- Morteros según las propiedades y/o campo de aplicación

Existe otra clasificación realizada por la RILEM y presentada en el "Report on the RILEM workshop: 'Ancient Mortars and Mortars for Restauration'" (9), que divide a los morteros en:

- 1.- Mortero según la función
  - 1.1.- Morteros para ensayos
  - 1.2.- Morteros de aplicación
    - 1.2.1.- Pavimentos y suelos
    - 1.2.2.- Paredes
    - 1.2.3.- Otros elementos arquitectónicos
  - 1.3.- Morteros para decoración
    - 1.3.1.- Morteros de capa
    - 1.3.2.- Morteros de relieve
  - 1.4.- Morteros de mampostería
    - 1.4.1.- Lechada
    - 1.4.2.- "Grouting" (relleno, consolidantes, etc.)
  - 1.5.- Morteros especiales
    - 1.5.1.- Hidrorrepelentes
    - 1.5.2.- "Pointing"
    - 1.5.3.- Sellado
    - 1.5.4.- "Stilletteo"

## 1.5.5.- Reparación

2.- Dependiendo de la naturaleza del ligante

2.1.- Morteros de base cal

2.2.- Morteros de base cal y con materiales puzolánicos

2.3.- Morteros de base yeso

2.4.- Morteros basados en ligantes hidráulicas

2.5.- Morteros basados en ligantes arcillosos

2.6.- Morteros basados en ligantes orgánicos

2.7.- Morteros basados en mezclas de ligantes

3.- Dependiendo de la naturaleza del árido

3.1.- Arena

3.1.1.- Arena de río

3.1.2.- Arena de cantera (fósiles)

3.1.3.- Arena de costa

3.2.- Fragmentos de piedras

3.3.- Materiales rocosos con propiedades hidráulicas (p. ej. puzolanas)

3.4.- "Cocciopesto" (arcillas molidas)

3.5.- Piezas de morteros reutilizadas.

En este trabajo, nos centraremos en los morteros de reparación cuyo ligante es la cal y el árido es arena silícea.

**II.1.3.- MORTEROS DE CAL**

Los morteros de cal son materiales de construcción que fueron ampliamente utilizados en la antigüedad, que perdieron importancia con la llegada del cemento, y que actualmente se intentan recuperar, aunque para aplicaciones muy concretas, siendo una de las más importantes las obras de reparación.

El ligante utilizado en los morteros de cal, es el hidróxido de calcio que al carbonatarse produce  $\text{CaCO}_3$  compuesto que realmente actúa como ligante en el material final endurecido. La normativa española (10), clasifica las cales para la construcción de acuerdo a los siguientes criterios:

1.- Cal aérea, formada por óxido e hidróxido de calcio, que endurece lentamente por acción del dióxido de carbono atmosférico.

1.1.- Cal viva magnesiana y dolomítica, cuyos componentes principales son óxido de calcio y magnesio procedentes de la calcinación de calizas o dolomias.

1.2.- Cal apagada, compuesta principalmente por hidróxido de calcio procedente de la hidratación controlada de la cal correspondiente:

1.2.1.- Hidróxido de calcio

1.2.2.- Cal dolomítica hidratada

1.2.3.- Pasta de cal, cal apagada mezclada con agua hasta la consistencia adecuada

2.- Cal hidráulica, cal compuesta principalmente por silicato cálcico, aluminato cálcico e hidróxido de calcio.

La principal diferencia entre la cal aérea y la hidráulica, radica en que en la primera la adición de agua lo que hace es favorecer el amasado de la misma, sin intervenir en ninguna reacción química. El proceso de endurecimiento del mortero realizado con cal aérea, se produce por la reacción del  $\text{Ca(OH)}_2$  con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, produciendo la formación de  $\text{CaCO}_3$ , que es el que proporciona, al mortero de cal sus propiedades específicas, tanto físicas, como químicas o mecánicas. En lo que respecta al mortero de cal realizado con cal hidráulica, en este caso la adición de agua, además de favorecer el amasado de la pasta, interviene en reacciones químicas con los silicatos y aluminatos, produciendo la formación de compuestos hidratados, que confieren al mortero unas propiedades diferentes a las obtenidas, cuando lo que se ha utilizado ha sido cal aérea.

La utilización de cal aérea, requiere un tratamiento previo hasta la obtención de la cal que se va a utilizar. Primeramente debe calcinarse la materia prima (calcita, dolomita, etc.). En

esta etapa se obtiene el CaO que en la siguiente etapa, denominada apagado de la cal, producirá la formación del  $\text{Ca(OH)}_2$  por adición de agua a la mezcla. Estas etapas son muy importantes, pues de ellas se obtiene el compuesto que posteriormente va a sufrir un proceso de carbonatación natural. Muchos autores (7), (11), (12), (13), (14), consideran esta etapa fundamental en el comportamiento posterior de los morteros, por lo que se han realizado numerosos estudios con el fin de conocer la técnica mas adecuada para su realización. Desgraciadamente existe poca bibliografía procedente de los romanos, que permita conocer el tipo de hornos y las técnicas de apagado de la cal utilizadas por ellos, y que permitieron la obtención de los morteros que han llegado, en muchos casos, en excelentes condiciones hasta nuestros días. La falta de información se cree que es una más de las muchas pérdidas producidas con la caída del Imperio Romano.

Las técnicas actuales de obtención de la cal, se basan en la mayoría de los casos en las utilizadas por los romanos, aunque se utilizan materiales y equipamientos modernos.

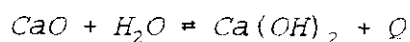
Otro de los componentes del mortero de cal es el árido, cuya naturaleza es también importante a la hora de evaluar las propiedades del mortero. Lo usual, sobre todo en las épocas antiguas, en las que había mayor problema de comunicaciones, era la utilización de áridos que se encontraran en las proximidades de la zona en la cual se iba a colocar el mortero que se preparaba. Esto originó una gran diversidad de materiales utilizados como áridos. Entre estos cabe destacar la utilización de áridos silíceos, piedras de machaqueo de tipo calizo, dolomítico, arcilloso, etc. La utilización de calizas origina materiales más homogéneos, ya que el árido y el ligante tienen la misma naturaleza ( $\text{CaCO}_3$ ), y por tanto la compatibilidad de los materiales es mucho mayor.

Con el fin de modificar algunas de las propiedades del mortero, tradicionalmente se han adicionado al mismo diferentes

materiales. Estos han ido cambiando a lo largo de los años. En las primeras épocas las adiciones eran de materiales y sustancias que podemos denominar naturales. Entre ellas podemos destacar: arcillas molidas que confieren al mortero propiedades hidráulicas; clara de huevo, sangre, jugo de higo, arroz, etc., que aceleran el fraguado, actúan como plastificantes, etc. Se ha encontrado en algunos morteros romanos la presencia de pelos de animales, que se supone se añadían para aumentar la resistencia a flexotracción de los morteros de cal. Las adiciones actuales, son generalmente sustancias más elaboradas, en su mayoría sintéticas, tales como resinas acrílicas, resinas epoxi, siliconas, sustancias poliméricas, etc. Además de las anteriores, se utilizan como aditivos, sustancias naturales como pueden ser las escorias o las puzolanas.

Las adiciones, tanto actuales, como las utilizadas en la antigüedad, tienen la misión de mejorar aquellas propiedades de los morteros (porosidad, resistencia al hielo, etc.) que los hacen mas vulnerables a los ataques de los agentes agresivos externos.

Debido a la falta de utilización de estos morteros durante un largo periodo de tiempo, se plantean diferentes problemas a la hora de su re-utilización, problemas que brevemente comentaremos a continuación. El primer problema surge a la hora de calcinar las materias primas, para obtener cal viva o aérea, ya que de la temperatura de calcinación depende su posterior reactividad. La temperatura idónea se obtendría en los hornos en los que se produce la combustión de madera. Una vez obtenida la cal viva, ésta debe someterse al proceso de "apagado", que consiste en la adición de agua para producir la reacción:



teniendo Q el valor de 65.31 kJ/mol de óxido.

Esta reacción es muy violenta, por lo que debe realizarse con mucha precaución. Por otra parte, la cantidad de agua añadida, debe estar muy bien controlada, pues si es mucha, se diluye la cal y si es poca, no se produce el apagado completo de la misma.

Las características y desarrollo del mortero, dependen no sólo de los componentes del mismo, sino también de las técnicas utilizadas en el procesado, entendiéndose por tal, el proceso desde la calcinación pasando por la mezcla, preparación y la puesta en obra del mortero, así como las condiciones en las que se producirá la carbonatación del mismo.

#### II.1.3.1.- PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MORTEROS DE CAL

Las principales propiedades y características que presentan los morteros de cal son:

1.- Resistencias mecánicas bajas debido a la pequeña afinidad de los cristales de calcita y cuarzo, así como a la pequeña unión entre las partículas de calcita (15).

2.- Fácil trabajabilidad, debido al lento proceso de curado (carbonatación). Este proceso depende de las condiciones ambientales.

3.- Capacidad de deformación relativamente alta (módulo de elasticidad bajo). Esto le permite absorber los pequeños movimientos producidos por los materiales colindantes.

4.- Elevada permeabilidad al agua líquida y al vapor de agua, al presentar una elevada porosidad de mesoporos.

5.- Baja resistencia a las heladas.

6.- Ausencia de sales solubles, lo que evita los procesos

de disolución-recristalización de la misma, y por tanto, la aparición de eflorescencias y subeflorescencias.

Estas propiedades pueden ser modificadas, relativamente, alterando el proceso de fabricación del mortero, el tipo de árido, así como la relación existente entre árido y ligante y entre el agua y el ligante. Además, pueden realizarse adiciones tanto orgánicas como inorgánicas con el fin de modificar algunas propiedades en el sentido que se desee.

En la bibliografía (16), (17) puede encontrarse información completa de los aditivos y sus correspondientes aplicaciones, en cuanto a la modificación de las propiedades del mortero.

Furlan (3), estudia las causas de deterioro de diferentes materiales de construcción entre los que se encuentran los morteros de cal. Concluye que la vulnerabilidad de los morteros de cal se debe principalmente a su baja cohesión interna y su elevada porosidad, factores ambos, que favorecen que el material presente una elevada capacidad de retención de agua, lo que le hace poco resistente a la cristalización de sales y a las heladas.

#### II.1.4.- CAUSAS DE DETERIORO DE LOS MORTEROS ANTIGUOS

Los factores que influyen en los procesos de deterioro de los morteros, además de su propia estructura, se pueden agrupar de la siguiente manera:

1.- Factores físicos entre los que podemos incluir, el viento, las variaciones de temperatura, los ciclos hielo/deshielo y los procesos de cristalización e hidratación de sales.

2.- Factores químicos, en este grupo se incluirían todos los procesos que llevan asociada de una manera directa una reacción química entre el mortero y algún agresor, como pueden ser los procesos de disolución por parte del agua, reacción entre el

mortero y los gases contaminantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.), etc.

3.- Factores biológicos, debidos al crecimiento de diferentes microorganismos en el mortero. Estos procesos llevan implícito un proceso de deterioro químico relacionado con el metabolismo de los microorganismos que producen diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos, así como una modificación del pH del medio. Adicionalmente, el crecimiento de organismos con raíces e hifas, produce su ramificación, provocando tensiones mecánicas y deterioro del mortero.

A continuación veremos como influyen cada uno de estos factores en la degradación de los morteros.

#### II.1.4.1.- ACCION DEL VIENTO

La acción del viento como agente agresivo hacia los materiales de construcción es una acción puramente mecánica de erosión de los mismos debido a que actúa como agente de transporte de partículas sólidas que impactan sobre la superficie y la erosionan. Por otra parte, la velocidad del viento puede influir en la velocidad de evaporación del agua presente en los morteros, modificando el equilibrio de la disolución de las sales, en el mortero, y favoreciendo su disolución o precipitación.

#### II.1.4.2.- VARIACIONES DE TEMPERATURA

Las variaciones de temperatura pueden producir en los materiales dilataciones y contracciones, que originan cambios de volumen en los mismos. La utilización de diferentes materiales de construcción con distintos coeficientes de dilatación térmica, pueden producir tensiones en el material lo que a su vez producirá fisuras y roturas en el mismo.

A. Macías et al. (18), realizaron un estudio de expansión térmica de un mortero de cal y otro de yeso, así como de una

piedra dolomítica, indicando que estos materiales hasta temperaturas próximas a los 100°C, sufren expansión térmica. A partir de esta temperatura, los materiales anteriormente señalados, experimentan contracciones atribuidas por los autores a la pérdida del agua de humedad y del agua de cristalización en los mismos. Se señala, así mismo, que a 50°C, que la expansión lineal del mortero de yeso es diez veces superior al de la piedra dolomítica.

#### II.1.4.3.- CICLOS HIELO/DESHIELO

El aumento de volumen específico (9%) producido en el agua al pasar del estado líquido al estado sólido, junto con el grado de saturación en agua del mismo, su estructura porosa y la rapidez y duración del enfriamiento, son los factores principales que influyen en la degradación de los morteros sometidos a bajas temperaturas. Existen varias hipótesis acerca del proceso de degradación originado por la disminución de temperatura en materiales que presentan agua en su interior. En general, las diferentes hipótesis se basan en el crecimiento de los cristales de agua sólida (hielo) y el consiguiente aumento de las tensiones en el material que lo rodea, produciendo la formación de fisuras y fracturas en el material. Una de las hipótesis (19) supone que la bajada de temperatura produce la formación de un cristal. Si la temperatura permanece baja, el cristal tiende a crecer, alimentándose con el agua del capilar adyacente. Esto produce un aumento de la presión sobre la pared del capilar, pudiéndose superar la resistencia del mortero y provocando la formación de fisuras.

Otro factor a tener en cuenta en la formación de cristales de hielo, es el diámetro del poro. Poros grandes se ven menos afectados por el proceso de congelación que poros pequeños, de manera que un material poco poroso con poros pequeños sufrirá mayor degradación que un material muy poroso con poros grandes. La resistencia al hielo, por lo tanto, dependerá además de la cantidad de agua que pueda retener el material, de la estructura

y distribución de los poros, de su tamaño y forma.

#### II.1.4.4.- CRISTALIZACION DE SALES

Las sales solubles disueltas en el agua presente en el interior de los poros del mortero, pueden alcanzar las condiciones adecuadas de concentración, presión, temperatura, humedad relativa, etc., de manera que se verifiquen las condiciones de saturación o sobresaturación, comenzando a formarse cristales de la sal correspondiente en el espacio poroso. Esta precipitación puede producirse hacia el interior de la estructura porosa o sobre la superficie externa.

El punto en el que se produce la cristalización (4), está determinado por un balance dinámico entre la velocidad de escape del agua desde la superficie y la velocidad de acceso de la disolución a dicho punto.

La velocidad de evaporación depende de la temperatura, la humedad relativa y las corrientes de aire del local. La velocidad de acceso de la disolución a un determinado punto depende de su tensión superficial, el radio de los poros, la viscosidad y la distancia entre la fuente de acopio de la disolución y el punto de evaporación.

Si la velocidad de acceso de la disolución a la superficie del material es algo superior a la de evaporación, ésta se produce sobre la superficie y da lugar a las características eflorescencias, que no son en sí mismas dañinas pero que indican que en otro punto está ocurriendo una cristalización interna.

Si la velocidad de migración de la disolución, a través de la red porosa del material, no es suficiente para aportar líquido a la superficie, tan rápidamente como se evapora, se desarrollará una zona seca justo bajo la superficie. El soluto es entonces depositado dentro del material, en la interfase entre las zonas secas y húmedas, produciéndose descascarillados, escamas,

ampollas, etc.

Si la velocidad de acceso de la disolución es muy lenta respecto a la de evaporación, los depósitos se producen en el interior del material y no se observa deterioro superficial alguno.

Las principales sales presentes en los materiales de construcción son carbonatos, cloruros, nitratos, sulfatos y oxalatos, de calcio, magnesio, sodio y potasio, y se presentan en la Tabla I.

Fitzner et al. (20) consideran que los cristales crecen preferentemente en los poros mas grandes y una vez que éstos están llenos se produce la cristalización en los poros más pequeños conectados con ellos. Señalan además que la presión de cristalización es inversamente proporcional al radio de los poros.

Por otra parte Arnold y Zehnder (21) indican que el proceso de cristalización de las sales en los materiales de construcción se realiza en cuatro etapas:

1.- En la primera etapa, se produce la evaporación y posterior precipitación de las sales en los poros grandes.

2.- En la segunda etapa se produce un crecimiento de los cristales, pudiendo exceder en su tamaño al del poro y por lo tanto, crear presiones y tensiones en el interior del poro, lo que puede producir fisuras y roturas en el mismo.

3.- En la tercera etapa, se produce aporte de solución al cristal, a través de las fisuras anteriormente formadas.

4.- En la cuarta y última etapa se produce el crecimiento de los cristales adoptando la forma de las fisuras (agujas).

Tabla I

Principales sales solubles pesentes en los materiales de construcción

CARBONATOS

Calcita	$\text{CaCO}_3$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Magnesita	$\text{MgCO}_3$
Nesquehonita	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Lansfordita	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hidromagnesita	$\text{Mg}_5 [\text{OH}(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Natron	$\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Termonatrita	$\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nacolita	$\text{NaHCO}_3$
Trona	$\text{Na}_3 \text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Calinicita	$\text{KHCO}_3$

CLORUROS

Bischofita	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Antarcticita	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tachihidrita	$\text{CaMg}_2 \text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Halita	$\text{NaCl}$
Silvita	$\text{KCl}$

OXALATOS

Wewellita	$\text{Ca}(\text{C}_2 \text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Wedelita	$\text{Ca}(\text{C}_2 \text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

SULFATOS

Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Basanita	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Epsimita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kieserita	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Darapskita	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mirabilita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ternardita	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Arcanita	$\text{K}_2\text{SO}_4$
Bloedita	$\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Picromerita	$\text{K}_2 \text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Bousingaultita	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Singenita	$\text{K}_2 \text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

NITRATOS

Nitrocalcita	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Nitromagnesita	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitratita	$\text{NaNO}_3$
Niter	$\text{KNO}_3$
Nitrato amónico	$\text{NH}_4\text{NO}_3$

Las sales cristalizan cuando el agua se evapora, pero también cuando disminuye la humedad relativa del ambiente que les rodea. Si la humedad relativa ambiente es superior a la humedad relativa de equilibrio de una disolución salina saturada el soluto quedará en disolución o la sal cristalina se disolverá.

Sólo si la humedad relativa ambiente es inferior a la humedad relativa de equilibrio de la disolución salina saturada, se producirá la cristalización de la sal. Esta forma de variar la humedad relativa del aire, puede producir ciclos de cristalización.

Estos mismos autores (21), realizan un estudio sobre las principales sales solubles presentes en los materiales de construcción, en el que indican la humedad relativa de equilibrio necesaria para la cristalización de las principales sales presentes en dichos materiales. Estos valores aparecen recogidos en la Tabla II.

Tabla II  
Humedades relativas de equilibrio de las principales sales presentes en las eflorescencias

SALES	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41	37.7	33.7		30.8	28.6	22.4
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33.7	33.6	33.5	33.3	33.1	32.8	32.4
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43.1	43.1	43.1	43.2	43.2	43.2	43.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59	59.6	56.5	54.0	53.6	50.5	46.8
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60.4	58.9	57.4	55.9	54.4	52.9	51.4
$\text{NH}_4\text{NO}_3$						61.8	
$\text{NaNO}_3$		78.6	77.5	76.5	75.4	74.3	73.1
$\text{NaCl}$	75.5	75.7	75.7	75.6	75.5	75.3	75.1
$\text{Na}_2\text{SO}_4$					82	82.8	84.3
$\text{KCl}$	88.6	87.7	86.8	85.9	85.1	84.3	83.6
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			86.9		90.1	88.3	88.0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$				96.5	97.9	88.2	83.2
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$				95.2	93.6	91.4	87.9
$\text{KNO}_3$	96.3	96.3	96.0	95.4	94.6	93.6	92.3
$\text{K}_2\text{SO}_4$	98.8	98.5	98.2	97.9	97.6	97.3	97.0

Los sistemas salinos reales, presentan una mezcla de iones, por lo que no se pueden aplicar directamente los valores de las

humedades de equilibrio de las sales puras (Tabla II). Sin embargo, se obtienen valores indicativos de lo que se puede producir en el medio. Por ejemplo, el nitrato sódico presenta como sal pura una humedad relativa de equilibrio del 73.9%. Arnold (21), observó que cuando la humedad relativa es inferior al 60%, cristaliza dicha sal, redisolviéndose cuando se sobrepasa dicho valor de humedad relativa.

#### II.1.4.5.- DISOLUCION PARCIAL DEL MORTERO

La presencia de agua en el mortero, puede producir la disolución parcial de algunos de sus componentes, tanto de los que se encuentran como componentes mayoritarios, como si son impurezas; en cualquiera de los casos, se producirá una modificación de la estructura del material.

Cabe señalar que los procesos de disolución serían contrarios a los de cristalización de sales. En este último caso, deben alcanzarse las condiciones de presión, temperatura, humedad, concentración, etc., para que se alcance el producto de solubilidad de la sal correspondiente. Esto queda recogido en la siguiente expresión:

$$M + A \rightleftharpoons MA$$
$$P_s = [M] * [A]$$

Para que se produzca la disolución debe cumplirse que

$$P_s \geq [M] * [A]$$

En la solubilidad de las sales influyen diferentes factores entre los que cabe destacar, la temperatura, el tipo de disolvente, el pH de la disolución, tamaño de partícula, la presencia de otras sales, la humedad relativa el medio, etc.

Todos estos factores pueden modificar el equilibrio anterior y producir la disolución de las sales presentes en el mortero.

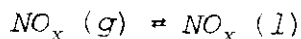
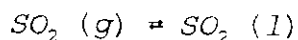
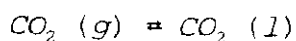
La disolución de los componentes del mortero, produce un aumento de la porosidad del mismo, disminuyendo la resistencia del mortero hacia diferentes agresivos, así como disminuyendo la resistencia del material.

#### II.1.4.6.- EFECTO DE LOS GASES CONTAMINANTES

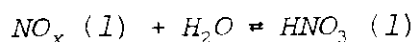
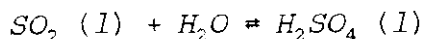
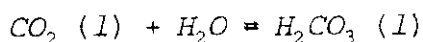
El aumento de los gases contaminantes presentes en las áreas urbanas, ha producido a su vez un aumento en el deterioro de los materiales de construcción. Ello es debido, por una parte, a la presencia de partículas carbonáceas que actúan como catalizadores de algún tipo de reacciones; y por otra parte, a los propios gases, que en presencia de agua pueden formar compuestos de naturaleza ácida, capaces de atacar y disolver a alguno de los componentes del mortero.

Podemos considerar que los principales gases contaminantes son:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ . Las reacciones que producirán el deterioro de los morteros, se presentan a continuación:

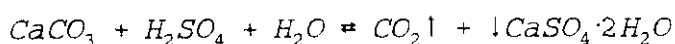
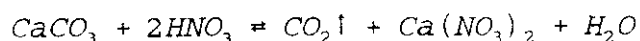
1.- Primero se produce la disolución del gas en el medio acuoso.



2.- Se produce una reacción de hidrólisis, de manera que el óxido reacciona con el agua, para producir la formación del ácido correspondiente.

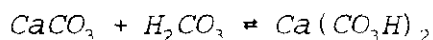


3.- Finalmente, se produce la reacción entre los ácidos y los componentes del mortero.

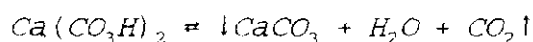


La elevada solubilidad del nitrato cálcico unido al hecho de que en estos medios suele haber impurezas de sodio y potasio, favorecen el que no aparezca el nitrato cálcico, sino los correspondientes a los cationes alcalinos anteriormente señalados.

Por otra parte, deben considerarse otro tipo de reacciones adicionales, como la formación de carbonato ácido de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ), fase más soluble que el carbonato y que por tanto producirá la disolución parcial del mortero.



El carbonato ácido a su vez está en equilibrio con el  $\text{CO}_2$ , cuya concentración depende de la presión parcial del agua y de la temperatura de la disolución.



En lo que respecta al sulfato cálcico formado, puede precipitar en forma hidratada con dos moléculas de agua, fase denominada yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este sulfato hidratado, presenta un

coeficiente de dilatación térmica muy superior al de la calcita y es 150 veces más soluble en agua que esta última. Todo ello favorece la degradación del mortero, cuando se forma dicho compuesto en su interior.

La formación de sales y su posterior precipitación es un proceso superficial, que produce la formación de una pátina superficial en el material, modificándolo.

Dependiendo del gas, la velocidad de cada una de las reacciones implicadas en el proceso es diferente, a continuación se presenta un esquema de los procesos y sus velocidades (22) (Figuras 2 y 3). Señalar además que la presencia de  $O_3$  acelera los procesos de degradación.

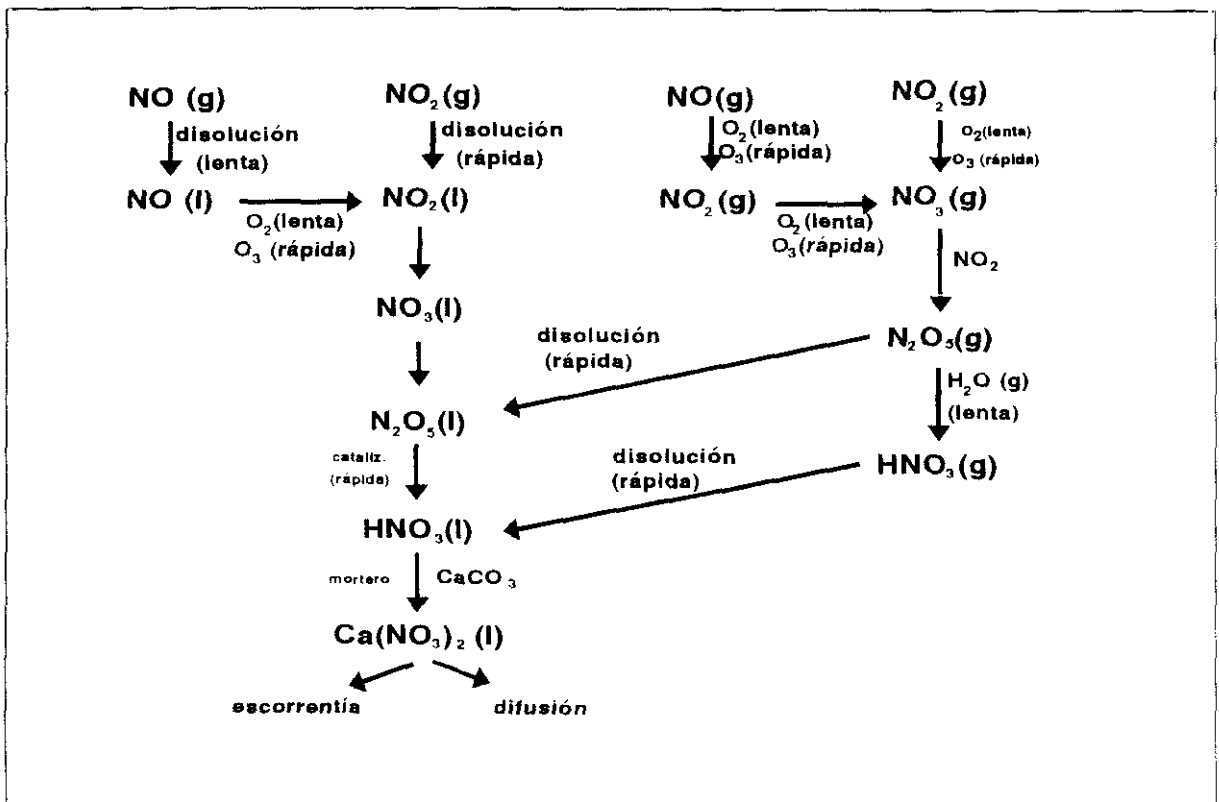


Figura 2

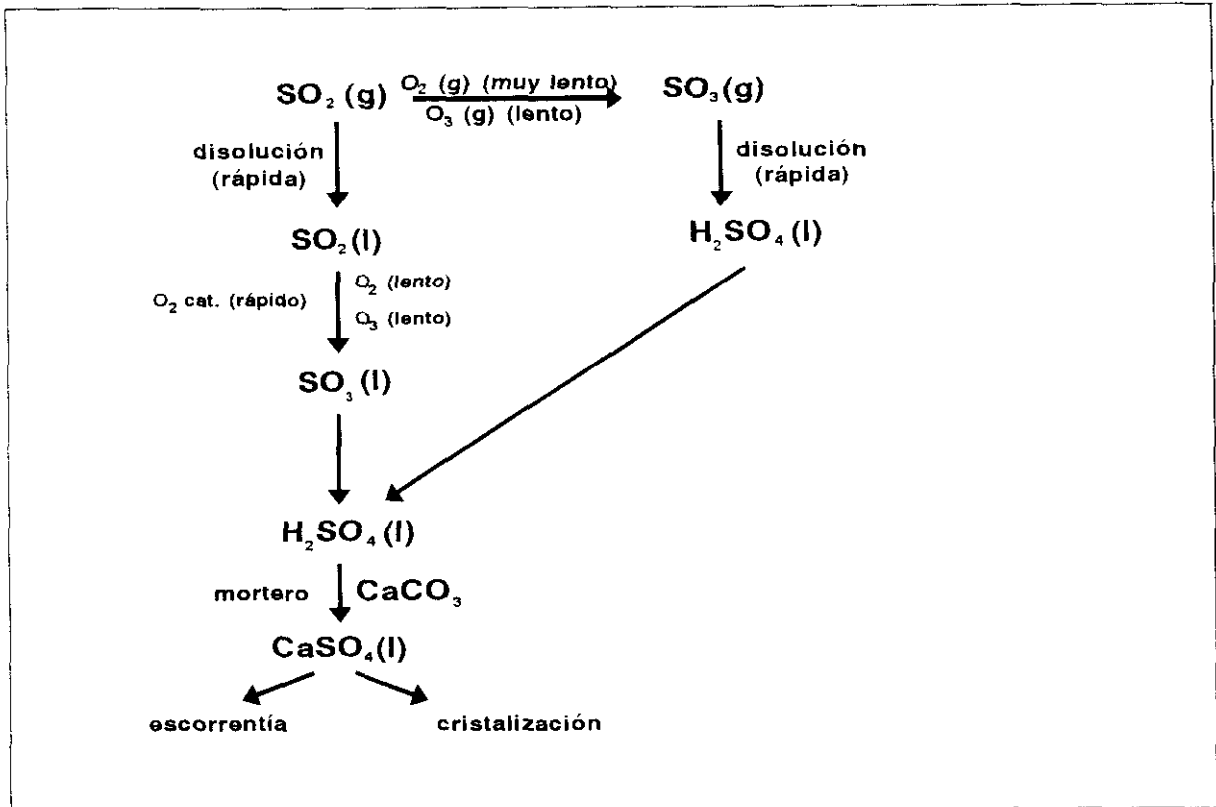


Figura 3

#### II.1.4.7.- ATAQUE BIOLÓGICO

Uno de los principales problemas que debe resolverse a la hora de realizar reparaciones, es el del ataque biológico a los materiales de construcción, tanto si son naturales como si son artificiales. En lo que respecta al ataque biológico en materiales naturales, tales como piedras, es conocida (23), (24), (25) la influencia que los microorganismos tuvieron en la génesis de los suelos. Robert y Berthelin (26) indican que en este tipo de materiales, se producen dos tipos de procesos de degradación ambiental: bioquímicos y biológicos. Ambos procesos producen la degradación y transformación de los minerales primarios y secundarios, con la posterior formación de

depósitos de tierra y/o la síntesis de minerales. Lazzarini y Tabasso (2), indican someramente el deterioro producido en los materiales pétreos por este tipo de ataque. Señalan que las algas y bacterias, pueden producir transporte de hierro del interior al exterior, que se oxida y carbonata, lo que origina manchas antiestéticas en el material. El líquen (simbiosis de alga y hongo) es más dañino, ya que los talos penetran en las microfisuras de la roca, ejerciendo presión sobre la pared, e introduciendo soluciones químicas corrosivas (ácidos carbónico y oxálico).

Los materiales artificiales de construcción, pretenden reproducir en la mayor medida posible, las propiedades y características de los materiales naturales. Es por ello que en este tipo de materiales fabricados por el hombre, se producirán también procesos de degradación causados por los microorganismos, similares a los originados en los materiales naturales.

Señalaremos a continuación, los procesos en los que se ven envueltos los diferentes microorganismos (23) en la degradación de materiales artificiales de construcción, tales como morteros. El proceso de colonización del mortero por los diferentes microorganismos, se ve favorecido por las características del mismo, tales como su composición, porosidad y rugosidad. Estas características, favorecen la retención de agua en el material y el consiguiente crecimiento de diferentes tipos de algas y cianobacterias. Estas últimas, forman una biocapa superficial, similar a una mucosa que favorece la retención de arena y polvo, substrato adecuado para el crecimiento de otros organismos vivos, que pueden llevar incluso al crecimiento de plantas superiores. Las algas, captan calcio y magnesio procedente del mortero y lo incorporan a su metabolismo.

La colonización de los morteros por líquenes, supone la creación de una red originada por los talos de los mismos, que cubren la superficie del mortero. Esta red presenta una doble función, por una parte actúa como una especie de manto que

protege al material de otras agresiones tales como la lluvia, el viento, la erosión, etc. Por otra parte, los talos de los líquenes que crecen hacia el interior del material producen roturas y disgregaciones de los mismos. En estas zonas donde el material se ha eliminado, se favorece la retención de agua que favorecerá el posterior crecimiento de algas y cianobacterias.

Las bacterias, son organismos unicelulares, que atacan al mortero debido exclusivamente a procesos químicos derivados de su metabolismo. Así se pueden clasificar en sulfobacterias, nitrobacterias o ferrobacterias, según el tipo de elemento que intervenga en las reacciones a partir de la cual obtengan la energía necesaria para su crecimiento. Las sulfobacterias oxidan el azufre a sulfato, que al combinarse con el calcio del mortero, formará sulfato calcico. Las nitrobacterias, transforman el amoniaco presente en la atmósfera en nitritos y nitratos, que se combinan con el calcio del mortero, formando nitrato cálcico.

Por su parte los hongos, al ser organismos heterótrofos no se desarrollan a partir de sustratos inorgánicos, sin embargo, pueden aprovechar el material orgánico que existe en la superficie del mortero y crecer produciendo daños mecánicos debidos a las hifas, o producir alteraciones químicas debido a los ácidos orgánicos e inorgánicos y las sustancias quelantes producidas por el citado organismo.

La mayoría de los procesos de degradación por ataque biológico, llevan asociado un cambio de color de los materiales, originado por los microorganismos que en él han crecido. Es por ello por lo que, en general, las soluciones de eliminación de los mismos, han ido siempre encaminadas hacia la utilización de productos superficiales que a la vez que eliminaban el problema del crecimiento de microorganismos, limpiaban la superficie expuesta a los diferentes agresivos. Actualmente las soluciones que se plantean, tanto de limpieza como de prevención, se plantean como tratamientos superficiales aplicados directamente sobre los materiales de construcción. Lazzarini y Tabasso (2),

señala que la limpieza de musgos y líquenes es algo más compleja que la de algas y bacterias, debido a que las primeras crecen sobre un substrato arcilloso encima de la piedra, y forman sobre la superficie una especie de manto uniforme mas o menos adherente, por lo que se necesita una etapa previa de eliminación mecánica de la misma. La siguiente etapa sería común para todos los microorganismos, que consistiría en la aplicación superficial del biocida, bien específico para unos organismos determinados o bien general.

En algunos casos se utiliza la acción de los microorganismos, con aplicaciones de limpieza puntuales y específicas, que deben estar muy bien controladas. Por ejemplo, diferentes autores (27), (28) señalan que para la limpieza de piezas delicadas, en las que no es posible utilizar agua nebulizada, se utilizan emplastes a base de sepiolita o attapulgita con urea y glicerina que favorecen el crecimiento de algunos microorganismos. Esto se añade sobre la superficie que se quiere limpiar, tapándose y sellándose con una hoja de poliuretano, que se elimina pasado un mes. Al cabo de este tiempo, se lava el residuo de suciedad que ahora está menos adherido al soporte y es fácil de eliminar. Finalmente se lava la superficie con un biocida soluble en agua, de manera que se puedan eliminar los microorganismos que hayan actuado. Se piensa que el mecanismo de acción se basa en la disolución del yeso y los otros ligantes de la costra negra, por parte de las nitrobacterias.

Entre los principales productos utilizados por sus propiedades biocidas, podemos destacar: sales de amonio cuaternario, fenoles, clorofenoles, compuestos organometálicos siendo los más utilizados los de Hg, Sn, etc. (2), (26), (29), (30), (31).

Un caso particular en el que se ha detectado que una de las principales causas de deterioro es el ataque biológico, es el de los morteros de cal soporte de los mosaicos de la ciudad romana

de Itálica, ejemplo que veremos a continuación con más detalle.

## II.2.- MORTEROS SOPORTE DE MOSAICOS

### II.2.1.- MORTEROS DE LOS MOSAICOS DE ITALICA

#### II.2.1.1.- GENERALIDADES

Se puede considerar que Itálica es la ciudad más antigua fundada por los romanos en la Península Ibérica (32). Fue fundada por Escipión durante la Segunda Guerra Púnica y recibió el nombre de Itálica en recuerdo del origen de sus habitantes.

La ciudad de Itálica, albergó fundamentalmente ciudadanos de la alta aristocracia y población militar. Estos datos se ven avalados por la enorme riqueza encontrada en los mosaicos de los edificios, y la gran cantidad de mármol presente en el teatro de la ciudad. Estos mosaicos, son uno de los mayores atractivos que presenta actualmente la ciudad de Itálica, tanto desde el punto de vista del visitante como desde el punto de vista del arqueólogo, historiador, etc.

Los mosaicos originales han corrido diferente suerte, algunos han desaparecido, otros han sido trasladados al Museo de Sevilla o se encuentran en colecciones particulares y otros finalmente se encuentran enclavados en su lugar de origen. Nos referiremos únicamente a estos últimos que se encuentran en las ruinas de la ciudad de Itálica.

Se considera, en general, que el mosaico formaba parte del suelo de la zona noble de los edificios, que servía para diferenciarlo de la zona dedicada al servicio. Los mosaicos son muy variados tanto en la coloración utilizada, como en los dibujos que lo adornan, y en el tamaño de los mismos.

En la actualidad se han catalogado 133 mosaicos. De estos, 111 son pavimentos formados por teselas cúbicas de varios colores

(Opus tessellatum); 7 son pavimentos contruidos de losas de varias formas geométricas (Opus sectile); 8 son pavimentos contruidos con piezas de terracota (Opus fliginum); 2 son pavimentos parecidos a los Opus sectile pero con losas mas finas (Opus segmentantum); 4 son pavimentos antiguos hechos de cal y piezas de cerámicas rotas, con unas cuantas teselas, que forman diseños geométricos simples (Opus signinum) y 1 pavimento en el que las teselas se sustituyen por pequeñas piezas de ladrillos de manera que reproducen espinas de peces (Opus spicatum).

#### II.2.1.2.- CAUSAS DE DETERIORO DE LOS MORTEROS SOPORTE DE LOS MOSAICOS DE ITALICA

Desde el siglo XVIII hasta nuestros días, han sido numerosas las excavaciones que se han venido realizando en la ciudad de Itálica, con diferente suerte. En lo que respecta a los mosaicos, el hecho de mantenerlos expuestos a las condiciones atmosféricas externas, hicieron que se aceleraran los procesos degradativos de los mismos. Por ello a partir de los años 50 se iniciaron una serie de reparaciones en los mosaicos que se consideraban en peores condiciones. El proceso de reparación consistió fundamentalmente en el levantamiento del mosaico, y la sustitución de los morteros u hormigones de base cal que se encontraban en malas condiciones por otros de cemento. Estos mosaicos reparados, con el paso del tiempo empezaron a sufrir de nuevo procesos de degradación, lo que ha originado actualmente la realización de unos nuevos estudios (33) cuyas principales conclusiones pasamos a resumir.

Estos estudios se han llevado a cabo entre el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (Madrid) y el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (Sevilla), ambos pertenecientes al C.S.I.C.

En este trabajo se han realizado estudios sobre morteros de mosaicos reparados entre los años 50 y 70 y sobre aquellos que no han sido reparados y por lo tanto se encuentran en su estado

original. En la Figura 4 se presenta esquemáticamente, la representación de las diferentes capas de mortero y hormigón, presentes en un mosaico romano y en uno reparado en los años 50, 60 y 70.

Los mosaicos se colocan sobre diferentes capas, la primera de ellas es una capa de hormigón de asentamiento del terreno, cuyo espesor oscila entre 5 y 10 cm. En lo que respecta a la capa de asentamiento preparada por los romanos, el ligante es la cal y la relación árido/ligante es 3/1. En las reparaciones realizadas a partir de los años 50, los asentamientos se hacían con bloques de hormigón de cemento en los que la relación árido/ligante oscilaba entre valores de 4/1 y 1/1. Sobre esta capa se colocaban otras de allanamiento. Como ocurre con la capa de hormigón, las preparadas por los romanos son de cal y las actuales son de cemento portland. En algunos casos, en las reparaciones se colocaron mallas o barras metálicas, para el mejor asentamiento de los morteros y teselas. Con respecto a la última capa sobre la que se colocaban las teselas, los romanos preparaban una capa de espesor próximo a 1 cm, muy rica en cal, llegando en ocasiones a tener relaciones árido/ligante 1/10. Esta última capa en los mosaicos reparados en este siglo, es en ocasiones de cal, pero la mayoría de las veces es de cemento portland o de una mezcla de cal y cemento.

En los mosaicos reparados, también se han encontrado huecos o espacios vacíos cuya misión era la de aislar o ventilar.

En este estudio (33) se concluye además, que los morteros romanos presentan una gran cohesión interna, siendo su principal causa de deterioro el crecimiento de microorganismos. La composición, porosidad, rugosidad de los morteros de cal, etc., influyen en el crecimiento de cianobacterias que forman una película superficial. Con respecto a los líquenes, sus talos se extienden sobre el mortero llegando hasta la tesela cubriéndola y produciendo pequeñas picaduras sobre las mismas. Esta elevada colonización del mortero intersticial, favorece el crecimiento

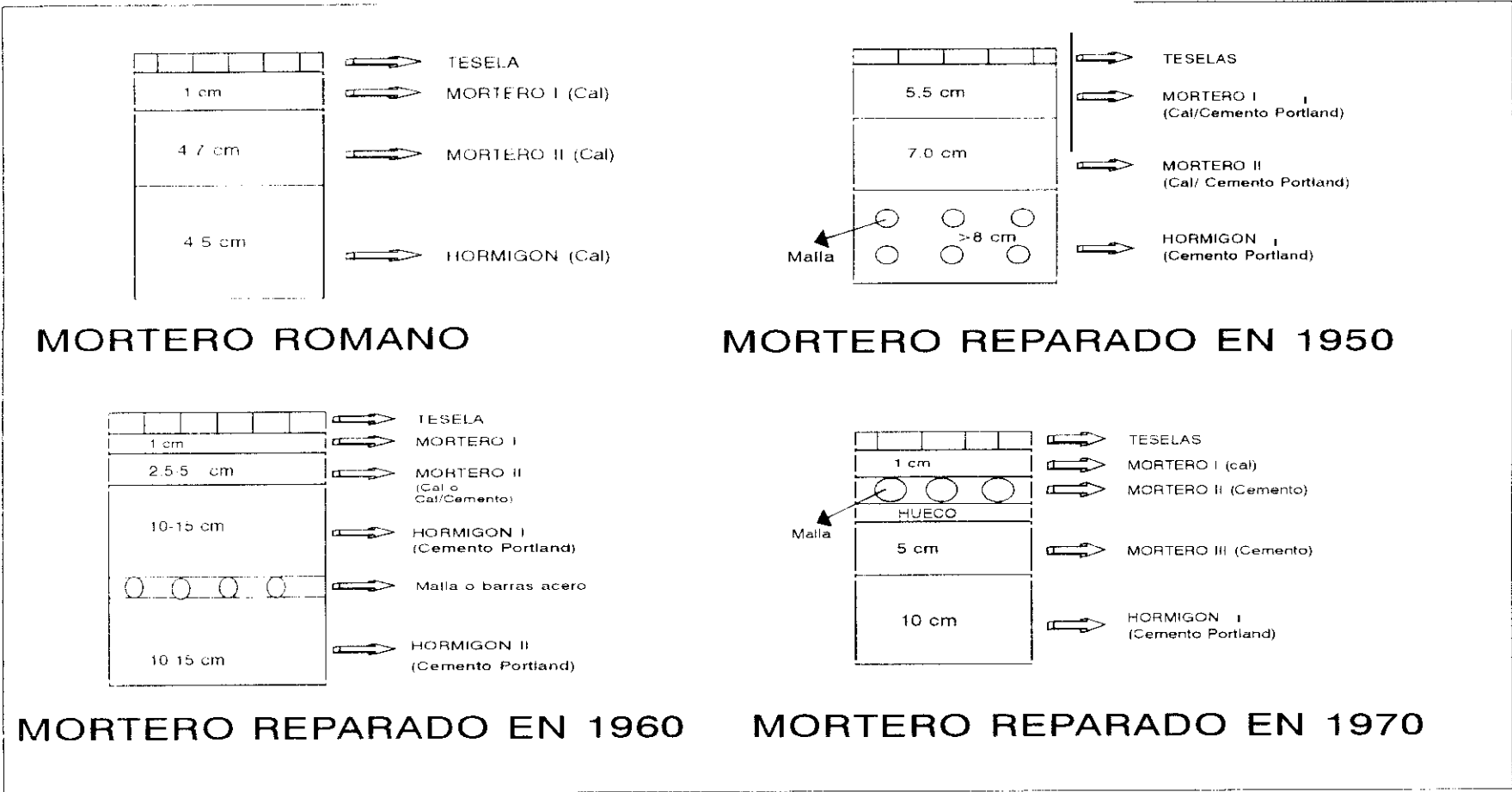


Figura 4

de otros microorganismos tales como algas y cianobacterias, creando una película protectora del mortero frente a agresiones externas (lluvia, viento, erosión, etc.). Por debajo de las teselas, en las zonas en las que se pierde el mortero, se crean pequeñas cámaras con condiciones adecuadas de luz y humedad, creando pequeños microclimas que favorecen el crecimiento de más organismos, cuyas raíces crecen por debajo y forman una red que va disgregando y rompiendo el mortero.

Con respecto a los morteros modernos de reparación, basados fundamentalmente en cemento portland, en ellos se produce la solubilización total o parcial de algunos de los componentes del mortero, lo que origina un aumento de la porosidad y una disminución en las resistencias. Por otra parte la elevada cantidad de sales solubles que presenta el mortero pueden producir la cristalización de sales (eflorescencias o subflorescencias), con la consiguiente pérdida de adherencia entre el mortero y la tesela. Los estudios realizados han puesto en evidencia, que tanto los hormigones como los morteros de cemento empleados en las reparaciones, presentan un elevado grado de carbonatación; fenómeno que se observa por la presencia constante de carbonato de calcio, tanto en su forma de calcita como de aragonito y de vaterita. Esta carbonatación conduce a una bajada en el pH de la fase acuosa del hormigón que conduce a una despasivación de las mallas o refuerzos metálicos que tenían dichos materiales. Esta despasivación induce a un proceso de corrosión de dichos refuerzos metálicos, que llegan a disolverse totalmente siendo esto uno de las principales causas de deterioro de esos morteros u hormigones modernos.

En este caso de estudio concreto se deduce que los mejores morteros soporte de mosaicos, son aquellos basados en cal. Al experimentar éstos, procesos de deterioro por ataque biológico, la solución podría residir en el desarrollo de unos morteros de reparación basados en cal pero con propiedades biocidas, capaces de resistir a dicho ataque biológico.

Este concepto de morteros de reparación con propiedades biocidas podría extender su aplicación a morteros con ligantes distintos de la cal.

### II.3.- MORTEROS DE REPARACION

Antes de continuar vamos a justificar la utilización del término reparación y no del término restauración, ampliamente utilizado en la bibliografía. Para ello recurrimos al Diccionario de la Real Academia Española de la Lengua, en el que encontramos las siguientes definiciones de ambos términos:

Reparación Acción y efecto de reparar cosas materiales mal hechas o estropeadas.

Reparar Arreglar una cosa que está mal hecha o estropeada.

Restauración Acción y efecto de restaurar.

Restaurar Recuperar o recobrar. Reparar, renovar o volver a poner una cosa en aquel estado o estimación que antes tenía. Reparar una escultura, pintura, etc., del deterioro que ha sufrido.

Teniendo en cuenta estas definiciones, podemos señalar que la utilización del término restauración supone admitir que "lo restaurado" adquiere un aspecto similar al original, previo al menoscabo sufrido. Sin embargo, la utilización del término reparación, no supone necesariamente que "lo reparado" recobre el aspecto inicial, por ello el término reparación tiene un significado más amplio que el término restauración. Con estas consideraciones, utilizaremos el término reparación, que al tener un campo de utilización más amplio, evitará posibles equívocos y confusiones posteriores.

Los materiales utilizados en la reparación de edificaciones antiguas deben cumplir como condiciones generales, el presentar un comportamiento tal, que no acelere la velocidad de deterioro de los materiales antiguos adyacentes. Por ello lo recomendado (34) es la utilización de materiales de reparación lo mas

parecidos posible, tanto en la composición como en las propiedades, a los materiales que van a acompañar. Debido a que la gran mayoría de las construcciones antiguas presentan la cal como ligante de los morteros, se ha incrementado el número de estudios realizados en torno a este material.

No existe actualmente un acuerdo a la hora de clasificar los morteros de reparación, aunque existe una tendencia generalizada a hacerlo en función de los componentes del mismo, tanto del tipo de ligante, como del tipo de árido. En lo que respecta al árido (6) éste puede tener una naturaleza orgánica o inorgánica. De entre los primeros cabe destacar, el corcho, poliestireno expandido, etc. Con respecto a los áridos inorgánicos, la gama de materiales utilizados es mucho más amplia, siendo las principales: arenas naturales y de machaqueo, arcilla expandida, escorias granuladas expandidas, etc.

La utilización del mortero de cemento como material de reparación, es algo que se viene realizando desde hace tiempo. El Grupo Español del Hormigón, dedicó su Boletín Nº4 de diciembre de 1989 a los morteros de reparación, en el que se recoge la siguiente clasificación de los mismos:

1.- Morteros de base inorgánica.

1.1.- Morteros y hormigones tradicionales en los que el ligante es un material inorgánico basado fundamentalmente en cemento Portland.

1.2.- Morteros no tradicionales, presentan un ligante inorgánico que no está basado en cemento Portland.

Dependiendo del tipo de constituyente base, se subdividen en:

1.2.1.- Cementos Portland modificado con agentes expansivos.

1.2.2.- Cemento a base de fosfato de Mg ó Al.

1.2.3.- Cemento de etringita (sulfoaluminatos cálcicos).

1.2.4.- Cemento aluminoso (aluminatos cálcicos).

2.- Morteros de base orgánica.

2.1.- Morteros con ligante base de resina y polímero, el ligante es un material orgánico a base de polímeros termoestables (resinas). Entre los principales elementos base podemos señalar epoxi, poliuretano y poliésteres.

2.2.- Morteros mixtos cuyo ligante es mixto, formado por una mezcla de polímeros en emulsión y cemento Portland (hidráulico-polimérico). Las principales bases utilizadas son: acrílicas, acrilamidas, estireno-butadieno, acetato de polivinilo.

El cemento portland presenta unas resistencias mecánicas elevadas que hicieron pensar en un principio que su utilización como material de reparación de otros materiales menos resistentes sería de gran utilidad. Sin embargo, el paso del tiempo permitió demostrar que en numerosas ocasiones la utilización de dicho cemento en reparación, no siempre era beneficioso, ya que en general presenta un elevado contenido de sales solubles que favorecen la formación de eflorescencias y subeflorescencias en el material. Por otra parte, la utilización conjunta de materiales con diferentes resistencias mecánicas, puede producir gran número de tensiones entre ambos materiales, lo que provocaría la rotura del más frágil.

Se han realizado numerosos estudios encaminados a determinar como se debe abordar el problema de la reparación, debido a los numerosos errores que se han cometido en el pasado y que han originado grandes y graves daños en el Patrimonio Histórico. En el Symposium celebrado en Roma en 1981 (34), ya se reseñaron como principales puntos a tener en cuenta en la reparación de morteros los siguientes:

1.- Las investigaciones se deben realizar simultáneamente en morteros nuevos y antiguos. Los morteros de reparación deben diseñarse según las características del material sobre el que se va a aplicar.

2.- Debe realizarse una caracterización completa de los morteros de reparación desde el punto de vista físico, químico, mecánico, mineralógico, etc.

3.- Deberá realizarse una normalización de los ensayos a los que se someterán los morteros.

En el Symposium de Roma (34) se realizó un primer intento de definición de algunas de las características básicas que deben reunir los morteros de reparación. Estas se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1.- Fácil trabajabilidad.
- 2.- Fraguado rápido en ambientes tanto secos como húmedos.
- 3.- Retracción lenta durante el fraguado.
- 4.- Características mecánicas, térmicas, y porosidad del material, similares a las de la piedra natural, ladrillos, etc., sobre o junto a los que se colocará el mortero.
- 5.- Contenido en sales solubles lo mas bajo posible.

Rossi-Doria (35) indica que los morteros de reparación a preparar en los casos de restauración deben ser específicos para cada caso concreto, y que deben realizarse unos estudios previos que permitan determinar la resistencia del mortero, su carácter inocuo y su compatibilidad con el paramento antiguo.

Este estudio preliminar debe realizarse de acuerdo con los siguientes puntos:

- 1.- Preparación de la muestra.
- 2.- Medida de algunas características básicas entre las que cabe destacar: contenido de sales solubles, distribución del tamaño de poros, absorción de agua por capilaridad, permeabilidad al vapor de agua, dureza superficial, color, etc.
- 3.- Realización de ensayos de degradación en ambientes agresivos externos, así como cristalización de sales, ciclos

hielo/deshielo, compatibilidad entre el material nuevo y el antiguo.

#### 4.- *Determinación de la resistencia del mortero.*

Se hacen además sugerencias en cuanto a las normas que se pueden seguir en la realización de los diferentes ensayos.

En cuanto a los morteros de reparación cabe señalar que en la actualidad existen numerosas empresas que comercializan diferentes morteros bajo la denominación de morteros de reparación. En la mayoría de los casos son morteros preparados que solamente requieren la adición de agua para la obtención del material listo para su aplicación.

No es posible establecer una composición del mortero de reparación, ya que variará según la aplicación para la que se requiera. Waldum (36) indica que normalmente en las reparaciones se utilizan morteros cuya relación en peso es cal/arena 1/4 ó 7/13, no obteniéndose muy buenos resultados, por lo que actualmente se realizan ensayos con morteros que tengan relaciones en peso de 1/3 ó 1/10.

Una de las principales aplicaciones de los morteros de reparación basados en cal, es su utilización en acabados superficiales, bien como revocos o como estucos, aplicándose en varias capas. La composición de cada una de las capas será diferente según que sean mas o menos externas. En general, las capas mas próximas a la base suelen tener una relación árido/cal superior. Otro factor a tener en cuenta, es el grado de machaqueo de la arena, que suele ser superior en las zonas mas externas. Trampedach (37) incide en la importancia del tamaño del árido. En base a estudios sobre morteros romanos, señala que utilizaban, principalmente, tres tamaños de árido 1.5 mm.; 2.2 mm. y 5.0 mm., utilizándose los dos primeros en las reparaciones superficiales y el último para las reparaciones de las capas mas profundas. Indica además que según las aplicaciones, utilizaban diferentes relaciones árido ligante, con distintos tamaños de árido; así por

ejemplo los morteros de relleno tenían una relación árido/cal 1/1, siendo el tamaño del árido no superior a los 0.3 mm.

Los revocos normalmente suelen ser materiales mixtos de cal y yeso en los que se pretende aprovechar la fácil trabajabilidad de la cal y el fraguado rápido del yeso. Las composiciones varían desde cal/yeso 1/1 hasta 5/1; en general, son composiciones ricas en cal.

Tabla III  
Selección de morteros de reparación según espesores y áreas

Material de reparac.	Espesor del recubrimiento					
	Grandes áreas				Pequeñas áreas	
	60-100	25-60	12-25	6-12	12-25	6-12
Lechada						
Mortero			*	*	*	*
Hormigón	*					
Hormigón proyect.		*				
Mortero expansiv				*	*	*
Mortero fosfato magnesio		*				
Mortero epoxi				*	*	*
Mortero poliuret				*	*	*
Mortero poliest						*
Mixto I			*	*	*	*
Mixto II			*	*	*	*

El Grupo Español del Hormigón, en su Boletín sobre "Morteros de Reparación", presenta la Tabla III, que también se recoge en este trabajo, en la que se presentan los espesores de recubrimiento y el tipo de aplicación según el mortero de

reparación que se utilice.

### II.3.1.- LA SEPIOLITA COMO ADICION A LOS MORTEROS DE REPARACION

#### II.3.1.1.- GENERALIDADES

Glocker en 1847 (38) utilizó el nombre de sepiolita para definir un tipo de mineral arcilloso, ligero, con apariencia esponjosa. Este nombre deriva del griego σπνια (sepia), cuya concha o jibión es tan ligera y porosa como este material.

Brauner y Presinger (39), presentaron un modelo para la estructura de la sepiolita, formada por tres cadenas de piroxenos unidas para formar dos cadenas de anfíboles (Figura 5).

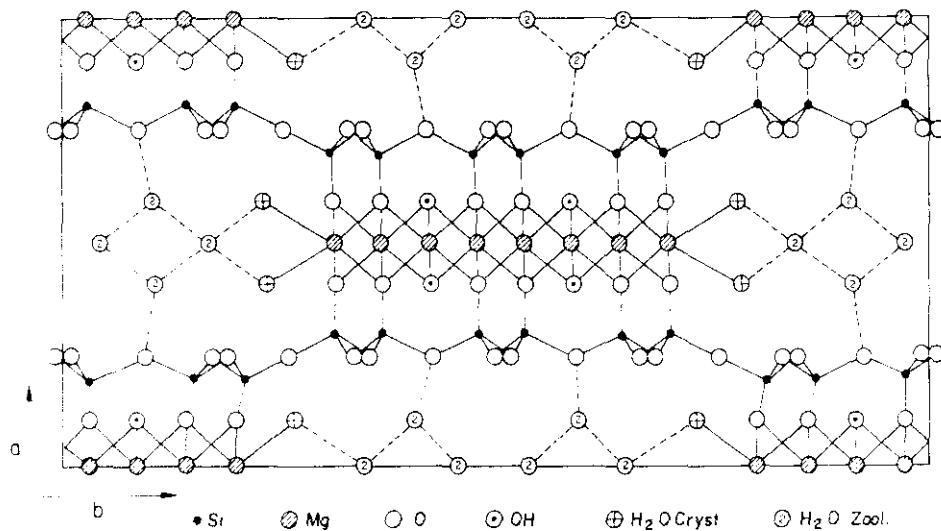
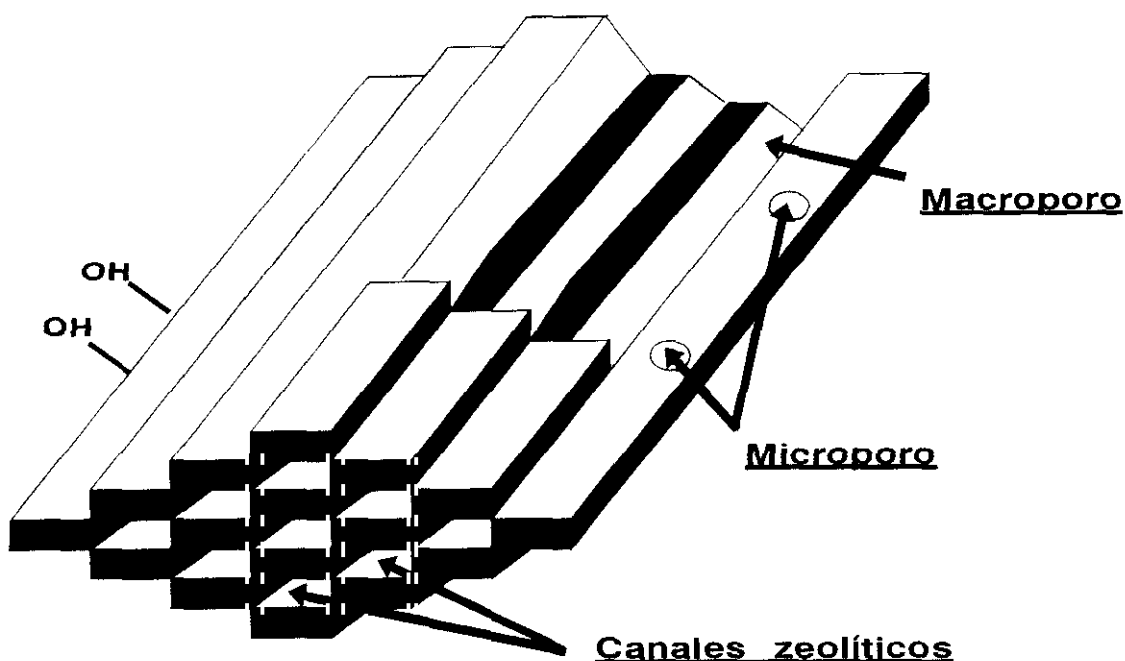


Figura 5

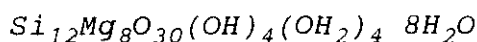
Esto origina, una estructura fibrosa formada por cadenas con dos planos de unidades de tetraedros de silicio unidos por átomos de oxígeno a un plano central de magnesios octaédricos, de manera que la capa de tetraedros es continua, pero con los extremos de silicio invertidos cada seis unidades. Esto produce unos canales orientados en la dirección longitudinal de la fibra (Figura 6). Los canales presentan una sección, cuyas dimensiones son de 3.6

x 10.6 Å. Estos canales se denominan zeolíticos por la semejanza que presentan con los existentes en las zeolitas.



**Figura 6**

Así mismo, estos autores (39) determinaron que la fórmula estructural del compuesto, era la siguiente:



La mayoría de las fórmulas estructurales que se han calculado para la sepiolita indican una pequeña sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  tetraédrico por  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ . La mayoría de los análisis indican que el magnesio ocupa el 90% de las posiciones octaédricas, lo que supone que se llenan las 8 posiciones que predice el modelo de Brauner-Presinger.

El comportamiento y por tanto las propiedades y aplicaciones de la sepiolita son consecuencia de la existencia de una elevada actividad físico-química en su superficie, que está condicionada por su área y actividad superficial, ambas relacionadas con la

estructura de la sepiolita.

En la estructura de la sepiolita, se pueden definir tres tipos de centros activos (40):

- 1.- Iones oxígeno de las capas tetraédricas de los extremos.
- 2.- Moléculas de agua coordinadas a los iones magnesio de los bordes de la estructura (dos moléculas de  $H_2O$  por cada átomo de Mg).
- 3.- Grupos Si-OH.

#### II.3.1.2.- PROPIEDADES DE LA SEPIOLITA

La estructura característica de la sepiolita es la responsable de sus propiedades que a su vez determinan sus aplicaciones. Entre las propiedades de la sepiolita caben destacar las siguientes:

##### a) Propiedades adsorbentes/absorbentes

La capacidad absorbente/adsorbente de la sepiolita, que en algunos casos puede incluso llegar al 200% de su propio peso, es superior a la que presentan otras arcillas similares a ella, con la particularidad añadida de que la sepiolita no sufre hinchamiento. La estructura con canales zeolíticos y su elevada porosidad, le confieren una gran superficie específica. Todo ello le permite adsorber/absorber una gran cantidad de agua o sustancias polares, e incluso en determinadas condiciones, sustancias de baja polaridad.

Barrer et al. (41), determinan que solamente pueden adsorberse en dichos canales las moléculas polares. Moller y Kolterma (42) por su parte indican que lo que determina la posibilidad de penetrar en los canales, no es la polaridad de las moléculas, sino su tamaño.

Dandy (43), estudia la adsorción de diferentes moléculas

gaseosas orgánicas indicando, que los canales zeolíticos son parcialmente accesibles a moléculas cuya superficie sea inferior a  $25 \text{ \AA}^2$ .

En un trabajo posterior (44) este mismo autor indica que a igualdad de otras propiedades la penetración en los canales de la red de sepiolita es más fácil para moléculas de menor tamaño y mayor polaridad.

#### b) Propiedades reológicas.

Las partículas de sepiolita con estructura en forma de agujas, suelen aparecer aglomeradas en forma de manojos, que sometidas a diferentes procesos de micronización, se desaglomeran y forman productos fácilmente dispersables en  $\text{H}_2\text{O}$  y otros líquidos polares (45). Las fibras de sepiolita al dispersarse en el fluido adquieren una estructura en forma de red producida por el entrecruzamiento de las fibras. En este entramado puede quedar retenido el disolvente, dando lugar a dispersiones de elevada viscosidad.

Las propiedades reológicas de las disoluciones de sepiolita dependen (46), de su concentración, de la fuerza de agitación y del pH de la disolución.

Debido a este comportamiento singular de la sepiolita, presenta importantes aplicaciones desde el punto de vista reológico, para su utilización en pinturas, detergentes, cosméticos, como agente espesante, tixotrópico o tensoactivo.

#### c) Otras propiedades

La sepiolita en su estado natural presenta una buena resistencia térmica y mecánica y una elevada área superficial, esta última, se puede incrementar con tratamientos térmicos y ácidos adecuados. Características todas ellas favorables a la hora de elegir un buen catalizador (47), (48), (49).

La sepiolita actuando como catalizador puede sufrir impregnaciones superficiales o sustituciones parciales de los iones magnesio de la capa octaédrica de su estructura.

Las arcillas en general presentan una elevada capacidad de intercambio debido a la deficiencia de carga causada por la sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  por iones trivalentes y a la existencia de uniones rotas en el extremo de la fibra. La sepiolita no es de las arcillas que presente mayor capacidad de intercambio, pero aún así presenta algunas aplicaciones en este campo, tales como soporte de catalizadores, excipiente farmacéutico, endurecedor, etc.

#### II.3.1.3.- APLICACION DE LA SEPIOLITA EN REPARACION DE MONUMENTOS

La sepiolita, junto con la atapulgita, son las arcillas más utilizadas en reparaciones, como agentes de limpieza superficiales (2). Su elevada superficie específica y capacidad de adsorción de agua, así como su bajo coste y su inocuidad hacia el medio sobre el que se aplican, las convierten en materiales idóneos para este tipo de aplicaciones. Se utilizan fundamentalmente como agentes superficiales de limpieza de superficies externas, para la eliminación de sales solubles (eflorescencias), y manchas producidas por la costra negra, grasa, óxido, depósitos biológicos, etc.

Existen numerosos estudios en los que se utilizan las arcillas anteriormente señaladas, como agentes de limpieza de diferentes tipos de manchas. Alessandrini et al. (50) utilizan paños de atapulgita a la que se añade un producto comercial a base de bicarbonato sódico y amónico en agua, para la limpieza de una costra de sulfato sódico. Estos paños se cubren con un algodón y posteriormente se revisten con una fina película de polietileno. P. Mora y L. Mora (51), utilizan una mezcla de carbonato sódico y amónico, junto con EDTA (ácido etilen-diamino-

tetracético) y un desinfectante sulfatante, indicando que la sal disódica del EDTA facilita la disolución de la sal cálcica formando complejos. Ashurst (52), indica la necesidad de adicionar diferentes productos a la pasta de arcilla para la eliminación de determinadas manchas, por ejemplo, la adición de citrato sódico facilita la eliminación de manchas de hierro o la adición de cloruro amónico se utiliza para eliminar manchas de cobre.

La utilización de estos productos de limpieza puede ser perjudicial para los materiales, si no se tienen las debidas precauciones. Por ejemplo debe protegerse adecuadamente la zona colindante de manera que no exista contacto de estas zonas con los productos químicos. Así mismo, debe realizarse el lavado posterior de la zona sobre la que se aplicaron los diferentes productos. Fielden (53) presenta una tabla en la recogen diversos productos que recomienda se adicionen a la sepiolita o atapulgita para la limpieza de las numerosas manchas de los paramentos, tales como manchas de hierro, cobre, cal, etc.

Otros autores, (54), (55), recalcan la importancia de la utilización, en la limpieza de las superficies, de materiales que no dañen al material base, por lo que recomiendan la utilización de las pastas de sepiolita.

Fassina y Costa (56) indican que para que el proceso de eliminación de las sales solubles, sea efectivo, la cataplasma debe estar húmeda, ya que cuando se seca, se retrae y pierde el contacto con el paramento, impidiendo la migración de las sales.

Debemos señalar que todos los autores anteriormente señalados, indican la necesidad de que una vez que se haya eliminado la arcilla, se debe lavar la superficie con agua desionizada y frotar con un cepillo, para eliminar los posibles restos de la arcilla, así como eliminar las sales que hayan aflorado a la superficie.

Podemos afirmar que la principal aplicación de la sepiolita en reparaciones de monumentos Histórico-Artísticos, se basa en la formación de una pasta producida por la adición de agua y diferentes productos químicos que favorecen la eliminación de manchas y sales ya existentes en el material. No se utiliza como material preventivo que inhiba el crecimiento de los microorganismos causantes de la mancha, sino para la eliminación de los ya existentes en el material.

### **III.- OBJETIVO**

**III.- OBJETIVO****III.1.- INTRODUCCION**

Como hemos indicado anteriormente, a principios de siglo, se produjo una gran revolución en el mundo de los materiales de construcción con la llegada del cemento portland. Gracias a estos nuevos materiales, se produjeron innumerables avances y mejoras en el mundo de la construcción. Debido a los buenos resultados que se estaban obteniendo con la utilización de los morteros de cemento, se recurrió a su uso también en los procesos de reparación. Sin embargo, no se tuvieron en cuenta las diferentes propiedades de este mortero de cemento (elevada resistencia mecánica, inflexible e impermeable) y el mortero de cal (baja resistencia mecánica, elevada permeabilidad al vapor, deformabilidad) al que reemplazaba o acompañaba.

Todo ello trajo que, aunque momentáneamente se resolviera el problema de la degradación, en algunos casos, con el paso del tiempo, éstos problemas se agravaron. La mayor resistencia mecánica del mortero de cemento con respecto al mortero de cal, producía que las tensiones existentes en el medio se desplazaran hacia el material menos resistente, que en este caso era el mortero de cal o la piedra deteriorada, de manera que el problema degradativo se desplazaba a otra zona. Por otra parte, el elevado contenido de sales solubles en agua del cemento, originaba la aparición de un nuevo proceso de degradación, cual era la cristalización de sales.

Ante esta situación, surgió la necesidad de utilizar de nuevo los morteros basados en cal para aplicaciones específicas, tales como la reparación de monumentos que inicialmente presentaban este material en su construcción. Es por ello por lo que en diferentes países surgen de nuevo estudios relacionados con los procesos de fabricación y las diferentes aplicaciones de los morteros basados en cal.

Dado el hecho de que en muchas ocasiones es el ataque biológico una de las principales causas de deterioro de los morteros de cal, el objetivo general, planteado en el presente trabajo es el desarrollo de un nuevo mortero de reparación de base cal resistente al ataque y crecimiento biológico. Para ello el nuevo mortero lleva incorporado en su formulación una arcilla (sepiolita) como soporte de un biocida.

### III.2.- OBJETIVOS

Para la realización de este objetivo general, deben cumplirse previamente una serie de etapas intermedias, que permiten a su vez, determinar una serie de objetivos parciales que describiremos a continuación:

1.- El medio en el que se encuentra inicialmente la sepiolita en el mortero es un medio de  $\text{Ca(OH)}_2$ , cuyo pH es básico, pero cuando el mortero está completamente carbonatado, el pH del medio es próximo a la neutralidad, por lo que debe conocerse el comportamiento de la sepiolita en ambas condiciones de trabajo. Por ello se establece como primer objetivo parcial, el conocimiento de la estabilidad química de la sepiolita y de los biocidas en medios básicos y neutros.

2.- El segundo objetivo parcial está relacionado con el hecho de que el biocida no se encuentra libre sino soportado sobre la sepiolita. Surgen inicialmente dos problemas a resolver: ¿es estable el biocida soportado sobre la sepiolita?; ¿son suficientes éstas concentraciones para que no se produzca el crecimiento de los microorganismos?.

Por otra parte, en el mortero puesto en obra, y en el proceso previo de obtención del mismo, la sepiolita con el biocida soportado, se encuentran en medios acuosos, por lo que es preciso determinar la estabilidad del biocida cuando se encuentra retenido en la sepiolita frente a medios acuosos.

3.- El mortero de cal con sepiolita, se utilizará en reparaciones, hecho que hace que sea necesario el que el mortero presente propiedades similares a las del mortero de base cal al que va a sustituir. Esto nos permite definir como tercer objetivo parcial, la formulación de un mortero de cal, que tenga unas propiedades físicas, químicas y mecánicas, los mas parecidas posibles al mortero de cal romano.

4.- Una vez conocida la formulación del mortero, con sus propiedades y características específicas, se debe evaluar su comportamiento frente a diferentes tipos de agresivos, por lo que se establece como cuarto, la determinación del comportamiento durable del nuevo mortero frente a ensayos de envejecimiento acelerado, tales como cristalización de sales, ciclos hielo/deshielo, ensayos en cámaras de ambientes agresivos.

5.- Los morteros sometidos a los ensayos de envejecimiento pueden haber perdido las propiedades biocidas por lo que de nuevo fueron inoculados con microorganismos, estableciéndose como quinto y último objetivo final, determinar la resistencia al ataque biológico de los morteros con propiedades biocidas que han sido previamente envejecidos.

## **IV.- EXPERIMENTAL**

**IV.- EXPERIMENTAL****IV.1.- TECNICAS INSTRUMENTALES****IV.1.1.- DIFRACCION DE RAYOS X**

Un cristal se puede definir como un conjunto de átomos ordenados en el espacio. Cuando sobre uno de ellos se hace incidir un haz de Rayos X, éste se dispersa en todas las direcciones, produciéndose interferencias entre los haces dispersados. En el caso en el que las interferencias sean constructivas, el fenómeno se denomina difracción.

Se producirá difracción en aquellos rayos que cumplan la ley de Bragg, expresada por la siguiente ecuación:

$$2 d \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad (1)$$

siendo  $d$  el espaciado interplanar;  $\lambda$ , la longitud de onda de la radiación incidente;  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo y  $n$  un número entero.

El difractómetro utilizado es un Philips modelo PW-1700 que consta de un generador de alta tensión de 4 kV, tubo de Rayos X con ánodo de Cu que normalmente trabaja a 40 kV y 50 mA, rendija automática de divergencia, monocromador de grafito y cambiador automático de muestras. Los registros se realizaron en el intervalo de  $2\theta$  comprendido entre 5 y 60°. El equipo está controlado mediante los microordenadores PW1710 y un Digital PDP 11/24, que lleva incorporado un disco que contiene 32000 fichas de difracción de los compuestos cristalinos publicados por el J.C.P.D.S. (57)

Mediante esta técnica se realizó la caracterización de los compuestos cristalinos presentes en las muestras estudiadas, así como la determinación del tamaño de "cristalito", tanto de la

sepiolita inicial, como de la sometida a tratamientos en diferentes medios básicos y neutros.

Del análisis de la forma del perfil de la línea de difracción de Rayos X se pueden obtener informaciones microestructurales tales como, tamaño de "cristalito", distorsiones de red, faltas de empaquetamiento, etc.

La difracción de Rayos X en un cristal tridimensional produce un haz difractado que se difunde cuando el tamaño del cristal es parecido a la longitud de onda del haz incidente. Cuando el tamaño del cristal disminuye, el haz difractado se difunde hasta que se pierde en el fondo. Esta divergencia del haz de Rayos X es la base para la medida del tamaño de "cristalito".

El tamaño de "cristalito" se determina por la medida de la anchura de la línea de difracción de los Rayos X (DRX). La relación entre el tamaño de "cristalito" y la anchura de la línea de DRX fue determinada por Scherrer en 1918 (58), mediante la siguiente ecuación:

$$D_v = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

siendo  $D$  el tamaño medio de "cristalito" que difractan la radiación en la dirección normal a los planos  $(hkl)$ ;  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente;  $2\theta$  el ángulo de difracción;  $\beta$  la anchura de difracción;  $K$  una constante que depende de la forma del cristal, de la reflexión  $(hkl)$ , de las definiciones de  $D$  y  $\beta$ . En el caso en el que  $D$  se considere la dimensión media del "cristalito" perpendicular al plano de difracción  $D_{hkl}$ , y  $\beta$  como la anchura de la línea en la mitad del máximo, la constante  $K$  toma el valor de 0.9.

El cálculo del tamaño de "cristalito", supone la

determinación del valor de  $\beta$ , para ello es necesario realizar una corrección (B) por el error originado por el desdoblamiento de  $K_\alpha$  en  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ ; y otra corrección (b) debida al error instrumental. Esta última requiere el registro previo de un patrón, que debe ser una muestra del mismo material a analizar, cuyos cristalitas deben tener un tamaño comprendido entre  $10^4$  y  $10^5$  Å, y que se encuentre libre de tensiones. Debido a que no es fácil obtener materiales que cumplan estas condiciones, es posible tomar como patrón una muestra cuyos cristalitas tengan el tamaño anteriormente indicado y cuyo coeficiente de absorción sea similar al del material a analizar, en la región de  $2\theta$  en la que aparece el pico de la muestra.

La corrección debida al desdoblamiento de  $K_\alpha$  se obtiene por representación de  $B/B_0$  frente a  $\Delta/B_0$  (Figura 7). Esta representación fue obtenida teóricamente, por Jones (59), y es similar a la que presentan para varios óxidos cerámicos de dimensiones cristalinas conocidas.

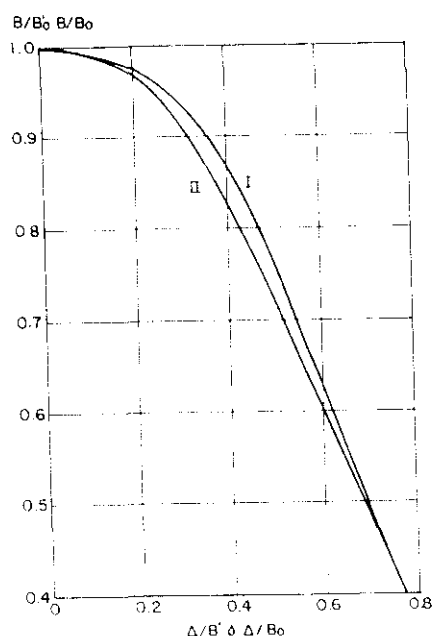


Figura 7

$\Delta$  es la separación angular de las longitudes de onda, y se define como:

$$\Delta = \frac{360}{\pi} \frac{(\lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2})}{\lambda_{av}} \tan \theta_{av} \quad (3)$$

en el caso en el que se trabaje con la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu, Rosaurer y Handy (60), determinaron la siguiente ecuación:

$$\Delta = 0.285 \tan \theta_{av} \quad (4)$$

$B_0$  se define como la anchura experimental de la línea de difracción a la mitad del máximo.

En lo que respecta al error instrumental ( $b$ ), la corrección se realiza por determinación de la anchura de la línea de difracción en la mitad del máximo para el patrón, que es función del ángulo de difracción  $2\theta$ . Estos valores se han calculado y se han representado para diferentes materiales (Figura 8).

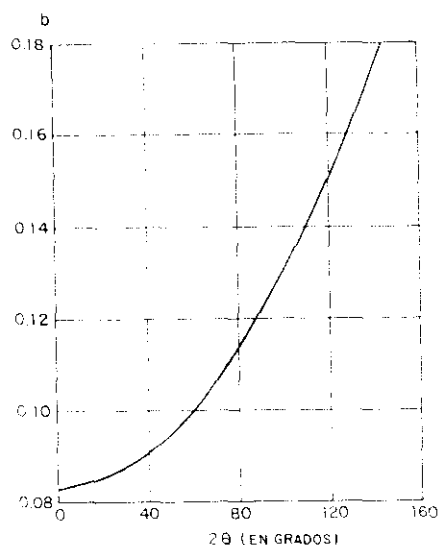


Figura 8

Una vez obtenidas las correcciones oportunas, se procede a la determinación gráfica de  $\beta$ , mediante las curvas obtenidas por Alexander (61) (Figura 9). La gráfica presenta tres curvas: I para las líneas de reflexión cuyo valor de  $2\theta$  sea superior a  $90^\circ$ ; la curva II para líneas de reflexión que aparecen a  $2\theta$  inferiores a  $90^\circ$ ; la curva III para el caso en el que se trabaje con anchuras integrales en lugar de con anchuras de línea de difracción a mitad del máximo.

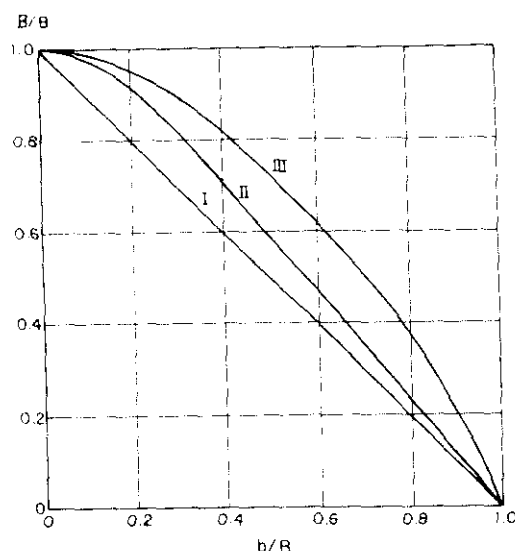


Figura 9

Con este método se obtienen valores relativos de tamaño de "cristalito"; en el caso de querer obtener valores absolutos debe recurrirse a otra técnica como por ejemplo, microscopía electrónica.

El método descrito puede aplicarse gráficamente o mediante un programa de ordenador adecuado, en el que se encuentren incorporadas las ecuaciones correspondientes a las representaciones anteriormente descritas.

En el presente trabajo se aplicó el programa analítico denominado "Line Profile" incorporado en el equipo Philips utilizado. Este programa se ejecuta en tres etapas, la primera

consiste en la realización de las correcciones previas, debidas al fondo y al desdoblamiento de  $K_{\alpha}$  en  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ ; la segunda es un proceso de deconvolución para la eliminación de la anchura de pico debido al error instrumental; y la tercera es el análisis del tamaño de "cristalito" por el método "Single-line".

#### IV.1.2.- FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Al incidir un haz de electrones sobre un elemento, éste emite una radiación X a una longitud de onda característica. Esta radiación se focaliza y se hace incidir sobre la superficie que se pretende analizar, la cual a su vez, emite radiación que es la que posteriormente se analiza. Este efecto es conocido como Fluorescencia de Rayos X.

Los electrones en los átomos ocupan orbitales, cuyas posiciones están definidas por el valor de la energía de enlace, que es la mínima energía necesaria para arrancar un electrón de una posición de equilibrio. Cuando un átomo recibe la energía suficiente para arrancar un electrón, se origina una vacante. Esto produce que un electrón de una capa superior se transfiera a la vacante, emitiendo radiación electromagnética (denominada fotón), cuya energía es equivalente a la diferencia de energía entre las dos capas de tránsito del electrón:

$$E_{\gamma} = E_i - E_f \quad (5)$$

siendo  $E$  la energía del fotón;  $E_i$  y  $E_f$  las energías del electrón en los estados inicial y final respectivamente.

El equipo utilizado fué un Philips PW 1404, X-Ray Spectrometer con tubo de rayos X de Sc.

Se utilizó la Fluorescencia de Rayos X (FRX), para la realización del análisis cualitativo y cuantitativo de la sepiolita inicial, y de la sometida a los tratamientos en medio

básico y neutro. Dicha técnica se utilizó además para la identificación del cloro presente en la sepiolita sometida al ensayo de adsorción del pentaclorofenol.

En lo que respecta al análisis cualitativo de la sepiolita inicial, se realizó el registro en el rango de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $147^\circ$ .

Los cristales utilizados fueron:

\* PX1, permite analizar elementos cuyo número atómico se encuentre entre 8 (O) y 12 (Mg). Este cristal está formado por capas alternativas de elementos pesados y ligeros en una matriz de silicio.

\* PE (pentaeritrita), analiza elementos comprendidos entre el Al (número atómico 13) y el Cl (número atómico 17).

\* LiF válido para analizar elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 19 (K) y 92 (U).

#### IV.1.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en el hecho de que al incidir una radiación sobre una molécula, ésta puede cambiar a otro estado energético por absorción de parte de la radiación inicial. Las energías asociadas a los cambios vibracionales y rotacionales son comparables a las de la radiación infrarroja y por ello se estudian en esta región. De todas las vibraciones posibles sólo  $3N-6$  (siendo  $N$  el número de átomos de la molécula), se consideran simples e independientes y se denominan vibraciones normales.

Cuando una molécula absorbe energía, se pueden excitar los modos normales de vibración cuya frecuencia coincida con la de la radiación, esto origina la aparición de las correspondientes bandas de absorción.

El equipo utilizado fue un Perkin-Elmer 783 de doble haz, de doble red de difracción, con posibilidad de registro entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con un error en la medida de frecuencia de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta técnica se utilizó para la caracterización de las materias primas utilizadas, así como para la realización de un estudio sobre la posible modificación de los enlaces que vibran en la región 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , cuando la sepiolita se somete a tratamiento en medios básicos y neutros o bien a tratamientos térmicos; así mismo esta técnica es utilizada, para el estudio del tratamiento de la sepiolita con los diferentes biocidas, así como para el estudio del comportamiento de la sepiolita con  $\text{CuSO}_4$  retenido, cuando ha sido sometido a tratamiento térmico.

Las técnicas utilizadas en la preparación de las muestras fueron la dispersión en pastillas de KBr y la obtención de películas soportadas en láminas de policarbonato. Esta segunda técnica se utilizó en los casos en los que se pretendían estudiar las posibles modificaciones de los enlaces, ya que con la formación de una fina película se pueden minimizar las interferencias, obteniéndose espectros mejor resueltos en sus bandas de absorción, que permiten una mejor asignación de las mismas.

Los estudios en la región 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  se realizarán en lámina soportada y la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr.

#### IV.1.4.- ANALISIS TERMODIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMETRICO (TG)

Las transformaciones físico-químicas que sufren las sustancias pueden llevar asociada una absorción o un desprendimiento de energía. En el primer caso hablaremos de procesos endotérmicos y en el segundo de exotérmicos. Estas variaciones de calor pueden ser determinadas y cuantificadas por las curvas de análisis térmico diferencial (ATD).

Las transformaciones físico-químicas, que suponen un cambio polimórfico de fase, no suelen producir modificación en el peso de la muestra, pero las que implican algún tipo de reacción, generalmente de descomposición, llevan asociados variaciones de peso con la temperatura. En las curvas termogravimétricas (TG) quedan reflejadas estas variaciones de peso.

El equipo utilizado fue un Netzsch Simultaneous Thermal Analysis STA 409, con un programador Data Acquisition System 414/1. Los datos se registran en un ordenador acoplado al equipo.

Esta técnica se utilizó para determinar las posibles modificaciones en las transformaciones físico-químicas producidas al aumentar la temperatura en las muestras iniciales de sepiolita y de sepiolita con diferentes biocidas adsorbidos. En el estudio de la estabilidad de la sepiolita en medios básicos y neutros se determinaron las posibles modificaciones externas sufridas por la sepiolita. En el estudio de carbonatación de los diferentes morteros, se cuantificó el contenido de  $\text{CO}_2$  en los morteros, determinando la pérdida de peso producida entre 725 y 800°C (temperatura a la que se produce la señal endotérmica de descomposición del  $\text{CaCO}_3$ ).

#### IV.1.5.- CROMATOGRAFIA IONICA

Se basa en la detección y separación por conductividad de los iones presentes cuando se hace pasar una disolución a través de una columna separadora. Los iones se separan en base a su relativamente baja afinidad a un intercambiador iónico fuertemente básico o ácido según que se analicen aniones o cationes respectivamente. Al pasar la disolución entre dos electrodos con cargas opuestas, la presencia de iones en la disolución permite el paso de corriente entre los electrodos, completando el circuito. A concentraciones iónicas bajas, la conductividad es directamente proporcional a la concentración de la especie conductora presente en la disolución. La concentración total de iones en disolución y su temperatura, influyen en la

linealidad de la relación.

En el presente trabajo se utilizó un equipo DIONEX 2000i/SP, en el que se detectan los iones inorgánicos por medida de conductividades y en el que la supresión se realiza por medio de una reacción química.

Con la supresión química lo que se pretende es reducir la conductividad debida al eluyente antes de entrar en el detector. La supresión química supone la neutralización química de la disolución de la muestra con el eluyente, por el paso en contracorriente de la misma a través de una disolución de regenerante. En el caso del análisis de aniones inorgánicos, el eluyente fue una disolución 2mM carbonato-0.75mM bicarbonato y el regenerante una disolución 25mM  $H_2SO_4$ . Para el análisis de cationes, el eluyente fue una disolución 20mM de ácido metasulfónico. El regenerante es el propio eluyente pues utiliza un sistema de autorregeneración, como veremos más adelante.

Esta técnica se utilizó para determinar y cuantificar los iones inorgánicos presentes en las sales solubles en agua de diferentes muestras. La identificación de los iones se realiza en base a los tiempos de retención por comparación con un patrón. La cuantificación se realiza por la medida de áreas o alturas de pico, también comparadas con las de un patrón externo.

La columna utilizada para el análisis de aniones fue la denominada AS9, que presenta una capacidad de intercambio de aproximadamente 30 eq./columna. La resina está compuesta de un substrato aglomerado de poliestireno/divinilbenceno de 15 micras con latex intercambiador de aniones completamente aminado.

Los aniones detectados por esta columna son:  $F^-$ ;  $ClO_2^-$ ;  $Cl^-$ ;  $NO_2^-$ ;  $Br^-$ ;  $ClO_3^-$ ;  $NO_3^-$ ;  $PO_4^{3-}$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $C_2O_4^{2-}$ .

Se analizaron los aniones nitrito y nitrato presentes en las sales solubles en agua y en los líquidos de lavado superficial

de los morteros sometidos a las cámaras de ambientes agresivos.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Eluyente	2mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75mM NaHCO <sub>3</sub>
Regenerante	25mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Velocidad regenerante	2ml/min.
Conductividad fondo	17 μS
Presión	1000 psi
Volumen máximo	50μl

En lo que respecta al análisis de cationes, la columna utilizada fue CS12 cuya resina está compuesta de un substrato macroporoso poly(etilvinilbenceno/divinilbenceno) de 8 micras. En este caso, se utiliza un sistema de supresión autorregenerante, para ello existe un compartimiento con dos cámaras separadas por una membrana intercambiadora. Regenerante y eluyente fluyen por diferentes compartimientos en contracorriente. Los electrodos se colocan a lo largo de los canales del regenerante, al aplicar un potencial eléctrico, el agua de los canales regenerantes se hidroliza aportando iones hidroxilo para la reacción de neutralización. Los iones hidroxilo pasan a través de la membrana supresora a la cámara del eluyente, produciendo la conversión del electrolito del eluyente a la forma débilmente ionizada. Los aniones del eluyente pasan simultáneamente a la cámara del regenerante para mantener el balance de carga. Este método requiere aporte constante de agua a la cámara del regenerante. En este caso este aporte se realiza por reciclaje del eluyente.

Los cationes separados por esta columna son: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.

En el análisis de cationes, las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Eluyente	20mM CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
Velocidad regenerante	1ml/min

---

Conductividad fondo	2.3 $\mu S$
Presión	1500 psi
Volumen máximo	25 $\mu l$

Se analizaron por cromatografía iónica los cationes ( $Ca^{2+}$ ;  $Mg^{2+}$ ) presentes en las sales solubles en agua de los morteros sometidos a los ambientes agresivos siguientes: "lluvia ácida" y  $H_2SO_4$  en los ensayos realizados en las cámaras.

#### IV.1.6.- ABSORCION ATOMICA-PLASMA I.C.P.

Esta técnica se basa en la ecuación de Planck, que postula que un átomo en estado excitado se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental emitiendo una serie de radiaciones a diferentes longitudes de onda, características para cada uno de los diferentes elementos y se representa por:

$$Me^* = Me^0 + h\mu_1 + h\mu_2 + \dots \quad (6)$$

Esta técnica se basa en la absorción de radiación a determinadas longitudes de onda por átomos en estado fundamental.

En lo que respecta al I.C.P. (Inductively Coupled Plasma), el aporte de energía se realiza por medio de un plasma, que se define como un gas ionizado en cantidad suficiente como para conducir la energía eléctrica. Cuando se genera un plasma, se libera una cantidad de energía muy grande a temperaturas muy elevadas, cercanas a los 7000K e incluso pudiendo llegar a los 10000K. Cuando dentro de un plasma se introduce una muestra, éste le suministra una cantidad de energía suficiente como para llevar un gran número de átomos al estado excitado.

El análisis del Si y del Cu, en algunas muestras, se realizó

por espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (I.C.P.) mediante un equipo secuencial que utiliza el Argón como gas plasmógeno, Perkin-Elmer ICP/5500 Inductively Coupled Plasma, cuyos parámetros instrumentales son los siguientes:

Frecuencia	27,12 MHz
Potencia rf incidente	1.25 kw
Potencia rf reflejada	< 5 w
Gas plasmógeno (Ar)	15 l/min.
Gas auxiliar (Ar)	0.2 l/min.
Gas portador aerosol	0.55 l/min.
Presión nebulizador	30 Psi
Altura de observación	12 mm.

La absorción atómica se utilizó para la determinación cuantitativa del Ca y Mg de algunas muestras. En este caso las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Flujo de aire	45
Flujo de acetileno	20
Longitud de onda (Ca)	212.4
Longitud de onda (Mg)	285.8

#### IV.1.7.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM). ANALISIS POR ENERGIAS DISPERSIVAS (EDX).

En la microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones a gran velocidad incide sobre la superficie conductora de la muestra. Campos electromagnéticos o electrostáticos, actúan como lentes para formar la imagen. Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie del sólido, se generan una serie de ondas electromagnéticas, así como la emisión de diferentes tipos de electrones. De todas estas señales los electrones secundarios recogidos y digitalizados confieren la imagen microscópica.

La microscopía electrónica de barrido, se utilizó en la

caracterización microestructural de sepiolita impregnada con biocidas y de los morteros desarrollados.

La microsonda electrónica o espectrofotómetro por energías dispersivas de rayos X (EDX) utiliza esencialmente la radiación X, que es característica del elemento que la emite, y cuya intensidad es proporcional a su concentración en una profundidad inferior a los  $\mu\text{m}$  bajo la superficie sobre la que incide el haz electrónico. Mediante esta técnica se puede realizar un análisis elemental de los componentes del material, lo que permite obtener una identificación de las fases presentes.

Se utilizó el EDX acoplado al microscopio, como técnica para la identificación de los elementos químicos presentes en las diferentes muestras analizadas.

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un ISI superIII, acoplado a un espectrofotómetro de estado sólido Kevex 7000-77.

#### IV.1.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión, un haz de electrones, después de atravesar el ánodo, pasa por un sistema de lentes condensadoras que focalizan los electrones hacia la muestra.

Los electrones atraviesan el primer conjunto de lentes condensadoras produciendo un punto de diámetro inferior a 1 micra, que actúa de imagen para el siguiente conjunto de lentes que focalizan el haz de electrones hacia el objeto.

Las aperturas de las lentes fijan el camino del haz de electrones e impiden la difusión del gas hacia la cámara donde se encuentra el cañón de electrones.

La lente objetivo es la más importante de todas las lentes

de la columna. Tiene una longitud focal de 1-5 mm, en general, cuanto menor es la longitud focal, menor es la aberración y mayor la resolución.

El portamuestras es una rejilla metálica circular de 3mm de diámetro sobre la que se deposita la muestra. Existe un goniómetro que permite girar la muestra hasta 60°, así como se puede rotar la muestra 360°.

#### IV.1.9.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA. METODO B.E.T.

La adsorción de un gas por un sólido, puede dar información valiosa acerca del área superficial y la estructura porosa del sólido. El método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, denominado método B.E.T., se basa en el modelo cinético de Langmuir (62) en el que la superficie del sólido se considera como un conjunto de puntos de adsorción. Se postula un estado dinámico de equilibrio en el que la velocidad a la que las moléculas procedentes del gas condensan en los puntos vacíos, es igual a la velocidad a la que las moléculas evaporan desde los puntos ocupados.

La forma más usual de la ecuación de B.E.T. que se aplica a los datos experimentales viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{p/p^{\circ}}{n(1-p/p^{\circ})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c-1)}{n_m c} \cdot (p/p^{\circ}) \quad (7)$$

siendo  $n_m$  = la capacidad de la monocapa ( a partir de este dato se obtiene el valor de la superficie específica);  $p^{\circ}$  = la presión de vapor de saturación;  $p$  = la presión de vapor y  $c$  = un parámetro que depende de la temperatura y el calor de adsorción.

Representando  $(p/p^{\circ})/(n(1-p/p^{\circ}))$  frente a  $p/p^{\circ}$  se tiene una línea recta que permite obtener los valores de  $n_m$  y  $c$ .

Esta ecuación es válida en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.05 y 0.3.

El equipo utilizado fue un Sportomatic 1900, siendo el gas utilizado el  $N_2$  cuyo punto de ebullición es de 77K.

Se realizaron las isotermas de adsorción de la sepiolita inicial y de la sometida a tratamiento en diferentes medios básicos y en medio neutro, a partir de estas curvas se determinó su superficie específica.

#### IV.1.10.- ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE

La espectrofotometría visible es una técnica utilizada en el análisis cuantitativo de los elementos de una muestra basada en la formación de una coloración estable entre un elemento determinado y un reactivo apropiado. La aplicación de esta técnica a la determinación colorimétrica de sólidos se basa en las leyes de Grassmann (63).

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin-Elmer PE-330 con esfera integradora recubierta de sulfato de bario. Se realizaron los espectros en la zona visible 380-780 nm.

El ensayo se realizó en base a la Norma INTA 160209: "Color CIE" (1976). La superficie de la muestra debe ser completamente plana, por lo que se prepararon pastillas en condiciones adecuadas.

Se determinaron las variaciones de reflectancia producidas en el pentaclorofenol, la sepiolita y la sepiolita con el biocida retenido.

#### IV.2.- CARACTERIZACION QUIMICA Y MINERALOGICA DE LAS MATERIAS PRIMAS

Las materias primas utilizadas en la elaboración de los

morteros fueron:

- Cal apagada
- Arena silíceas
- Sepiolita comercial suministrada por la empresa española TOLSA, denominada T-1-400.
- Biocidas ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; pentaclorofenol; cloruro de trifenilestano)

La composición química de los tres primeros materiales se determinó por análisis químico tradicional por vía húmeda, de acuerdo a la Norma UNE 80-215-88. Se determinaron los contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{MgO}$  así como la pérdida al fuego a  $1000^\circ\text{C}$  y el residuo insoluble.

La caracterización mineralógica de todas las materias primas se completó realizando sobre todas ellas:

- Difracción de Rayos X
- Espectroscopía IR

A continuación se especifican las condiciones de trabajo de cada uno de las técnicas y métodos utilizados.

Los difractogramas de DRX, se realizaron en el intervalo de  $2\theta$  comprendido entre  $5$  y  $60^\circ$ . La velocidad de registro fue de  $0.025^\circ$  (valor de  $2\theta$ ) por segundo.

El espectro IR se realizó en el rango de frecuencias comprendido entre  $2000$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$ . La muestra se registró en pastilla de KBr, la preparación de las pastillas fue como sigue: se añadió  $1 \text{ mg}$ . de muestra en  $300 \text{ mg}$ . de KBr. Se molió la mezcla hasta una completa homogeneización. Posteriormente se introdujo en el molde y se le aplicó vacío simultáneamente a una presión libre de  $9 \text{ Tm}$ . Una vez formada la pastilla se registraron las muestras en las siguientes condiciones: rendija 3; filtro de ruido 2.

Se realizó el registro en la región de frecuencias comprendida entre los valores de  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ . Esto se realiza sobre láminas de policarbonato de 47 mm de diámetro y  $5\text{ }\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Para la obtención de estas películas, se preparó una disolución diluida de la muestra en  $\text{H}_2\text{O}$  (0,5 g. de muestra en 200 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada/desionizada). Esta disolución se filtró a vacío a través de una fina lámina de policarbonato. Una vez filtrada la disolución, se mantuvo a temperatura ambiente, hasta que la película estuvo completamente seca y se realizó el espectro IR.

Estos registros se realizaron en el intervalo de frecuencias comprendido entre  $4000$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , en el que se comprobó previamente que la lámina no presentaba absorciones.

En los casos en los que se realizaron espectros en lámina soportada sobre las muestras, el espectro infrarrojo se realizó en la región de frecuencias comprendido entre  $2000-200\text{ cm}^{-1}$ .

Con el fin de completar el estudio de caracterización de las materias primas, se realizaron otra serie de ensayos sobre las muestras, que se presentan a continuación:

Sobre la sepiolita se realizó un estudio térmico, que fue seguido por ATD/TG, así como por DRX y espectroscopía IR. El termograma del mineral, se realizó en atmósfera de aire, tomando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como muestra de referencia. Se pesaron aproximadamente 50 mg. de muestra. Se realizó el registro hasta  $1000^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Mediante FRX se determinaron cualitativamente los principales elementos químicos que forman parte de la sepiolita (Si, Mg y Ca). Se definieron las condiciones más adecuadas para la posterior realización de los análisis cuantitativos de las muestras sometidas a tratamientos en medios básicos y neutros. Estas condiciones quedan recogidas en la Tabla IV.

Tabla IV

Condiciones de análisis cuantitativo de Ca, Mg y Si por FRX

Elemento	Cristal analizador	2θ
Ca	PX1	113.14º
Mg	PX1	21.99º
Si	FLi	15.70º
Cl	PE	65.51º

Mediante esta técnica también, se determinó el porcentaje de cloro retenido en la sepiolita después de someterla al ensayo de desorción. Las condiciones de trabajo se especifican en la Tabla IV.

Sobre la sepiolita se determinó además su actividad puzolánica, a través del denominado "índice de puzolanicidad", de manera que éste debe cumplir, al cabo de 7 días como mínimo, la siguiente desigualdad:

$$\text{CaO (mM/l)} < 360 / (A-15)$$

siendo A la alcalinidad definida como

$$\frac{V_1 \times N \times 1000}{V}$$

donde  $V_1$  = los  $\text{cm}^3$  de HCl gastados en la valoración;  $N$  = la normalidad del HCl;  $V$  =  $\text{cm}^3$  de disolución acuosa analizada.

Para la determinación de este índice de puzolanicidad se sigue el ensayo de Frattini (65) en la que se considera que el material será puzolánico si el punto representativo de la concentración de CaO se sitúa por debajo de la curva de solubilidad del CaO en presencia de álcalis.

El material sobre el que se iba a determinar el carácter puzolánico, se mantuvo en disolución acuosa a la temperatura de

40°C, durante el tiempo de duración del ensayo, al cabo del cual, se filtró. Sobre el líquido filtrado, se determinó la alcalinidad total de la muestra por valoración con HCl 0.1N y utilizando naranja de metilo como indicador. Posteriormente sobre esta misma disolución se determinó la concentración de CaO (mM/l). Para ello, después de alcalinizar con amoníaco concentrado, se precipitó la cal con oxalato amónico concentrado. Este precipitado se disolvió en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido (1:1) y se valoró con permanganato potásico, determinándose así, la concentración de óxido de calcio.

Mediante un espectrómetro de difracción por rayo laser, se determinó la granulometría del árido. Se realizó el ensayo por vía húmeda, utilizando agua destilada como dispersante. La longitud focal fue de 500 mm. y el tiempo de medida de 15 s.

#### IV.3.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO.

Para conocer la estabilidad de la sepiolita en medios básicos y neutro, se mantuvo en contacto el mineral arcilloso con distintas disoluciones básicas. Las disoluciones empleadas fueron:

- disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> con pH=12.6;
- disolución 0.04N de NaOH con pH=12.4.
- H<sub>2</sub>O desionizada/destilada (pH=7) como tratamiento de referencia.

La metodología utilizada fue la siguiente: se tomaron 15 g de sepiolita que se añadieron a 100 cm<sup>3</sup> de la disolución correspondiente, manteniéndose en agitación durante 1, 3, 7 y 28 días. Al final del tiempo señalado se filtraron las mezclas, y se recogieron los residuos sólidos y los líquidos de filtrado. La agitación y el filtrado se realizaron en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) para evitar la carbonatación de las muestras, fundamentalmente cuando se trabaja en medio Ca(OH)<sub>2</sub>.

Sobre los líquidos de filtrado se analizaron cuantitativamente los contenidos de Mg y Ca por electrodo selectivo y el Si por ICP.

El electrodo selectivo utilizado, consta de un valorador automático dosificador 665 Dosimat de Metrohm, que lleva acoplado un procesador 682 Titroprocessor. Se utilizó como electrodo selectivo 6.0504.000  $\text{Ca}^{2+}$  sensitive electrode (Metrohm), y como electrodo de referencia 6.0726.100 Ag/AgCl/KCl(3N). El complejante era una mezcla de acetylacetona de concentración 0.1M y trihidroximetilamino metano de concentración 0.2M. Para el análisis del Ca y Mg se añadieron 100  $\text{cm}^3$  de la disolución en un vaso de 250  $\text{cm}^3$  al que se le añadió previamente un agente complejante, y un indicador.

La disolución se mantuvo en agitación constante, y se añadió lentamente DCTA, hasta que se alcanzaron los puntos de equivalencia del Ca y el Mg. El procesador determina los valores en ppm de ambos elementos.

En lo que respecta a la determinación del Si presente en los líquidos analizados por ICP, se trabajó con una lámpara a una  $k$  251.6  $\text{cm}^{-1}$ , con llama de aire/acetileno. Se utilizaron patrones cuyas composiciones fueron: 0; 1; 3; 5 y 10 ppm.

En los residuos sólidos se analizaron cuantitativamente Ca, Mg y Si por FRX. Estos análisis se realizaron con patrones externos. Con el fin de reducir lo mas posible el efecto matriz, los patrones se prepararon añadiendo  $\text{CaF}_2$  en una matriz de sepiolita. Las muestras deben presentar una superficie plana a la radiación, por ello se prepararon pastillas, que se obtuvieron por compresión de la muestra.

Debido a la elevada capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  de la sepiolita, los patrones y las muestras a analizar por FRX fueron inicialmente secadas a 175°C. En la Tabla V se presentan las composiciones de los patrones utilizados en el análisis

cuantitativo por FRX.

Los residuos sólidos también fueron estudiados por espectroscopía infrarroja. En este caso, el interés recayó en la región  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ , realizándose los espectros IR en lámina soportada.

Tabla V

Composiciones de los patrones utilizados en el análisis cuantitativo por FRX.

Muestra	% Ca	% Mg	% Si
P1	3.66	11.66	25.71
P2	5.22	11.28	24.87
P3	6.33	11.01	24.27
P4	7.42	10.74	23.68
P5	10.97	10.20	22.51

Se realizó la determinación del tamaño de "cristalito" sobre la sepiolita inicial, y la sometida a los diferentes tratamientos, para ello se aplicó el método del Perfil de la Línea, que presenta el programa del ordenador asociado al equipo de DRX. La línea de difracción utilizada para la determinación del tamaño de "cristalito" es la que aparece a  $2\theta = 7.38^\circ$ . Se utilizó como patrón externo, una mezcla de cuarzo y yeso (92%  $\text{SiO}_2$  + 8% yeso), tomando como referencia la posición de la línea de difracción del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que aparece a  $2\theta = 11.58^\circ$ . Esta línea se encuentra en valores bajos de  $2\theta$ , es una de las líneas más intensas, y no se ve interferida por otras líneas de DRX. Estas características la hacen ideal para el análisis del perfil de línea. El registro se realizó en las siguientes condiciones:

Intervalo $2\theta$	5 - $15^\circ$
Velocidad carta	0.5 mm/s.
Velocidad de registro	0.0013 grado/s.

Así mismo, sobre las muestras anteriormente indicadas, se determinaron las isotermas de adsorción de  $N_2$ , a través del método B.E.T., tanto para la sepiolita inicial como para las sometidas a los diferentes tratamientos neutros y básicos con el objeto de establecer los valores de la superficie específica en cada caso. Para ello inicialmente se desgasificó la muestra durante tres horas a  $120^\circ C$ , al cabo de las cuales se realizó la adsorción y desorción del  $N_2$ , para las diferentes muestras, alcanzándose una presión final de adsorción de 800 torr, mientras que la de desorción fue de 100 torr.

Sobre las muestras sometidas 28 días a tratamiento en los diferentes medios, se determinó la longitud de la fibra a través de TEM.

#### IV.4.- SEPIOLITA CON BIOCIDAS

Inicialmente se realizó una caracterización de todos y cada uno de los biocidas utilizados. La caracterización se siguió por DRX y espectroscopía IR.

Previo al proceso de impregnación del biocida, se realizó un pequeño estudio de estabilidad del mismo en medio básico, que es el medio en el que se va a encontrar inicialmente en el mortero. Para ello, se preparó una disolución de  $Ca(OH)_2$  (0.6 g en 250 ml de  $H_2O$  desionizada) a la que se añadieron 3 g de biocida. Se mantuvo en agitación durante 1 hora al cabo de la cual se filtró hasta que el pH del filtrado fue neutro. El residuo sólido se recogió, se secó y se analizó por DRX y espectroscopía IR.

Sobre las muestras se realizó un ensayo de adsorción/absorción del biocida sobre la sepiolita.

##### IV.4.1.- SEPIOLITA CON $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

El procedimiento para fijar  $CuSO_4$  sobre la sepiolita,

se realizó de la siguiente manera: se preparó una disolución diluida de  $\text{CuSO}_4$  ( $0.3 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  destilada/desionizada), a la que se añadieron aproximadamente 10 g de sepiolita previamente activada ( $175^\circ\text{C}$  durante 1 h). La mezcla se mantuvo en agitación durante  $\frac{1}{2}$  h, transcurrido este tiempo, se filtró y lavó repetidas veces con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada/desionizada. El residuo sólido se secó a  $100^\circ\text{C}$  para evaporar el exceso de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta muestra se analizó por SEM/EDX con el fin de confirmar la presencia de Cu en la sepiolita.

Se realizó también un estudio por IR en el intervalo  $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , sobre las muestras soportadas sobre una lámina de policarbonato, con el fin de determinar las posibles modificaciones producidas en algunas frecuencias de vibración de los enlaces de la sepiolita, cuando sobre ella se retiene  $\text{CuSO}_4$ . Con esta técnica también se estudió la evolución de la sepiolita impregnada con el biocida, sometida a tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Así mismo, se realizó un ensayo de adsorción tomando la sepiolita activada y la solución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (67 ppm de Cu), de manera que hubiera una relación líquido/sólido 4/1. Se mantuvieron en contacto 30 minutos; 1 hora; 6 horas y 24 horas, después de los cuales la muestra se centrifugó y se recogió el líquido sobre el que se analizó Cu por ICP.

Sobre la muestra inicial de sepiolita con Cu retenido, se realizó un ensayo de desorción en agua, con el fin de conocer la estabilidad del biocida en la sepiolita. Para ello se realizó un ensayo similar al realizado en adsorción, con la diferencia de que en este caso el sólido era sepiolita con Cu retenido y el líquido agua destilada/desionizada.

Finalmente sobre las muestras de sepiolita con biocida retenido se realizaron ensayos de crecimiento de los siguientes microorganismos:

- \* alga: Klebsormidium flaccidum
- \* cianobacterias: Gloeotheca sup.
- \* hongos: Aspergillus niger y Ulocladium atrum.

#### IV.4.2.- SEPIOLITA CON PENTACLOROFENOL ( $Cl_5C_6OH$ )

En el caso de la retención del pentaclorofenol sobre la sepiolita, el procedimiento fue un poco diferente, debido a que el pentaclorofenol ( $Cl_5C_6OH$ ) es un compuesto orgánico insoluble en  $H_2O$ . Por ello se preparó una disolución de pentaclorofenol en tolueno, disolvente en el que sí es soluble. Para ello, se adicionaron entre 2 y 3 g de pentaclorofenol en unos 200 ml de tolueno. A esta disolución se le añadieron unos 5-10 g de sepiolita, previamente activada. Esta disolución se mantuvo en agitación durante  $\frac{1}{2}$  h, después de la cual se filtró y lavó con tolueno. Posteriormente el sólido se secó a  $100^\circ C$  con el fin de evaporar el tolueno en exceso. A través de SEM/EDX se comprobó la presencia de biocida en la muestra, no detectándose exceso del mismos.

Por otra parte, éstos sólidos fueron sometidos a un estudio por espectroscopía IR en lámina. Este estudio se realizó como en los casos anteriores según las especificaciones del Apartado IV.2. de la Parte Experimental.

Se realizó un ensayo de adsorción con el fin de conocer la cantidad máxima de biocida retenido en la sepiolita, determinandose dicho valor por diferencia de pesada antes y después de realizar el ensayo.

Para determinar la estabilidad del pentacolorfenol en la sepiolita, se realizó un ensayo de desorción del biocida en agua. Se prepararon suspensiones con relación sólido/líquido 1/4, se mantuvieron en contacto durante 30 minutos; 1 hora; 6 horas y 24 horas, después de los cuales la muestra se centrifugó. Los sólidos se recogieron y se analizó en ellos a través de FRX el porcentaje de Cl presente en las muestras.

Dado que el pentaclorofenol experimenta procesos de oxidación que producen modificaciones en su color cuando sobre él incide la radiación solar, se realizó un estudio por colorimetría sobre los posibles cambios de color. Se tomaron 5g. de  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ; de sepiolita y de sepiolita con el biocida retenido, y se expusieron a la radiación solar durante 159 días, después de los cuales las muestras fueron analizadas por colorimetría determinando la absorción de la muestra en el rango 380-780 nm.

Sobre la sepiolita con pentaclorofenol retenido se realizaron ensayos de inoculación de los siguientes microorganismos:

- \* algas: Firedman israeliensis; Muriella Terretris; Klebsormidium flaccidum.
- \* cianobacterias: Glocothece sup.
- \* hongos: Aspergillus niger; Englyodontiun albus; Ulocladium atrum; Mucor sp.; Botryotrichum piluferun.

#### IV.4.3.- CLORURO DE TRIFENILESTAÑO ( $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ )

El cloruro de trifenilestaño, es un compuesto organometálico, insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos, por lo que el proceso de impregnación de la sepiolita se realiza de manera análoga a como se hace con el pentaclorofenol. Se comprobó la presencia del biocida en la sepiolita a través de SEM/EDX.

Finalmente se realizó un estudio a través de espectroscopía IR similar al realizado con los otros biocidas.

#### IV.5.-DESORCION DEL BIOCIDA

Sobre la sepiolita que llevaba retenido los diferentes biocidas, se realizó un ensayo de desorción del mismo en agua. Para ello se tomó 1 gr. de dicha sepiolita y se mantuvo en contacto con 4 ml. de agua, durante 30, 60, 360 y 1440 min. Al

final de cada uno de los tiempos, las muestras se centrifugaron, y se recogió el líquido sobre el que se analizaron Cu y Sn por ICP. En el caso del pentaclorofenol el ensayo de desorción del biocida se sigue por FRX, a través del contenido de Cl presente en el sólido.

#### IV.6.- PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS MORTEROS

Los morteros preparados, tenían las siguientes relaciones:

\* arena/cal 3/1

\* agua/(cal+sepiolita) 0.9, excepto en el caso en el que se prepararon los morteros con 10% de sepiolita, que por problemas de trabajabilidad del mortero, fue preciso utilizar una relación superior agua/(cal+sepiolita), que en este caso fue de 1.1.

La preparación de las probetas se realizó de acuerdo a la siguiente metodología:

1.- Inicialmente se pesaron las cantidades adecuadas a cada caso de cal apagada, arena y sepiolita ó sepiolita con el biocida retenido, así mismo, se midió el volumen de agua correspondiente.

2.- Se añadieron los productos sólidos en la amasadora mecánica y se agitaron en seco durante 30 segundos.

3.- Posteriormente se añadió el H<sub>2</sub>O y se mantuvo la agitación durante 60 segundos.

4.- Pasado este tiempo se paró la agitación y se mantuvo en reposo la masa del mortero durante 90 segundos. Se tapó con un paño húmedo.

5.- Se reinició el proceso de agitación mecánica durante 60 segundos más.

6.- Finalmente se introdujo el mortero en los moldes.

Se utilizaron tres tipos de moldes, con unos se obtuvieron probetas cúbicas de 3.5 cm de lado, y con los otros se obtuvieron probetas ortoédricas de dimensiones 5 x 3 x 0.5 cm. Finalmente se utilizaron probetas prismáticas de base cuadrada de dimensiones 4 x 4 x 16 cm.

Una vez introducidas las muestras en los moldes, se sometieron al proceso de curado en las cámaras de carbonatación. Estas cámaras, herméticas, permiten mantener una humedad relativa del 50% debido a la presencia en ellas de una disolución saturada de  $K_2CO_3$  (66). Se introdujeron en las cámaras un flujo de  $CO_2$  varias veces al día. Se realizaron sucesivos ensayos con el fin de determinar las condiciones óptimas de carbonatación de las probetas.

Una vez completado el proceso de curado de las probetas, se procedió a la caracterización y determinación de algunas de sus propiedades y características físicas, químicas y mecánicas, de los nuevos morteros. Estas propiedades y características, se describen a continuación.

#### IV.6.1.- DETERMINACION DEL $Ca(OH)_2$ . METODO DEL ETILENGLICOL

El contenido de  $Ca(OH)_2$  presente en los morteros se determinó por el método del etilenglicol, según la Norma española UNE 80-243-86 (67). La muestra se mantiene en agitación con etilenglicol a 70°C durante 30 minutos, al cabo de los cuales se filtran. Estos líquidos de filtrado se valoran con HCl 0.1N utilizando como indicador el azul de bromotimol.

El contenido de CaO libre expresado en %, se determina de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ CaO libre} = (100.V.F)/m$$

siendo  $V$  el volumen de  $HCl$  0.1N utilizado en la valoración;  $F$  el equivalente en  $CaO$  de la disolución de  $HCl$ ;  $m$  la masa de muestra inicial.

#### IV.6.2.-DETERMINACION DE LA POROSIDAD ACCESIBLE AL $H_2O$ Y LA DENSIDAD APARENTE

La porosidad accesible al agua se define como la relación entre el volumen de poros accesibles al agua y el volumen total de la muestra.

Este ensayo se determinó de acuerdo a las recomendaciones de la RILEM (68) para la medida del deterioro de las piedras y la evaluación de la eficacia de los métodos de tratamiento. Para ello a las probetas se las sometió inicialmente a un proceso de secado en el que se eliminó el posible agua presente en los poros. Las probetas así tratadas y pesadas ( $M_1$ ) se sumergieron en agua y se mantuvieron a vacío durante una semana al cabo de la cual se determinó el peso de la muestra en aire ( $M_3$ ) y en agua ( $M_2$ ). La porosidad accesible al agua se determinó en porcentaje a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100$$

Para la determinación de la densidad aparente, se utiliza la relación entre la muestra seca ( $M_1$ ) y su volumen ( $M_1 - M_2$ ), expresado en porcentaje, y viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{M_1}{M_1 - M_2} \times 100$$

**IV.6.3.- MEDIDA DE LA RESISTENCIA MECANICA A COMPRESION**

La medida de la resistencia a compresión de las probetas se realizó de acuerdo a la Norma UNE 80-101 (69) (Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas), con una máquina de ensayo que cumple las características requeridas para dicho ensayo en la citada norma.

**IV.6.4.- PROPIEDADES REOLOGICAS**

La propiedad reológica medida fue la velocidad de flujo del mortero en un elemento vibrante, que se determina mediante un maniabilímetro siguiendo las especificaciones dadas por la Norma Francesa NF P 128-452 (70).

El maniabilímetro se basa en el principio de que como resultado de las vibraciones, los morteros en estado plástico, fluyen con el tiempo en función de su trabajabilidad.

En la Figura 10 se presenta el esquema del maniabilímetro utilizado, el cual consta de un recipiente dividido en dos partes separadas por una pared móvil. El mortero fresco se introduce en el compartimiento grande, picando la pasta y manteniendo una vibración continua. Después se elimina la pared móvil y se mide el tiempo requerido por la masa del mortero para desplazarse un espacio constante (e).

El comportamiento reológico de los morteros de cal con y sin sepiolita, se realizó sobre el mortero en estado plástico.

El procedimiento de obtención del mortero se modificó ligeramente con respecto al empleado en la elaboración de los morteros anteriormente indicados, para adecuarse a la Norma Francesa (70) en base a la cual se realizó la determinación de la propiedad reológica medida. El procedimiento de obtención del mortero fue el siguiente:

- 1.- Se añadieron la cal apagada y la sepiolita en la amasadora y se mezclaron es seco durante 3 minutos.
- 2.- A continuación se añadió la cantidad de agua correspondiente a cada caso y se mezcló todo durante 30 segundos.
- 3.- La arena se fue añadiendo poco a poco durante 60 segundos, mientras se agitaba la mezcla.
- 4.- Se dejó reposar la misma durante 1 minuto y 30 segundos.
- 5.- Finalmente se agitó la mezcla durante 1 minuto más.

El mortero así preparado, se llevó al maniabilímetro, el cual debía llenarse antes de 2 minutos y 30 segundos.

Las composiciones de los morteros preparados, con las cantidades de agua y sepiolita adicionadas, se presentan en la Tabla VI.

Tabla VI

Composiciones de los morteros usados en el estudio reológico

arena/cal	$H_2O/(cal+arena)$	% sepiolita
3/1	0.23	0 0.5 1 3
3/1	0.30	0 3 5
3/1	0.40	0 3 7 10 15
3/1	0.52	0 3 15 20

Con un cronómetro se determinó el tiempo empleado por la masa fluida hasta en desplazarse un espacio constante (e).

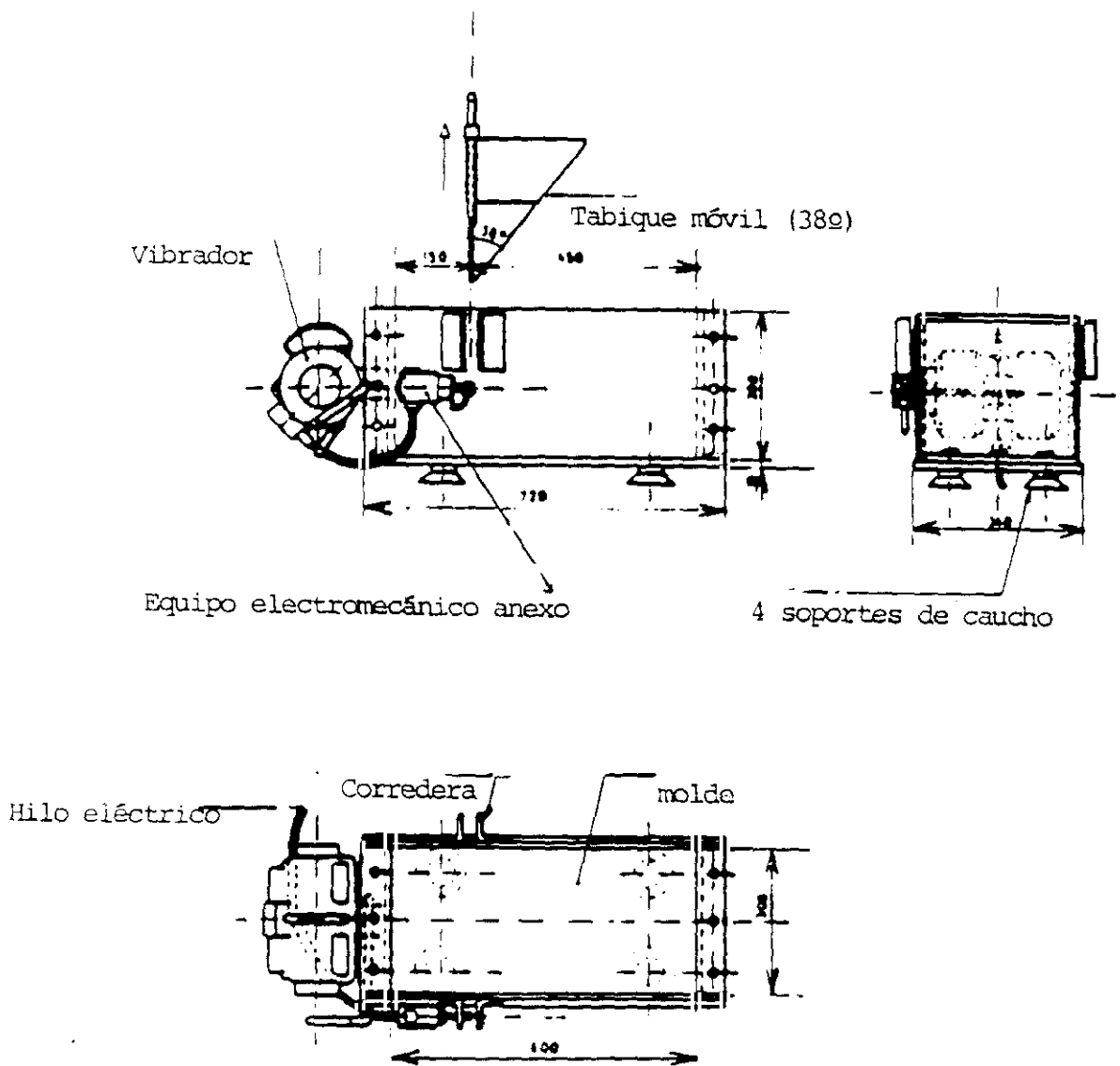


Figura 10

## IV.6.5.- PROPIEDADES HIDRICAS

La propiedad hídrica determinada fue el coeficiente de absorción de agua, que se realizó en base a las recomendaciones de la RILEM (68), sobre probetas cúbicas de 3.5 cm de lado. Este ensayo se realizó a la temperatura de 25°C. Con el fin de obtener las condiciones mas adecuadas de absorción de agua solamente por la base de la probeta, se preparó un lecho de pequeñas esferas de vidrio sobre el que se añadió la cantidad de agua destilada/desionizada mínima para que cubriera esas esferas (Fotografía 1). Inicialmente se secaron las probetas a 105°C durante 24 h, se pesaron e introdujeron en la disolución durante 35 segundos, y se volvieron a pesar, este proceso se repitió hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas fue inferior al 0.1%. A partir de ese momento se realizaron pesadas cada 5 min. Cuando de nuevo la diferencia entre dos pesadas consecutivas fue inferior al 0.1% el tiempo se alargó hasta los 15 minutos. Finalmente se realizaron pesadas cada 30 minutos, 1 hora, etc., hasta que se alcanzó peso constante.

La cantidad de agua absorbida por un material inicialmente seco, en un determinado tiempo, cuando su superficie está en contacto con una superficie de agua libre, sigue la siguiente expresión:

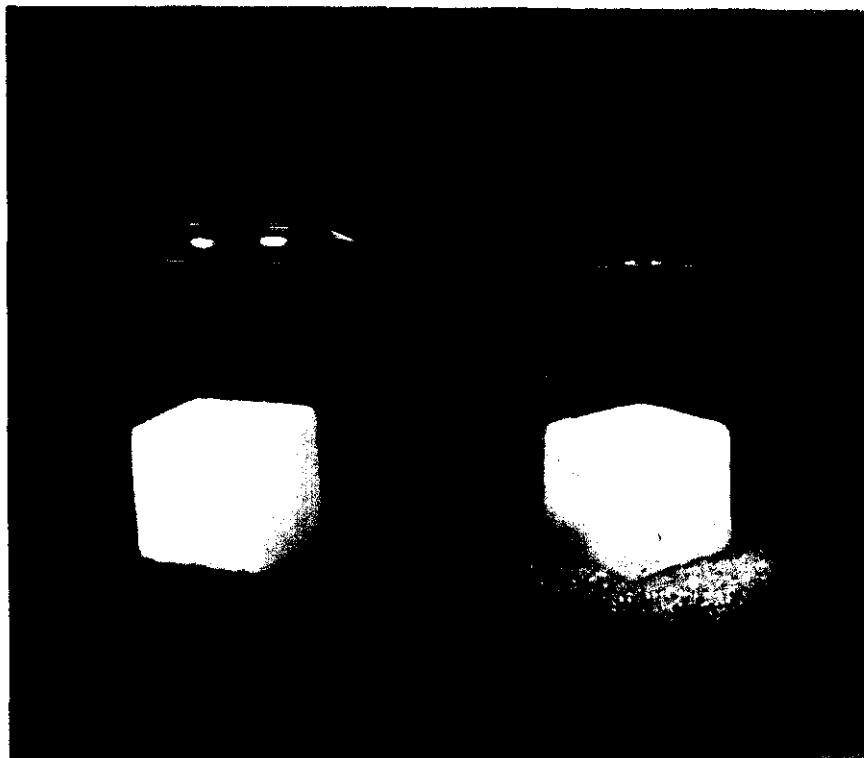
$$m = A \sqrt{t}$$

siendo  $m$  la cantidad de agua absorbida por unidad de área ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) y  $t$  el tiempo en segundos. La constante de proporcionalidad  $A$  se denomina coeficiente de absorción de agua ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$ ), y se determina a partir de la siguiente expresión:

$$m = \frac{M_0 - M_t}{S}$$

siendo  $M_0$  la masa de la probeta en el momento inicial ( $\text{kg}$ );  $M_t$  la

masa de la probeta en el momento  $t$  (kg);  $S$  la superficie en contacto con el agua ( $m^2$ ).



Fotografía 1

El coeficiente de absorción capilar, se puede obtener también de la pendiente de la representación de  $m$  en función de  $t^{0.5}$ .

#### IV.6.6.- ADHERENCIA DE TESELAS

Se realizó el ensayo de adherencia de unas teselas pétreas romanas, sobre un mortero de cal sin sepiolita y con 5% de la misma. Las teselas de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de superficie, fueron previamente caracterizadas por DRX y espectroscopía IR.

Se prepararon probetas de 4 x 4 x 16 cm de lado de cada uno de los morteros. En la cara de 4 x 16 cm<sup>2</sup> de superficie, se colocaron 4 teselas. Se prepararon 3 probetas de cada mortero, de manera que se arrancaron 12 teselas en cada mortero. Con el fin de que las teselas estuvieran igualmente introducidas en el mortero, se colocaron sobre la parte superior del mortero, y se colocaron encima, 30 kg de peso.

Se realizó el ensayo de arrancamiento de las teselas, según la Norma (71).

#### IV.6.7.- ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES

Los morteros de cal sin sepiolita y con diferentes porcentajes de la misma (1%, 5% y 10%), fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de conocer las modificaciones microestructurales que se habían producido al adicionar la arcilla al mortero.

Las probetas que habían sido sometidas a medios agresivos, en cámaras, también fueron estudiadas por SEM. Para ello se prepararon las muestras de manera que se pudiera observar en el microscopio tanto la superficie expuesta directamente al medio agresivo, como la superficie de fractura del mortero. De esta manera se podía determinar si el ataque producido sobre las muestras era superficial o no. Por otra parte, existía la posibilidad de determinar si sobre la superficie de las muestras se había producido la formación de eflorescencias.

#### IV.7.- COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS EXTERNOS

Los ensayos con agentes agresivos pretenden acelerar los procesos de degradación de los morteros, los realizados en este caso fueron los siguientes:

- a) Ensayos en cámaras
  - a.1) Cámaras de gases
  - a.2) Cámaras de disoluciones ácidas
- b) Ensayos de ciclos de hielo/deshielo
- c) Ensayos de cristalización de sales
  - c.1) Cristalización en medio NaCl
  - c.2) Cristalización en medio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- d) Crecimiento de microorganismos

Los ensayos de envejecimiento se realizaron sobre morteros totalmente carbonatados, proceso que se controló por pesada diaria de las probetas, así como por determinación del contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre en el mortero final, determinada por el método del etilenglicol (Apartado IV.6.1 de esta Parte Experimental). Para estos ensayos se prepararon probetas de mortero de cal (arena/cal 3/1), morteros de cal con 1 y 5% en peso de sepiolita, así como morteros de cal con 5% en peso de (sepiolita +  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ) cuyas composiciones aparecen recogidas en la Tabla VII.

Tabla VII

Composiciones de los morteros estudiados en los ensayos frente a agentes agresivos externos.

Muestra	arena/cal	$\text{H}_2\text{O}/(\text{cal}+\text{sep})$	% sepiolita
M0	3/1	0.9	0
M1	3/1	0.9	1
M5	3/1	0.9	5
M5*	3/1	0.9	5*

La notación para los morteros será M seguido de un número que indica el porcentaje de sepiolita adicionado al mortero. En el caso de la adición del sepiolita con biocida, ésta se marcará con un \*.

#### IV.7.1.- ENSAYOS EN CAMARAS

Es necesario conocer la influencia de los agentes contaminantes externos en los procesos de degradación de los materiales de construcción. Estos procesos suelen ser largos, complejos y difíciles de controlar, pues generalmente suelen producirse varios de modo simultáneo. Es posible realizar ensayos de laboratorio que simulen las condiciones ambientales externas, manteniendo constantes algunos factores, permitiendo así estudiar la evolución en el comportamiento de los materiales cuando se modifican sólo algunas de sus propiedades. Por otra parte, si se trabaja con composiciones, concentraciones, etc. próximas a las reales, es posible la extrapolación de esta información para la obtención de datos referentes al comportamiento del material en condiciones reales.

Estos ensayos realizados en cámaras de simulación de ambientes agresivos, fueron llevados a cabo en el Departamento de Corrosión y Protección del Instituto de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Manchester (UMIST), en las cámaras y con la metodología diseñadas por el equipo de trabajo dirigido por el Prof. Thompson (72).

##### IV.7.1.1.- ENSAYOS EN CAMARAS DE GASES AGRESIVOS

Las cámaras en las que se realizaron estos ensayos constan de dos contenedores superpuestos, conectados entre sí mediante unos tubos colectores que permiten el paso del agua del contenedor superior al inferior.

El contenedor superior está lleno de agua desionizada. El contenedor inferior, es una cámara de dimensiones 470 x 150 x 150 mm., que se encuentra a 20°C y con una humedad relativa del 84%. Por ella pasa un flujo constante de gas contaminante a una velocidad de 0.083 litros/segundo (72). En esta cámara se colocan verticalmente las probetas ortogonales de dimensiones 5 x 3 x 0.5 cm., (siendo la superficie de exposición de 15 cm<sup>2</sup>) en

compartimientos de dimensiones 6 x 3 x 0.5 cm. Por encima de cada uno de los compartimientos existe un pequeño tubo que permite añadir agua sobre la superficie exterior de todas y cada una de las muestras (Figura 11). En la parte inferior de cada uno de los compartimientos, existen recipientes individuales que permiten la recogida del líquido de lavado de la superficie exterior de cada una de las muestras.

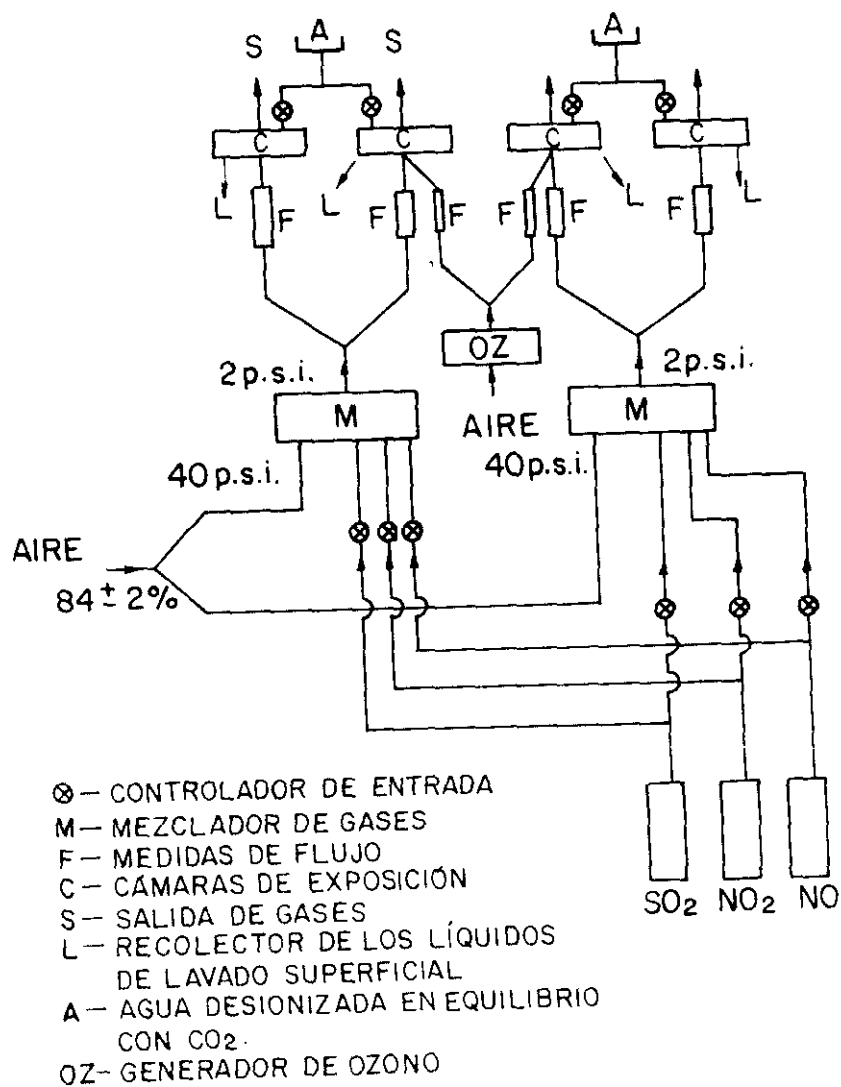


Figura 11

El diseño de las cámaras es tal, que permite trabajar en las cuatro simultáneamente, existiendo un ambiente agresivo diferente en cada una de ellas:

a) En la primera cámara se trabaja en las condiciones menos agresivas, de manera que durante los 21 días que dura el ensayo, solamente se produce el flujo del gas contaminante correspondiente, a través de la cámara.

b) En la segunda cámara se hace pasar un flujo de gas oxidante ( $O_3$ ) además del contaminante anterior.

c) En la tercera de las cámaras, además del flujo del gas anteriormente señalado, diariamente y durante un periodo de 1 hora se hace incidir un pequeño flujo de  $H_2O$ , sobre la superficie exterior de las muestras.

d) En la cuarta y última cámara se trabaja en las condiciones más agresivas, ya que por ella se hacen pasar simultáneamente el gas contaminante y el oxidante, así como se hace incidir diariamente un flujo de agua sobre la superficie de las muestras en las mismas condiciones que en la segunda cámara.

Sobre todas y cada una de las muestras se determinaron:

- a) variaciones de peso;
- b) análisis cualitativo y cuantitativo, a través de cromatografía iónica, en los líquidos de lavado de la superficie exterior de la muestra, de  $Cl^-$ ;  $NO_2^-$ ;  $NO_3^-$ ;  $SO_4^{2-}$ , así como de los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $NH_4^+$ .
- c) análisis cualitativo y cuantitativo de  $Cl^-$ ;  $NO_2^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $NO_3^-$  presentes en las sales solubles en agua;
- d) análisis mineralógico de las muestras sometidas a los ambientes de las cámaras, a través de DRX y espectroscopía IR.
- e) estudio microestructural a través de microscopía electrónica (SEM).

El análisis de las sales solubles se realiza sobre el líquido recogido al filtrar 1g. de la muestra añadido a 100cc. de H<sub>2</sub>O desionizada y en contacto durante 24h.

Los gases utilizados fueron: NO; SO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>, y el tiempo de duración de cada uno de los ensayos, como ya se ha comentado anteriormente, fue de 21 días. Con cada uno de los gases, se trabajó en las cuatro ambientes agresivos anteriormente indicados:

- a) ausencia de agua y oxidante (gas contaminante)
- b) ausencia de agua y presencia de gas contaminante (gas contaminante y ozono)
- c) presencia de agua y ausencia de oxidante (gas contaminante y agua)
- d) presencia de agua y oxidante (gas contaminante, gas oxidante y H<sub>2</sub>O)

#### IV.7.1.2.- ENSAYOS EN CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS.

En este ensayo, la cámara consta de una sola cavidad, de dimensiones 132 x 89 x 104 cm., en la que se pulveriza, desde un inyector central, la disolución de sales en forma de niebla. Las muestras, cubos de 3.5 cm de lado, pesadas y caracterizadas se llevan a estantes fijos en las paredes internas de la cabina (Figura 12). En la parte inferior de cada uno de estos estantes, existen recipientes colectores individuales en los que se recoge el líquido de lavado de la superficie de todas y cada una de las probetas (72).

El ensayo consiste en someter a las probetas a ciclos de humedad/secado, siendo cada uno de ellos de una duración de dos horas. En el primero la temperatura es de 20°C, mientras que el segundo es de 45°C. El tiempo de duración de estos ensayos fue de 65 días.

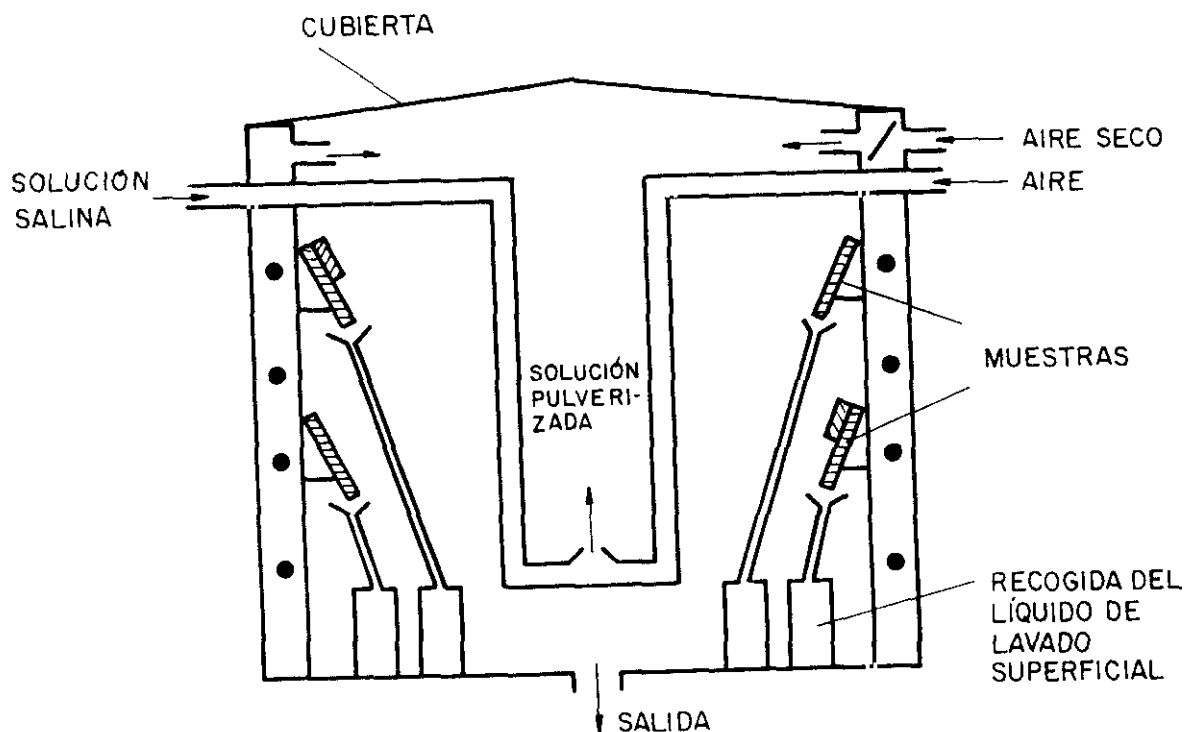


Figura 12

Las soluciones ácidas utilizadas fueron:

a) disolución de  $H_2SO_4$  de  $pH=4.5$

b) disolución de "lluvia ácida" en concentraciones 10 veces superior a la de la ciudad de Manchester (72), y con la siguiente composición:  $H_2SO_4$  (98%) 31.85 mg/l;  $(NH_4)_2SO_4$  46.20mg/l;  $Na_2SO_4$  31.95 mg/l;  $HNO_3$  (70%) 15.75 mg/l;  $NaNO_3$  21.25 mg/l;  $NaCl$  84.83 mg/l. Ajustandose el  $pH$  de la disolución final hasta 3.5 con  $NaHCO_3$  (1 unidad inferior al de la "lluvia ácida" de Manchester).

En este caso, se analizaron:

- a) pH de los líquidos de lavado superficial de las muestras;
- b) análisis cuantitativo por absorción atómica de Ca y Mg en los líquidos de lavado de la superficie de las muestras, recogido cada 7 días;
- c) análisis microestructural de los morteros a través de SEM/EDX.
- d) análisis cuantitativo de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  en las sales solubles en agua, determinadas por cromatografía iónica.
- e) análisis mineralógico de las muestras por DRX y espectroscopía IR.

#### IV.7.2.- ENSAYOS HIELO/DESHIELO

Con este ensayo se pretendía determinar la resistencia a las heladas de los morteros de reparación desarrollados. Se evaluó su comportamiento cuando se sometieron a variaciones climáticas de temperatura, basándose en la Norma UNE 67-034-86 (73), aunque con las modificaciones pertinentes de acuerdo a las características del material desarrollado.

El ensayo consistió en someter a los morteros a ciclos de hielo-deshielo. Para ello se introdujeron inicialmente las muestras en un tanque con  $H_2O$  a temperatura ambiente ( $25^{\circ}C$ ), durante 4h, asegurando que el  $H_2O$  cubriera completamente las muestras para que la adsorción de agua fuera total por parte de las mismas. Transcurrido este tiempo, las probetas se introdujeron en la cámara frigorífica durante 20h. Estos ciclos se repitieron 25 veces, al cabo de los cuales se realizó sobre las probetas un examen visual que permitió establecer una primera aproximación de los daños producidos en las muestras. Posteriormente sobre ellas se determinó la resistencia a compresión y la porosidad accesible al  $H_2O$  según las condiciones especificadas en el apartado IV.6.3 y IV.6.2 de la Parte

Experimental, respectivamente.

#### IV.7.3.- ENSAYOS DE CRISTALIZACION DE SALES

Estos ensayos tienen como objeto determinar la resistencia de los materiales a los daños causados por los ciclos de cristalización/disolución de sales en su interior. Estos ensayos se realizaron de acuerdo a las recomendaciones de la RILEM (68).

Se utilizaron en este ensayo, dos sales inorgánicas que pueden producir efectos diferentes sobre el material: disolución saturada de  $\text{ClNa}$  y disolución al 7% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

##### IV.7.3.1.- ENSAYO DE CRISTALIZACION EN $\text{NaCl}$

Estos ensayos se realizaron con probetas cúbicas (3.5 cm de lado), que se sometieron a ciclos de inmersión/secado, según un ensayo diseñado en el IccET. La primera etapa de inmersión se realizó en una disolución saturada de  $\text{NaCl}$  (35.7g  $\text{NaCl}/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ) durante 48h, al cabo de las cuales las probetas se secaron a  $105^\circ\text{C}$  durante 24h. Estos ciclos se repitieron 15 veces.

Una vez finalizados los ciclos, las probetas se desalinizaron. Para ello, las probetas se sumergieron en agua desionizada durante 24 h, al cabo de las cuales se cambió el agua del recipiente. Este proceso se repitió durante 7 días.

Sobre estas probetas se realizaron los siguientes ensayos:

- a) Pérdidas de peso
- b) Determinación de la resistencia a compresión
- c) Porosidad accesible al  $\text{H}_2\text{O}$
- d) Densidad aparente

Una probeta se sometió a ciclos hasta su destrucción total.

Esto se realizó con el objeto de determinar el tiempo requerido para provocar la rotura de la probeta en estas condiciones.

#### IV.7.3.2.- ENSAYO DE CRISTALIZACION EN $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Este ensayo se basa en el aumento de volumen producido por la recristalización del sulfato sódico en la forma decahidratada a una temperatura de 32.7°C. Las probetas cúbicas (3.5 cm de lado) se sumergieron inicialmente en una disolución al 7% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (7.525g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /100  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ ). Los ciclos son iguales a los descritos en el ensayo de cristalización de sales en la disolución de NaCl.

En este caso a los 9 ciclos las probetas estaban totalmente destruidas.

Este ensayo se basa en la Norma ASTM C88-83 (74), aunque se han realizado las modificaciones oportunas para la adecuación de la norma a este tipo de materiales.

#### IV.8.- CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS.

Se realizaron ensayos de crecimiento de varios tipos de microorganismos (algas, hongos y cianobacterias) que usualmente crecen en este tipo de materiales. Estos ensayos se realizaron sobre: a) pastillas de sepiolita con los tres biocidas retenidos, b) morteros de cal con 5%\* (sepiolita+ $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ) completamente carbonatados, c) morteros de cal con 5%\* (sepiolita+ $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ) sometidos a ciclos hielo/deshielo y d) morteros de cal con 5%\* (sepiolita+ $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ) sometidos ciclos de crecimiento de sales.

a.1) Sobre las pastillas de sepiolita con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  retenido se inocularon los siguientes microorganismos:

- alga: Klebsormidium flaccidum, siendo el medio de crecimiento BBM.
- cianobacteria: Gloeotheca sup., siendo el medio de

crecimiento BG11.

- hongos: Aspergillus niger, en medio Czapek-Dox.  
Ulocladium atrum, en medio Czapek-Dox.

a.2) Las pastillas de sepiolita con pentaclorofenol retenido, fueron colonizadas por los microorganismos descritos a continuación:

- algas: Friedmania israeliensis en medio BBM  
Muriella Terretris en medio BBM  
Klebsormidium flaccidum en medio BBM
- cianobacterias: Glocothece sup., en medio BG11
- hongos: Aspergillus niger, en medio Czapek-Dox  
Englyodontiun albus, en medio Czapek-Dox  
Ulocladium atrum, en medio Czapek-Dox  
Mucor sp., en medio Czapek-Dox  
Botryotrichum piliferum, en medio Czapek-Dox

a.3) Para las pastillas de sepiolita que tienen retenido cloruro de trifenilestaño, el ensayo de colonización se realizó con los siguientes microorganismos:

- cianobacterias: Gloeothece sup., en medio BG11
- hongos: Aspergillus niger, en medio Czapek-Dox  
Ulocladium atrum, en medio Czapek-Dox

b) Sobre los morteros de cal con 5%\* (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), sometidos a los ciclos hielo/deshielo y a los ensayos de cristalización de sales tanto en medio NaCl como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se inocularon los siguientes microorganismos:

- cianobacterias: Gloeothece sup., en medio BG11
- hongo: Aspergillus niger, en medio Czapek-Dox

La composición de los medios de cultivo utilizada se indica a continuación:

- BBM EDTA

Solución Fe ( $\text{FeSO}_4$ ); Solución B ( $\text{H}_3\text{BO}_4$ )

Macronutrientes -  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$ ;  $\text{CaCl}_2$ ;  
 $\text{NaCl}$ .

Micronutrientes -  $\text{ZnSO}_4$ ;  $\text{MnCl}_2$ ;  $\text{MoO}_3$ ;  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

- BG11 Vitamina B12

Citrato ferro-amónico

Macronutrientes -  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{MgSO}_4$ ;  $\text{CaCl}_2$ ; citrato sódico;  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

Micronutrientes -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{MnCl}_2$ ;  $\text{ZnSO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ;  $\text{CuSO}_4$ ;  
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

- Czapek-Dox Bactosacarosa

$\text{NaNO}_3$

$\text{K}_2\text{HPO}_4$

$\text{MgSO}_4$

$\text{KCl}$

$\text{FeSO}_4$

El proceso consistió en colocar la pastilla o el mortero en el medio de cultivo correspondiente al microorganismo con el que se colonizaba la muestra. Se inoculó el microorganismo en el centro tanto de la pastilla como del mortero. Se mantuvo en las condiciones adecuadas de temperatura y humedad para que el microorganismo creciera durante un mínimo de cuatro semanas, al cabo de las cuales se observó visualmente si se producía o no el crecimiento de los microorganismos inoculados.

Algunas de las muestras fueron analizadas a través del microscopio binocular.

## **V.- RESULTADOS**

## V.- RESULTADOS

## V.1.- CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS

V.1.1.- CAL APAGADA ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

La cal utilizada en la preparación de los morteros, es  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que usualmente se denomina cal apagada. En la Tabla VIII aparece el análisis químico de la cal apagada utilizada en este trabajo.

Tabla VIII  
Análisis químico de la cal apagada

<u>Oxidos</u>	<u>Porcentaje</u>
$\text{SiO}_2$	0.39
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.20
$\text{CaO}$	73.82
$\text{MgO}$	0.00
$\text{SO}_3$	0.00
PF*	24.45
RI**	0.02

\* Pérdida a  $1000^\circ\text{C}$

\*\* Residuo insoluble

En la Figura 13 se presenta el difractograma de esta cal. En el Anexo I se recogen las principales fichas de DRX (JCPDS) utilizadas en este trabajo, así mismo se recogen también los espectros IR de las fases mas significativas.

En el difractograma aparecen las líneas de difracción características del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , indicando que éste es el componente mayoritario. Así mismo, aparece una línea de reflexión a  $2\theta=29.40^\circ$ , de muy baja intensidad ( $I/I_0=5.38$ ), que indica la

presencia como impureza de  $\text{CaCO}_3$ , en forma de calcita.

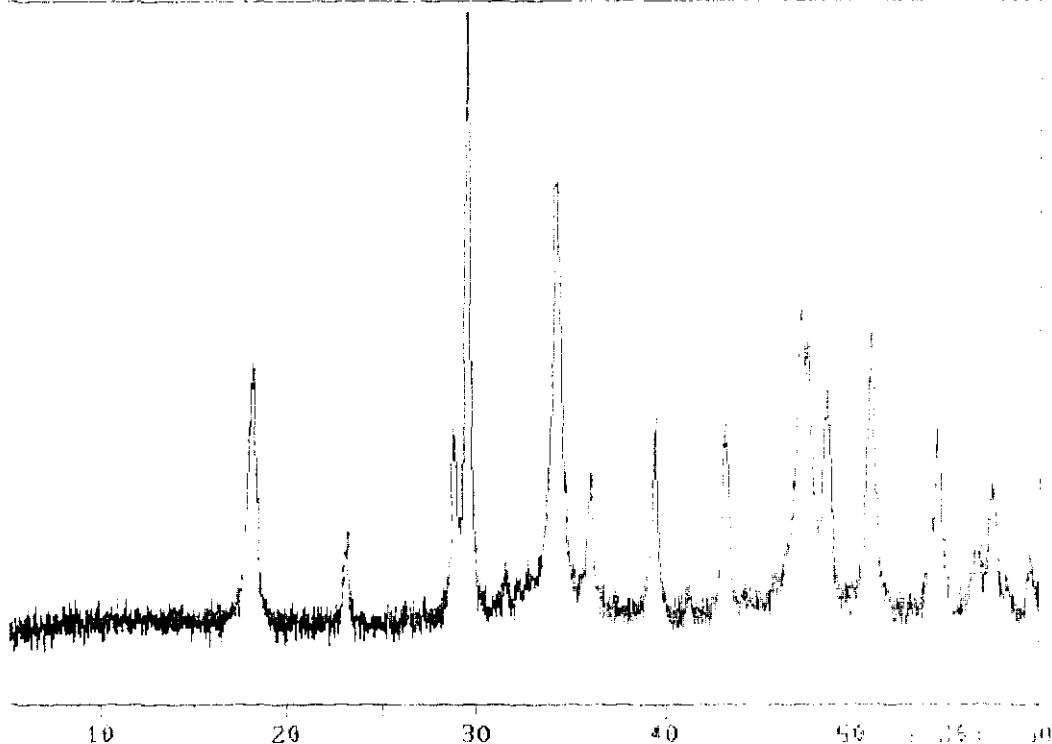


Figura 13

En la Figura 14 se muestra el espectro infrarrojo de la cal apagada. Aparecen las bandas de vibración características del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , fundamentalmente la de absorción a  $3640 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de tensión de los grupos  $\text{OH}^-$ . Esta banda es la más característica de la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En dicho espectro se observa también una absorción de gran anchura en el rango de frecuencias  $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de los grupos carbonato.

A través de la Norma UNE 80-106-86 (75), en la que se determina la finura con el permeabilímetro Blaine, se determinó la superficie específica de la cal apagada cuyo valor fue de  $5734 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

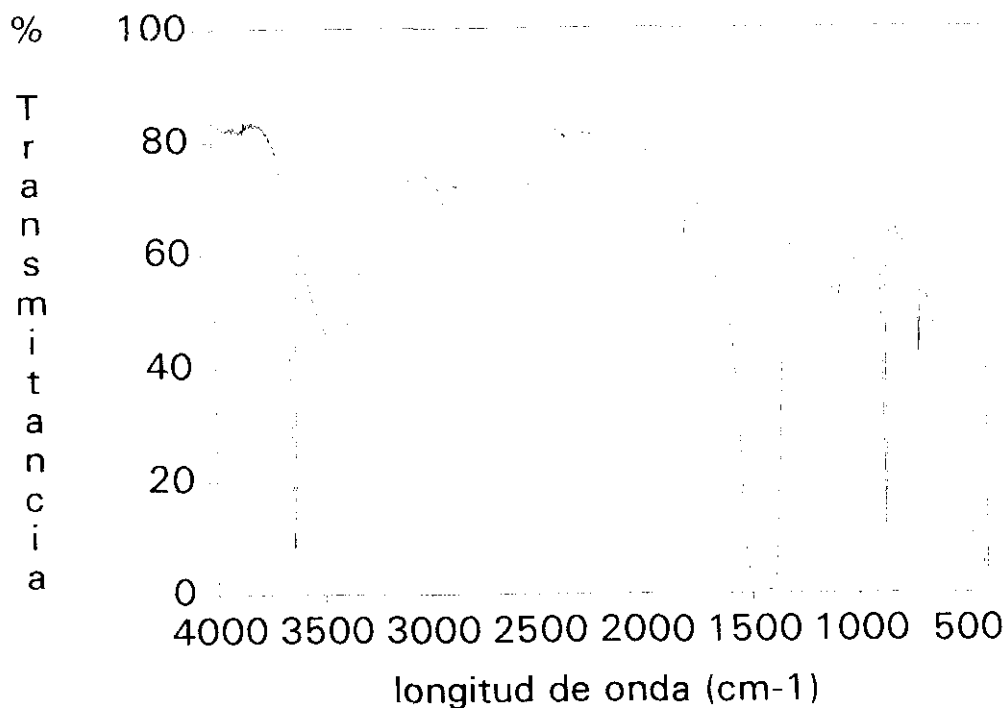


Figura 14

## V.1.2.- ARIDO SILICEO

El árido utilizado fue una arena silíceo, cuya composición química determinada en forma de óxidos aparece recogida en la Tabla IX. En ella se observa el elevado contenido de  $\text{SiO}_2$  en la arena, próximo al 99%.

Tabla IX

## Análisis químico del árido silíceo

<u>Oxidos</u>	<u>Porcentaje</u>
$\text{SiO}_2$	98.92
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.06
$\text{CaO}$	0.00
$\text{MgO}$	0.28
$\text{SO}_3$	0.00
PF*	0.05
RI**	0.40

\* Pérdida a 1000°C

\*\* Residuo insoluble

En la Figura 15 se representa el difractograma de la arena silícea en el que aparecen las líneas de difracción características del  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (cuarzo).

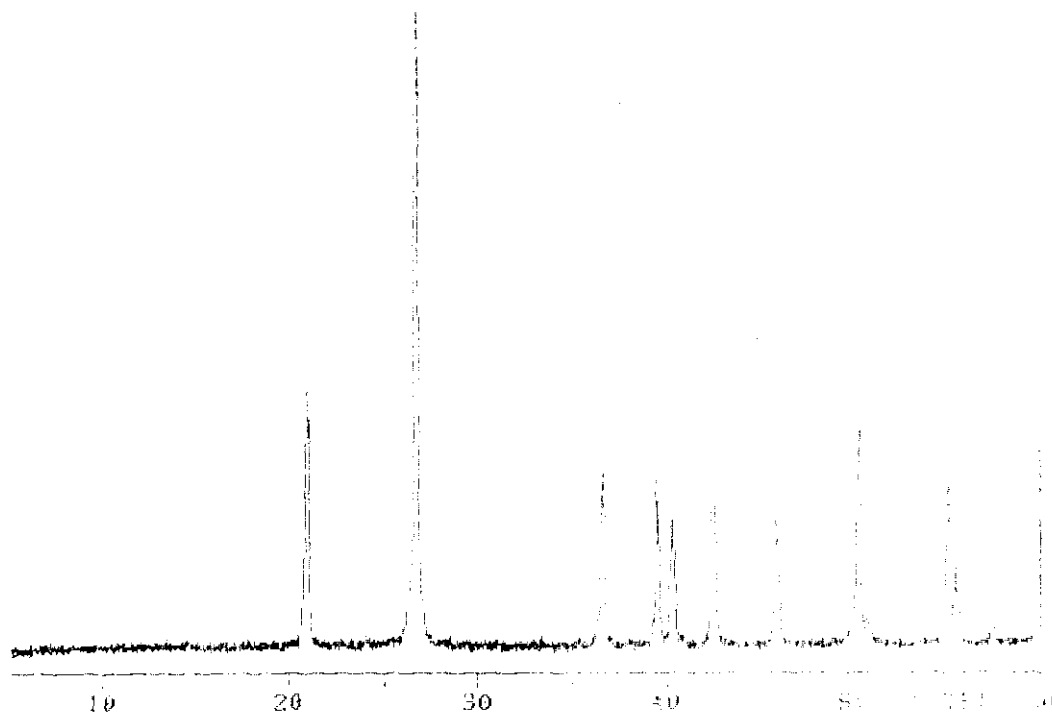


Figura 15

El espectro IR de esta arena se muestra en la Figura 16 en el que al igual que en el difractograma sólo aparecen las bandas de vibración características debidas a los enlaces Si-O del cuarzo.

Estos datos confirman el análisis químico en el que el 99% de la muestra es SiO<sub>2</sub>.

Se determinó la granulometría de la muestra, mediante un espectrómetro de difracción por rayos láser.

La distribución del tamaño de partículas y el porcentaje acumulativo de los mismos, se presentan en la Figura 17. De esta gráfica se deduce que hay únicamente una moda. Así mismo, el 10% de la muestra presenta un tamaño de partícula inferior a 178

micras; el 50% presenta un tamaño inferior a 272 micras y el 90% de la muestra de la arena analizada, presenta partículas de tamaño inferior a 394 micras.

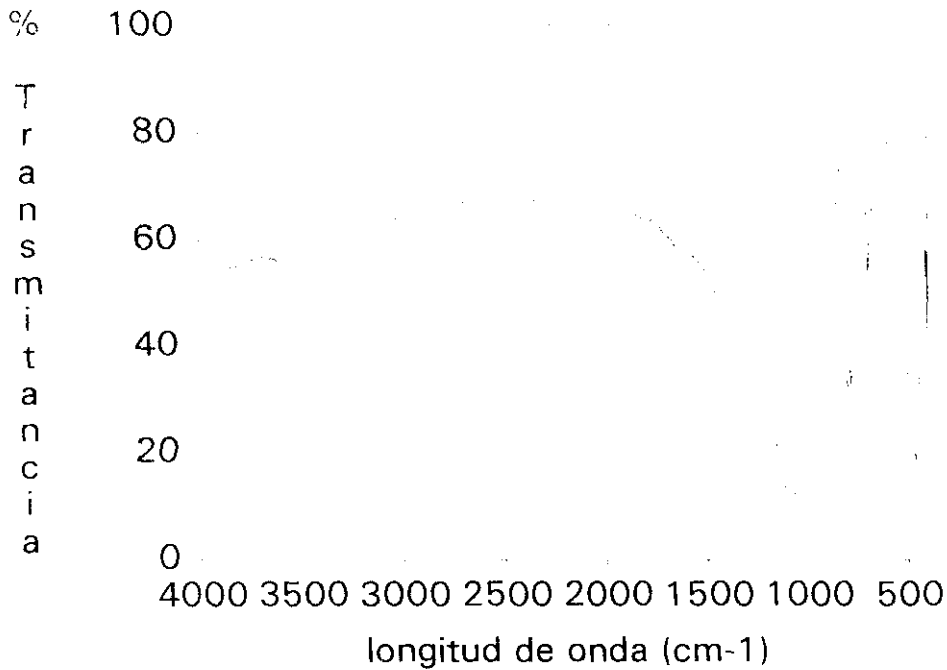


Figura 16

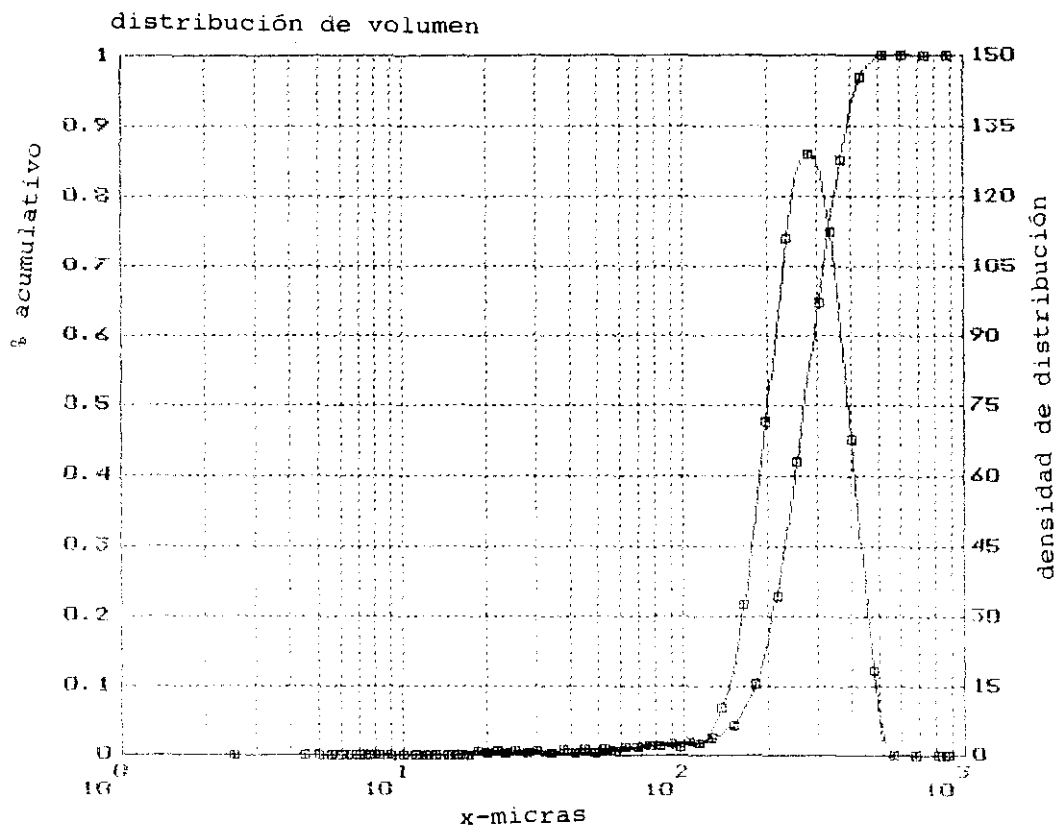


Figura 17

## V.1.3.- SEPIOLITA COMERCIAL

El análisis químico de la sepiolita comercial utilizada en este trabajo, se realizó sobre la muestra seca a 105°C, y los resultados se presentan en la Tabla X. Los óxidos presentes en mayor porcentaje son el SiO<sub>2</sub> y el MgO. Encontrándose los óxidos de Al, Fe y Ca en menor proporción.

Tabla X  
Análisis químico de la sepiolita

<u>Oxidos</u>	<u>Porcentaje</u>
SiO <sub>2</sub>	55.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96
CaO	5.13
MgO	19.43
SO <sub>3</sub>	0.00
PF*	12.02
RI**	0.10

\* Pérdida a 1000°C

\*\* Residuo insoluble

La Figura 18 corresponde al difractograma de esta muestra. En dicho espectro se observa que la fase mayoritaria es la sepiolita, comprobándose además la presencia de otros componentes minoritarios en el mineral. Las líneas de mayor intensidad de la calcita solapan con las de la sepiolita, por lo que su identificación se hace mediante la línea que aparece a  $2\theta=47.48$ , que presenta una intensidad relativa de 18.63. La línea de difracción de mayor intensidad del cuarzo que aparece a  $2\theta=26.65$ , se solapa con una de la sepiolita que aparece a un valor de 26.67, por lo que su presencia en la muestra se debe confirmar a través de la línea de difracción situada en  $50.17^\circ$ . Cabe señalar también la presencia de una reflexión a  $2\theta = 8.93^\circ$ , debida probablemente a la presencia de algún tipo de mica como

impureza.

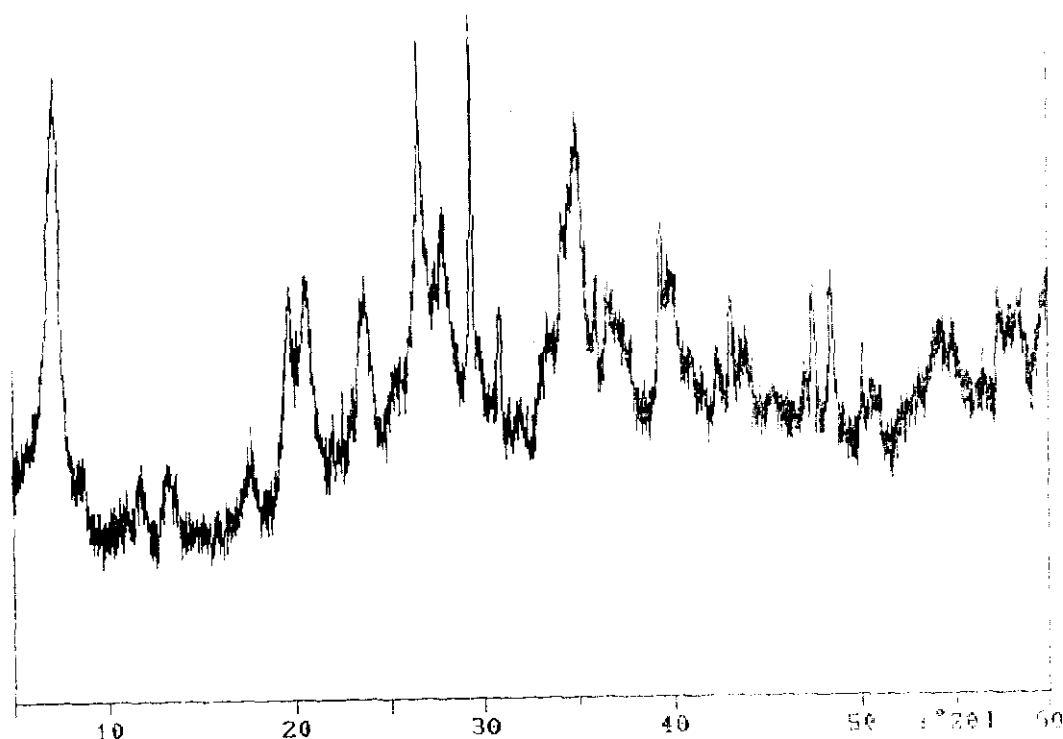


Figura 18

En la Figura 19 se presenta el espectro IR de la sepiolita, en el rango  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , obtenido mediante pastilla de KBr. Debemos señalar la mala resolución del espectro en la zona de vibración de los grupos  $\text{OH}^-$ , por lo que para el estudio de ésta zona se recurre a la realización de láminas soportadas.

El espectro presenta las absorciones características de la sepiolita, así como dos bandas agudas a  $877$  y  $712\text{ cm}^{-1}$  y una ancha a  $1450-1400\text{ cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes en la calcita. Las bandas de vibración de los grupos Si-O-Si presentes en el cuarzo, se encuentran en su mayoría solapadas con las de los mismos grupos presentes en la sepiolita, por lo que no es fácil identificar la presencia de esta fase en la muestra a través de esta técnica.

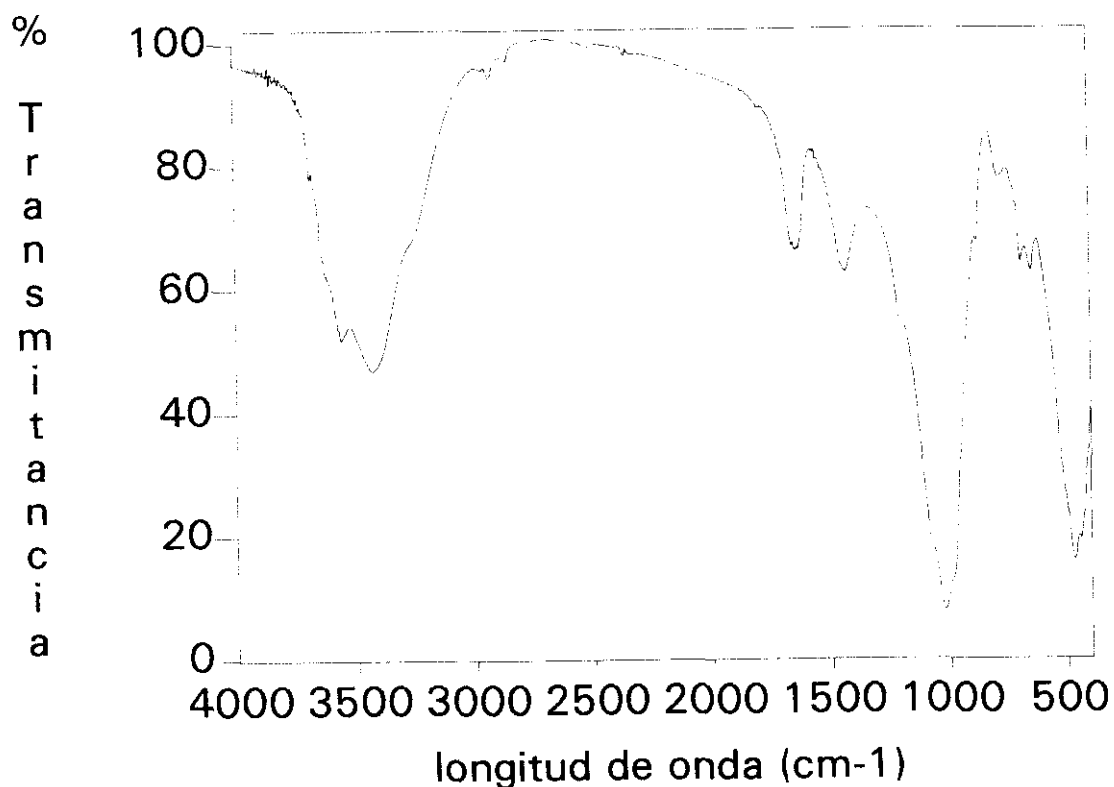


Figura 19

En la Tabla XI se recogen las frecuencias de vibración del espectro IR de la sepiolita, en pastilla de KBr, con la asignación correspondiente a cada una de ellas.

La asignación de las bandas de vibración de los diferentes grupos funcionales presentes en la sepiolita, se realizaron en base a los resultados presentados por Bañares y Del Arco (76).

Debido a la mala resolución de las bandas de vibración en la zona de altas frecuencias, se realizan los espectros IR en lámina soportada en la región 4000-3000 cm<sup>-1</sup>. Mediante este método las bandas aparecen mejor definidas y resueltas.

Tabla XI  
Frecuencias de vibración de la sepiolita (obtenidas en pastilla de KBr) y su asignación

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3690	$\mu_{\text{OH}}$ (OH-Mg)
3640	$\mu_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ III) (1)
3570	$\mu_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ I) (2)
3460 - 3420	$\mu_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ II) (3)
3250	sobretono*
1660 - 1630	$\delta_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ I, $\text{H}_2\text{O}$ II)
1620	$\delta_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ I)
1200	$\mu_{\text{a}}$ (SiOSi)
1080	$\mu$ (SiOSi)
1030	$\mu$ (SiOSi)
990	$\mu$ (SiOSi)
800	$\mu$ (Mg-OH)
695	doblete
650	$\mu_{\text{s}}$ (SiOSi)
450	$\mu$ (Si-O-Mg)
430	$\mu$ (Si-O-Si)

\* Sobretono de la banda de tensión de OH que aparece a la frecuencia de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , asignación realizada por Prost (77).

(1) Se denomina  $\text{H}_2\text{O}$  III al agua coordinada octaédricamente con los iones Mg, formando puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua zeolítica.

(2) Se denomina  $\text{H}_2\text{O}$  I, al agua zeolítica unida por puentes de hidrógeno a iones reticulares y a otras moléculas de agua.

(3) Se denomina  $\text{H}_2\text{O}$  II, al agua zeolítica unida por puentes de hidrógeno a moléculas de agua sin enlace directo a la red del mineral.

Los valores de las frecuencias de vibración en esta zona se presentan en la Tabla XII. En dicha tabla se muestra además, la asignación de las bandas, realizada en base a los datos aportados por Ahlrichs et al. (78), los cuales no especifican el tipo de moléculas de agua, que produce cada vibración, simplemente indican que las vibraciones son debidas a la deformación de dichas moléculas de agua.

Tabla XII

Frecuencias de vibración de la sepiolita obtenidas en lámina soportada

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3728	$\mu_{\text{OH}}$ (Si-OH)
3680	$\mu_{\text{OH}}$ ( $\text{Mg}_3\text{OH}$ )
3628	$\delta_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3557	$\delta_{\text{OH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )

La Figura 20 presenta conjuntamente las curvas de ATD y TG de la muestra. Las temperaturas a las que se producen las señales exotérmicas y endotérmicas aparecen recogidas en la Tabla XIII.

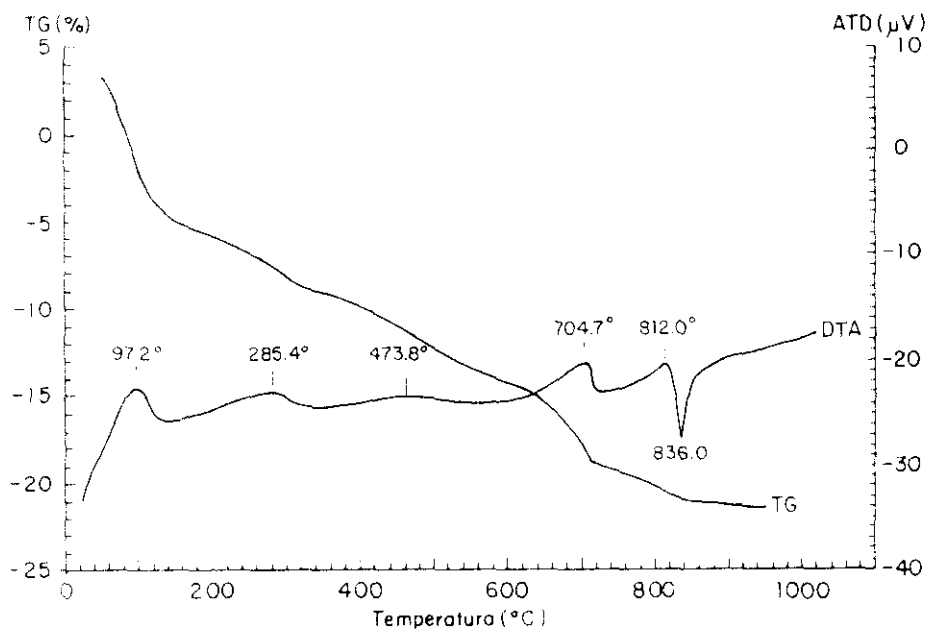


Figura 20

Tabla XIII  
Análisis Termodiferencial (ATD) de la sepiolita

<u>T (°C)</u>	<u>Tipo de señal</u>
97	endot.
285	endot.
474	endot.
705	endot.
720	exot.
812	endot.
836	exot.

Las señales endotérmicas de mayor intensidad se sitúan a las siguientes temperaturas: 97°; 285°; 705° y 812°C. Las señales exotérmicas por su parte aparecen a las temperaturas de 720° y 836°C. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 350° y 560°C se produce una modificación de la línea base, que indica una ancha señal endotérmica, cuyo máximo se sitúa hacia 474°C.

Las variaciones de peso se han determinado en los intervalos de temperatura en los que se producen pequeñas variaciones de pendiente. Debemos señalar que en el intervalo de temperaturas entre 100° y 660°C, se produce una pérdida de peso prácticamente constante, lo que dificulta la determinación exacta de las pérdidas de peso correspondientes a cada señal del ATD (Tabla XIV). La variación de peso total de la muestra de sepiolita comercial es del 20.63%. La pérdida al fuego de la Tabla X es del 12.02%, ya que la muestra ha sido previamente secada a 105°C durante 24h, lo que justifica su menor valor.

Con el objeto de conocer la naturaleza de cada una de las transformaciones físico-químicas observadas en las curvas de ATD, la muestra fue calentada y templada a las temperaturas correspondientes al inicio y final de cada una de las señales observadas. Las muestras templadas fueron analizadas a través de

DRX y espectroscopía IR.

Tabla XIV

Variaciones de peso de la sepiolita determinadas por análisis termogravimétrico (TG)

<u>Intervalo temperaturas</u>	<u>Variación peso (%)</u>
30 - 134	-6.69
134 - 334	-3.59
334 - 539	-3.49
539 - 720	-4.87
720 - 828	-1.48
828 - 1000	-0.51

En la Figura 21 se presentan los difractogramas de la muestra inicial y de las tratadas térmicamente. En la Tabla XV se recogen las fases cristalinas identificadas por DRX, que aparecen en cada una de las muestras después de someterlas a los diferentes tratamientos.

El registro correspondiente a la sepiolita tratada a 200°C presenta las líneas de difracción características de la sepiolita, así como del cuarzo, calcita y mica.

En lo que respecta a la sepiolita tratada a 350°C su espectro sufre una clara modificación, disminuyendo significativamente la intensidad relativa de las líneas características debidas a la sepiolita. Por otra parte, también cabe señalar la aparición de nuevas líneas que corresponden a la sepiolita anhidra siendo las principales las que se sitúan a valores de  $2\theta = 10.82^\circ$ ;  $20.14^\circ$ ;  $23.56^\circ$ .

En la muestra tratada a 550°C, se observa la desaparición de las líneas de difracción características de la sepiolita. Se siguen manteniendo las correspondientes a la sepiolita anhidra, y a los componentes minoritarios del mineral, calcita, cuarzo y mica. Debemos señalar el hecho de que las líneas del cuarzo son

más agudas y de mayor intensidad que las que aparecen en los registros a menores temperaturas. Ello es debido a la desaparición de las líneas debidas a sepiolita con las que se solapaban.

Tabla XV

Principales componentes detectados a través de DRX en las muestras de sepiolita sometidas a tratamiento térmico

Temp.	Sepiol	CaCO <sub>3</sub>	Cuarzo	Mica	CaO	SH <sup>*</sup>	Enstan	Diops.	Otros
200°C	+++	++	o	o					
350°C	++	++	o	o		++			
550°C		++	++	o		++			
680°C			++		++	++			
750°C			++		++	+			C.A.**
800°C			++			+	o		CS***
850°C			+				+		CS***
1000°C			o				+	+++	

\* SH = sepiolita anhidra

+++ muy abundante

\*\* C.A. = compuesto amorfo

++ abundante

\*\*\* CS=silicato monocálcico (CaOSiO<sub>2</sub>)

+ poco abundante  
o trazas

En el difractograma de la sepiolita comercial tratada a 680°C, se observan las líneas debidas al cuarzo y otras menos agudas e intensas que aparecen a valores de  $2\theta = 32.07^\circ$ ;  $37.27^\circ$  y  $53.71^\circ$  debidas al CaO. Por otra parte, se mantienen las líneas de difracción características de la sepiolita anhidra. Estas líneas de difracción son anchas y de pequeña intensidad, lo que está indicando que la sepiolita anhidra es una fase microcristalina o de bajo índice de cristalinidad. Desaparece la línea situada en  $2\theta = 8.93$  asignada a una fase tipo mica.

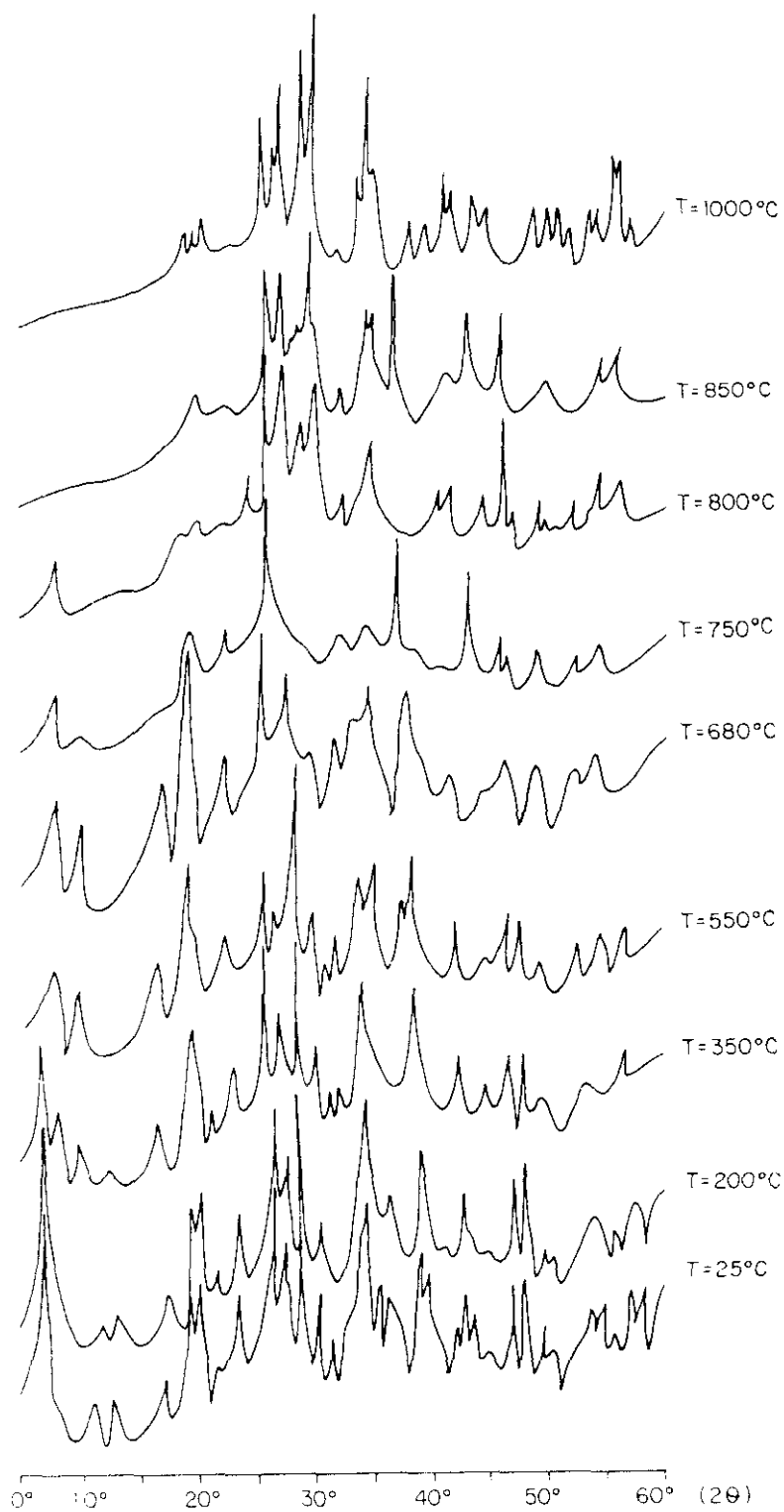


Figura 21

Las líneas características de la sepiolita anhidra se siguen manteniendo en la muestra tratada a 750°C, aunque disminuyen de intensidad. Por otra parte, cabe destacar también la permanencia de las líneas de difracción asignadas al CaO y al cuarzo. La línea base del espectro presenta una subida que podría estar indicando la presencia de algún tipo de compuesto de naturaleza amorfa.

Cuando se analiza el difractograma de la muestra tratada a 800°C, se observa la ausencia de las líneas de difracción debidas a la sepiolita anhidra y al CaO, mientras que se mantienen las correspondientes al cuarzo. Aparecen las líneas de difracción características de la enstantita ( $Mg_2(Si_2O_6)$ ) de muy baja intensidad.

Por otra parte, se observa el desarrollo de nuevas líneas de difracción situadas en valores de  $2\theta = 25.24^\circ$ ;  $27.88^\circ$ ;  $46.89^\circ$ ; que corresponde a un silicato monocálcico  $CaOSiO_2$ .

En el difractograma de la muestra tratada a 850°C, se observa la desaparición de las líneas de difracción características de la sepiolita anhidra, mientras que las correspondientes a la enstantita aumentan de intensidad. Por otra parte, las líneas debidas al cuarzo, y al silicato monocálcico, siguen apareciendo en el difractograma aunque de menor intensidad que en la muestra tratada a la anterior temperatura.

En el difractograma de la muestra tratada a 1000°C se observa que se mantienen las líneas de difracción correspondientes al cuarzo y a la enstantita. Además, se observa la presencia de las líneas de difracción del diopsido ( $CaMg(SiO_3)_2$ ).

En la Figura 22 se presentan los espectros IR en pastilla de KBr en la región  $2000-200\text{ cm}^{-1}$  de las muestras sometidas a tratamiento térmico. Como ya se ha indicado, en el espectro IR de la muestra inicial, aparecen las bandas de absorción

características de la sepiolita, así como una banda ancha que presenta el mínimo a la frecuencia de  $1435\text{ cm}^{-1}$  y otras dos agudas a  $877\text{ cm}^{-1}$  y  $712\text{ cm}^{-1}$  debidas al  $\text{CaCO}_3$  (calcita). Los espectros en lámina soportada en el rango  $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  se presentan en la Figura 23.

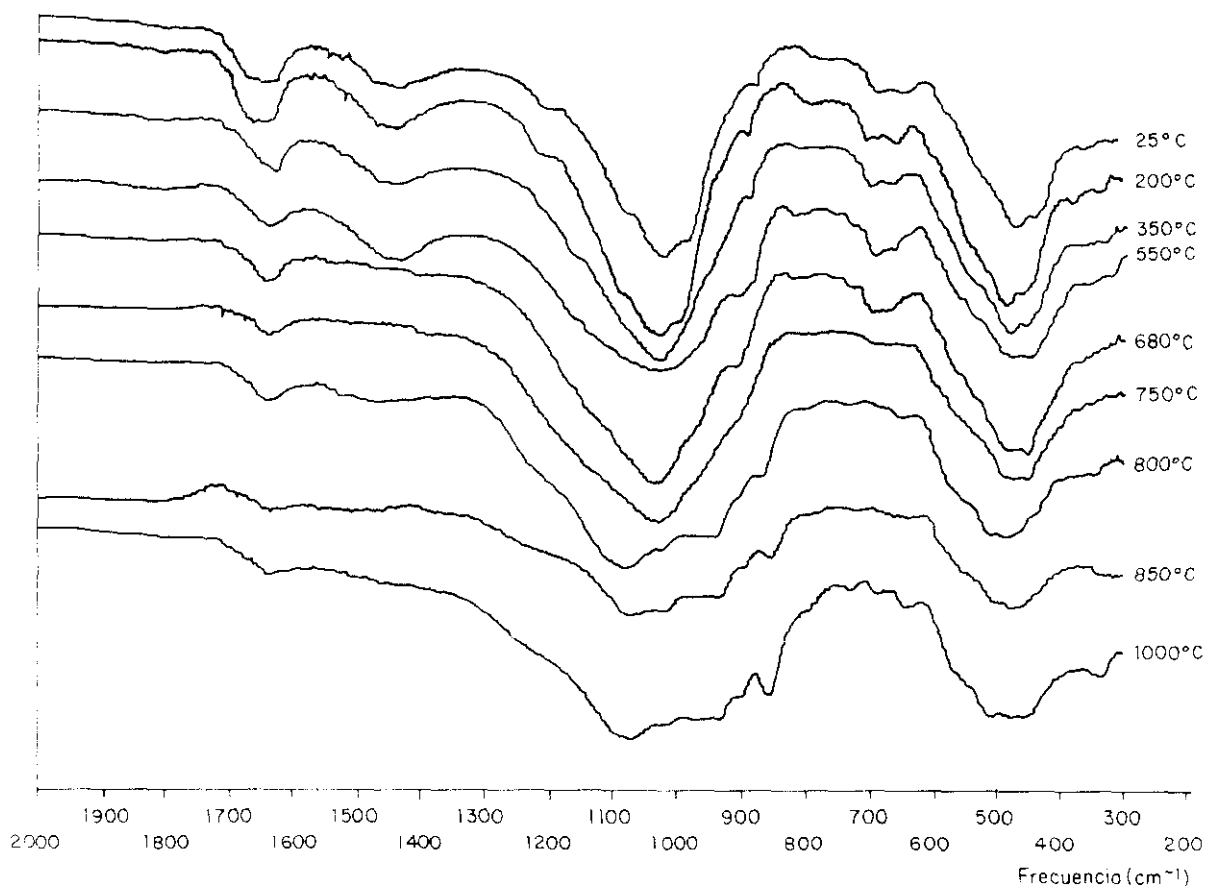


Figura 22

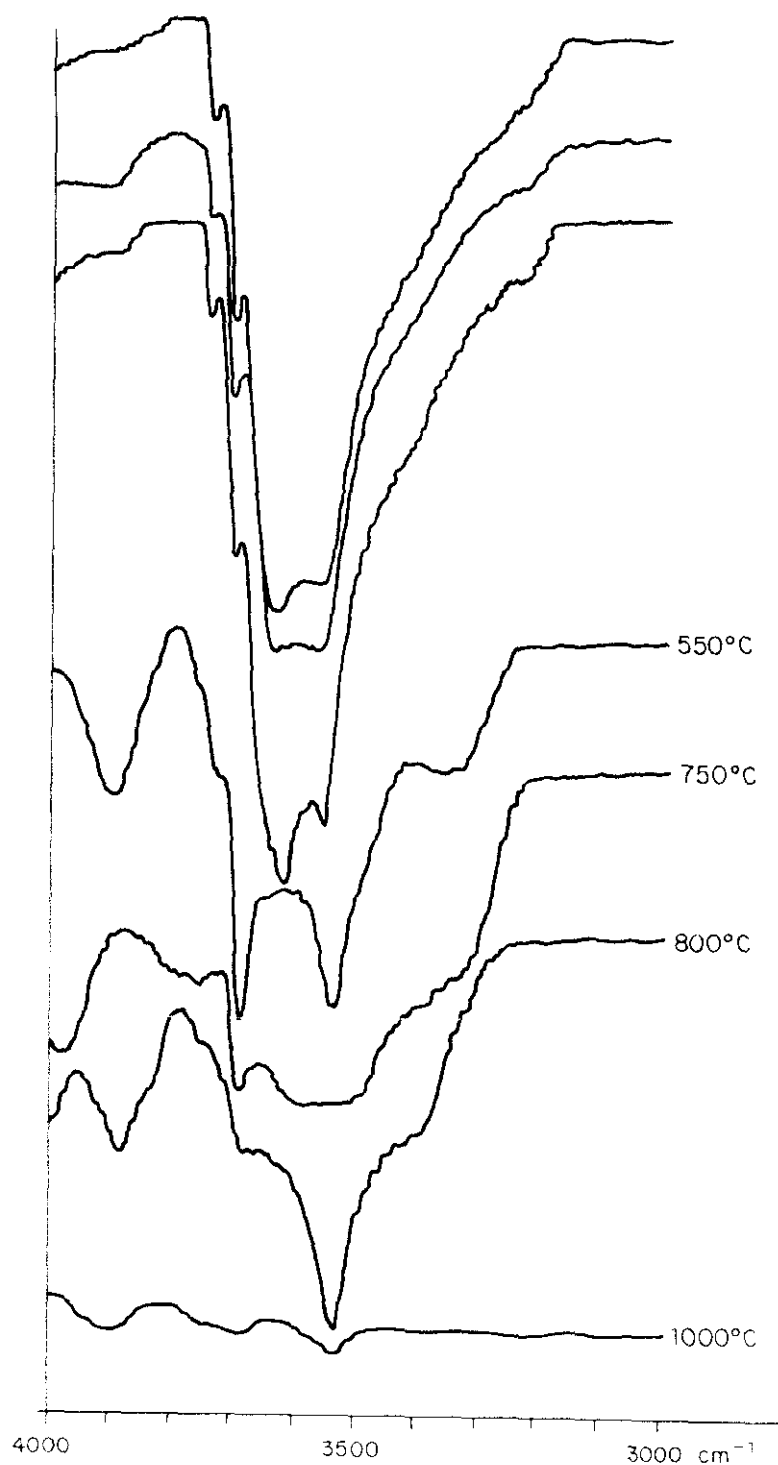


Figura 23

Comparando los espectros en la regiones 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , y 2000-200  $\text{cm}^{-1}$ , de la muestra inicial con el de la muestra tratada a 200°C, no se observan modificaciones en los mismos.

En lo que respecta al espectro IR de la sepiolita comercial tratada a 350°C, en la región 2000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se observan modificaciones en la banda ancha de la región de 1630  $\text{cm}^{-1}$ , Disminuye la intensidad de la banda de 1200  $\text{cm}^{-1}$ ; 1080  $\text{cm}^{-1}$  y 990  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, se empieza a desarrollar una pequeña banda hacia la frecuencia de 930  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro IR que de la muestra en la región de frecuencias comprendido entre 4000 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , presenta la aparición de una banda aguda nueva a 3605  $\text{cm}^{-1}$ . La banda que aparecía a 3557  $\text{cm}^{-1}$  desaparece, y se desarrolla una nueva 3539  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en 3628  $\text{cm}^{-1}$ , disminuye de intensidad y aparece como un hombro.

El espectro IR en la región 2000-200  $\text{cm}^{-1}$  de la sepiolita tratada a 550°C, presenta pequeñas modificaciones en las bandas de absorción características de la calcita. Aparece una banda en 920  $\text{cm}^{-1}$ , así como se produce un cambio en las bandas de absorción de la región 500-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se desplazan las bandas a mayores frecuencias, y se agudiza la banda que aparece a la frecuencia de 450  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro IR de la muestra en la región 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  en lámina soportada, se observa que la banda a 3720  $\text{cm}^{-1}$  es menos aguda y más ancha. Se siguen manteniendo las bandas a 3680 y 3539  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que ha desaparecido la de 3605  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro IR de la sepiolita tratada a 680°C en la región 2000-200  $\text{cm}^{-1}$  se observa la desaparición de las bandas de absorción debidas a la calcita. Se mantiene la banda que aparecía a 920  $\text{cm}^{-1}$ , disminuyendo la intensidad relativa de la banda de vibración que aparecía a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Con respecto a las bandas que aparecen en la región 4000-

3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 23), debemos señalar que se producen modificaciones en la anchura de las bandas que aparecen a las frecuencias de 3728 y 3680  $\text{cm}^{-1}$ , así como la desaparición de las bandas que aparecían a 3628; 3605  $\text{cm}^{-1}$ , aunque se mantiene la que aparecía a 3539  $\text{cm}^{-1}$ , aunque de mucha menor intensidad y con una forma notablemente diferente de la observada en el espectro de la muestra templada a 350°C. Esta última banda probablemente sea debida a la propia película sobre la que se soporta la lámina de muestra.

En el espectro IR en la región 2000-200  $\text{cm}^{-1}$ , de la sepiolita tratada a 750°C se observan modificaciones con respecto al de la misma muestra tratada a 680°C, ya que por una parte, disminuye la intensidad de la banda a 900  $\text{cm}^{-1}$ , así como las de la región de 700-600  $\text{cm}^{-1}$  y 500-400  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro IR en la región 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , de esta muestra, mantiene la banda a 3680  $\text{cm}^{-1}$ , aunque ha desaparecido la de 3728  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro IR en la región de frecuencias comprendida entre 2000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ , de la muestra tratada a 800°C, se observa la presencia de una banda ancha hacia 1080  $\text{cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones Si-O-Si. El espectro presenta bandas anchas y mal definidas, lo que dificulta la identificación de las fases presentes. Cabe destacar también, la aparición de unas bandas nuevas hacia 1040; 1020; 940; 865  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden ser asignadas a la fase enstantita.

El silicato monocálcico ( $\text{CaOSiO}_2$ ) identificado pertenece al grupo de los ciclosilicatos, que en espectroscopía IR absorbe en las regiones 1000-900  $\text{cm}^{-1}$  y 800-700  $\text{cm}^{-1}$ . En estas mismas regiones absorben también las otras fases silicatos presentes en la muestra, por lo que la espectroscopía IR no es la técnica adecuada para determinar la presencia de dicha fase en este tipo de muestras.

El espectro IR en la región  $2000-200\text{ cm}^{-1}$  de la sepiolita tratada a  $850^{\circ}\text{C}$ , prácticamente no se modifica con respecto al de la muestra tratada a  $800^{\circ}\text{C}$ . Únicamente señalar que las intensidades de las líneas de difracción son menores.

Finalmente en el espectro IR de la sepiolita tratada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , aparecen de nuevo bandas anchas y mal definidas, que impiden su adecuada asignación. Debemos señalar además que las fases a identificar son todas silicatos que presentan absorciones en las mismas regiones de vibración. A estas temperaturas, el espectro IR en la región  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  presenta una banda ancha a  $3692\text{ cm}^{-1}$ .

Con el fin de determinar la longitud de las fibras de la sepiolita comercial utilizada, se realizó un estudio a través de microscopía electrónica de transmisión.

Para ello se preparó una suspensión de sepiolita, por agitación de la muestra en baño de ultrasonidos (79), con ello se consigue una mejor dispersión de las fibras de sepiolita, que facilitará su posterior análisis. En la Fotografía 2 se muestra una imagen de las fibras de la cual se puede determinar su longitud. Para ello se determina la longitud media de la fibra como valor promedio de 10 medidas, estableciéndose que la longitud media de la sepiolita comercial estudiada es de 0.88 micras.



Fotografía 2

Sobre la muestra también se determinó el tamaño de "cristalito" por DRX de la línea que difracta a  $2\theta = 7.4^\circ$ , correspondiente al plano de índices de Miller (110), cuyo valor es de 124Å.

Sobre la sepiolita comercial utilizada en los diferentes ensayos, se determinó el "índice de puzolanicidad" de la sepiolita a 7, 28 y 180 días (65). Los valores de CaO (mM/l) y  $\text{OH}^-$  (mM/l) se presentan en la Tabla XVI. Prácticamente no se modifican los valores a las diferentes edades estudiadas, por lo que su representación en la curva de puzolanicidad (Figura 24) es un único punto, que además se encuentra muy por debajo de la curva de solubilidad del CaO en medio básico, lo que está indicando que la sepiolita no presenta carácter puzolánico.

Tabla XVI  
Índice de puzolanicidad de la sepiolita

Tiempo (días)	CaO (mM/l)	$\text{OH}^-$ (mM/l)
7	1.10	1.85
28	0.90	1.17
180	1.30	1.50

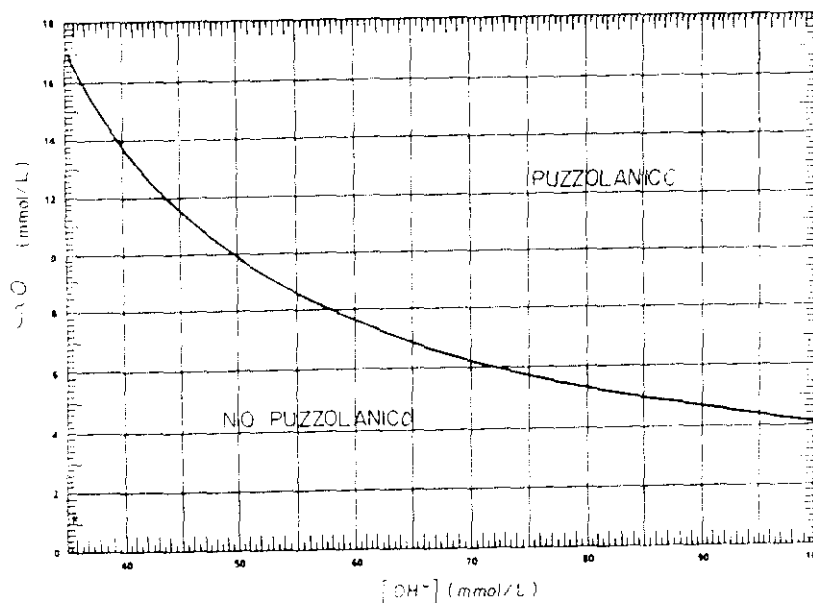


Figura 24

**V.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO**

Los resultados se van a presentar separadamente para cada uno de los medios estudiados.

**V.2.1.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN H<sub>2</sub>O**

Cuando la sepiolita se mezcló en agua desionizada, el pH de la disolución tomó un valor de 8.

En la Figura 25 se presenta la evolución con el tiempo de los porcentajes de Ca, Mg y Si en los residuos sólidos. En los tres casos los contenidos de esos elementos en las muestras permanecen prácticamente constantes a lo largo de todo el ensayo. Señalar que a la edad de un día se produce una pequeña bajada algo más acusada para el Ca que para el Mg y Si, variaciones en ningún caso superiores al 0.2%.

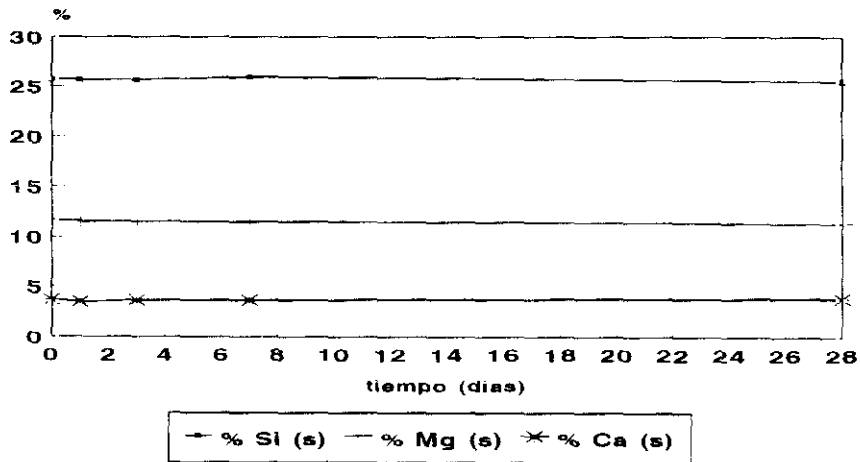
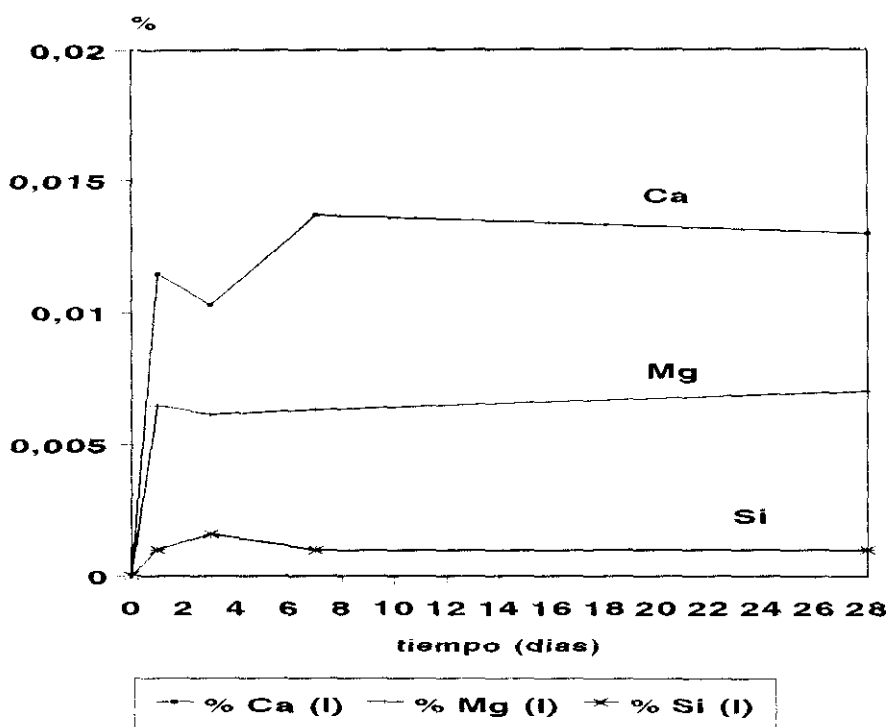
**% Ca, Mg y Si en sólidos en medio H<sub>2</sub>O**

Figura 25

En la Figura 26 se presenta la evolución con el tiempo de los tres elementos anteriormente indicados, pero en este caso en los líquidos de filtrado. Indicar primeramente que en ningún caso se supera el 0.015% en peso, por lo que las cantidades lixiviadas son muy bajas. Señalar que mientras el Si permanece prácticamente constante, el Ca y el Mg experimentan un aumento al cabo de 1 día de tratamiento, manteniéndose posteriormente constantes.

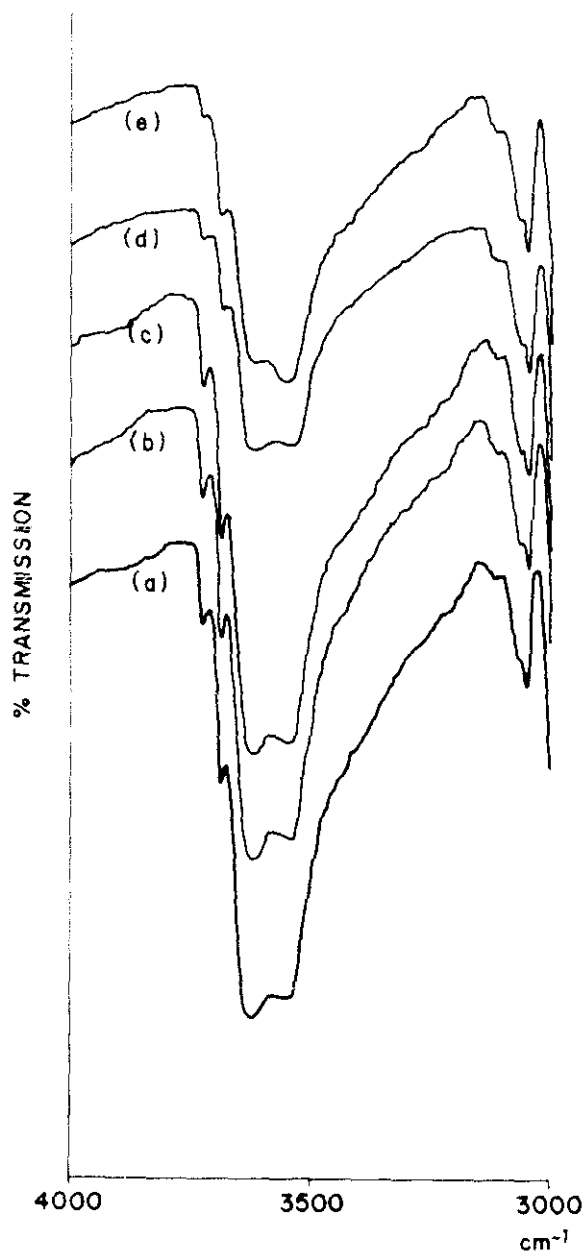
### % Ca, Mg y Si en líquidos en medio H<sub>2</sub>O



## Figura 26

En la Figura 27 aparecen los espectros de absorción IR de los residuos sólidos a los diferentes tiempos de tratamiento en el rango  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ . Estos espectros se realizaron en lámina soportada. Cabe señalar que no se producen modificaciones en las frecuencias de vibración de la sepiolita durante el tiempo de duración del ensayo. Con respecto a las intensidades de las bandas, a partir de 7 días, éstas disminuyen ligeramente,

produciéndose pequeños ensanchamientos en las bandas a 3728 y 3680  $\text{cm}^{-1}$ . Al aumentar el tiempo de tratamiento, disminuye la intensidad de las bandas.



- a) sepiolita inicial
- b) 1 día agua
- c) 3 días agua
- d) 7 días agua
- e) 28 días agua

**Figura 27**

Con respecto a la superficie específica de la sepiolita sometida a tratamientos básicos y neutro, éste se representa en la Figura 28. En agua, se produce un descenso en el valor de la superficie específica, pasando de tener un valor inicial de 198 m<sup>2</sup>/g a 146 m<sup>2</sup>/g a los 3 días de tratamiento. A los 7 días de tratamiento aumenta hasta alcanzar un valor de 178 m<sup>2</sup>/g, disminuyendo de nuevo a los 28 días, alcanzando un valor próximo al obtenido a los 3 días de tratamiento (156 m<sup>2</sup>/g).

### Superficie específica

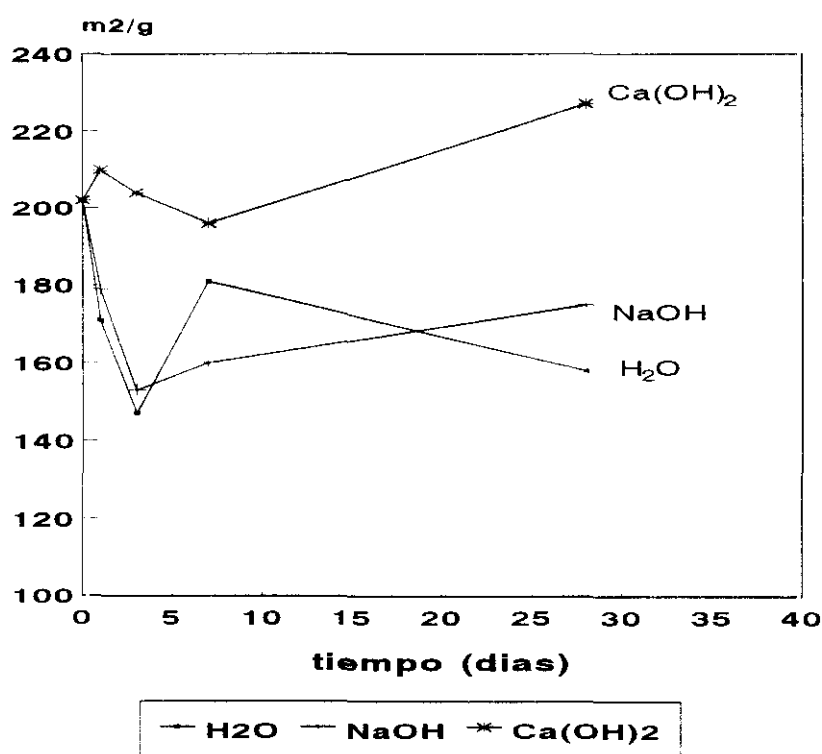


Figura 28

En la Figura 29 se representa la evolución con el tiempo de tratamiento del tamaño de "cristalito" determinado por DRX, para la línea que difracta a  $2\theta = 7.4^\circ$ , que corresponde al plano (110). Cabe señalar que en este medio, dicho tamaño aumenta hasta los 7 días de tratamiento, manteniéndose luego prácticamente constante, siendo el aumento próximo al 30%.

## Tamaño de "cristalito" de sepiolita

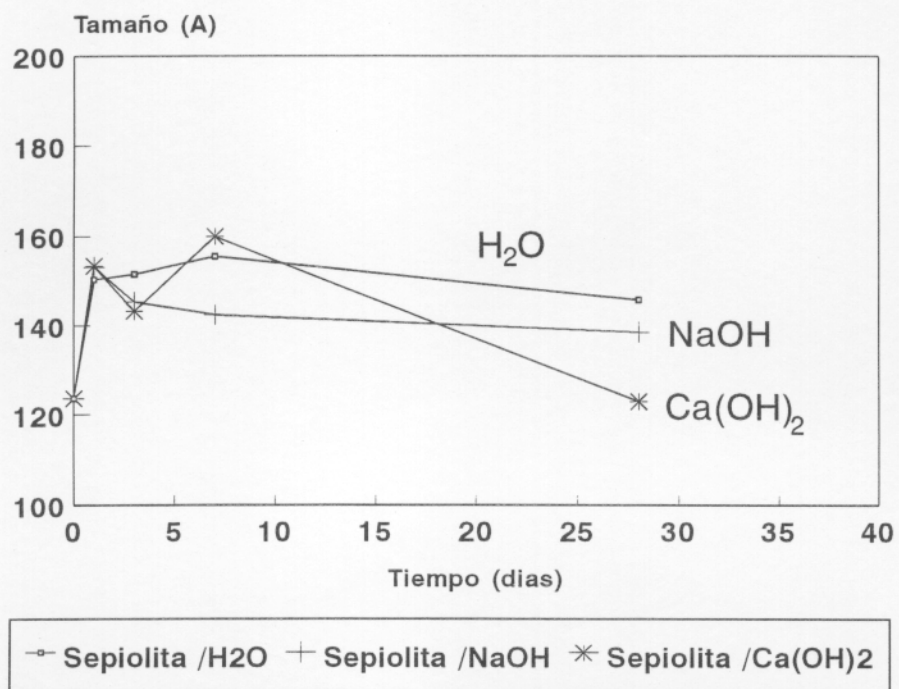


Figura 29

En la Fotografía 3 se presenta la imagen de microscopía electrónica de transmisión de la sepiolita tratada en agua durante 28 días, de dicha imagen, se determina que la longitud media de la fibra es de 0.58 micras.



Fotografía 3

Sobre la muestra tratada 28 días se realizó un ATD/TG, presentado en la Figura 30. En lo que respecta al ATD, se observa que en el rango de temperaturas comprendido entre 200° y 600°C la curva presenta un cambio de pendiente, pero no se observan las dos señales endotérmicas debidas a las pérdidas de las dos moléculas de agua de coordinación.

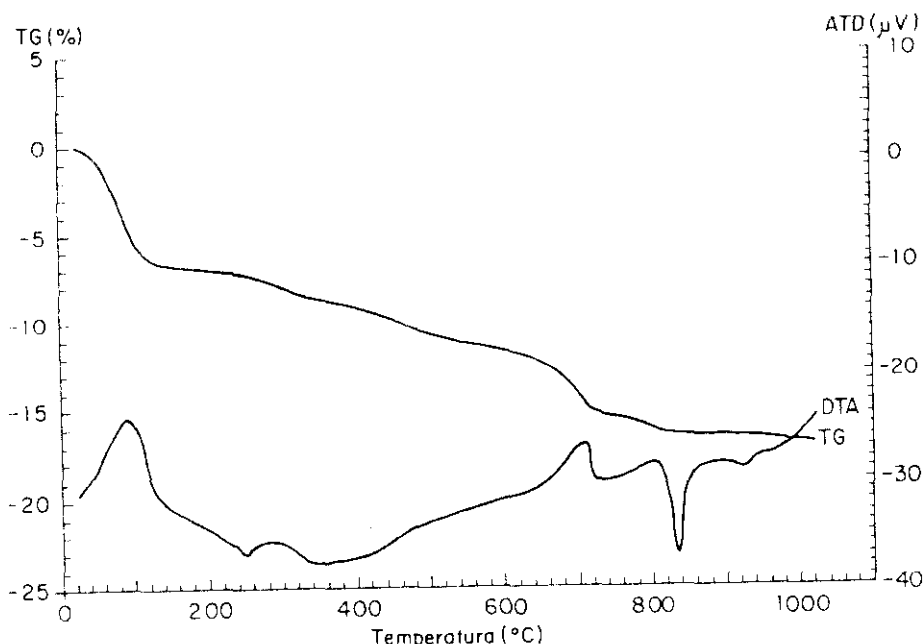


Figura 30

En lo que respecta al TG, las pérdidas de peso son similares a las producidas en la sepiolita inicial, siendo algo menor la pérdida de agua debida a las dos primeras moléculas de agua de coordinación.

#### V.2.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La disolución inicial de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tenía un pH de 12.6 que disminuyó hasta 11 cuando se mezcló con la sepiolita.

En la Figura 31 se representan los contenidos de Mg y Si (determinadas por FRX) a las diferentes edades estudiadas en los

residuos sólidos. En este caso, sólo se estudian Mg y Si, el Ca no es necesario estudiarlo, ya que el medio agresivo es una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### % Mg y Si en sólidos en medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

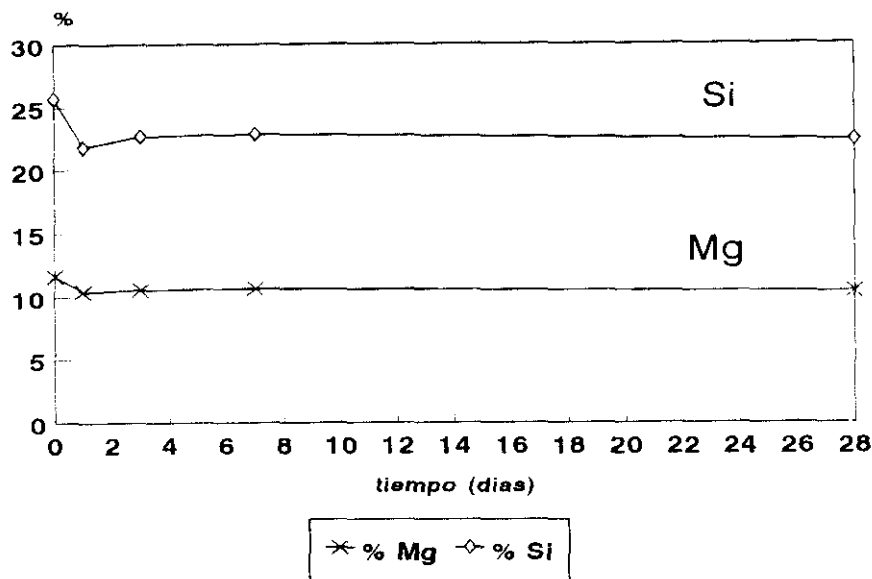
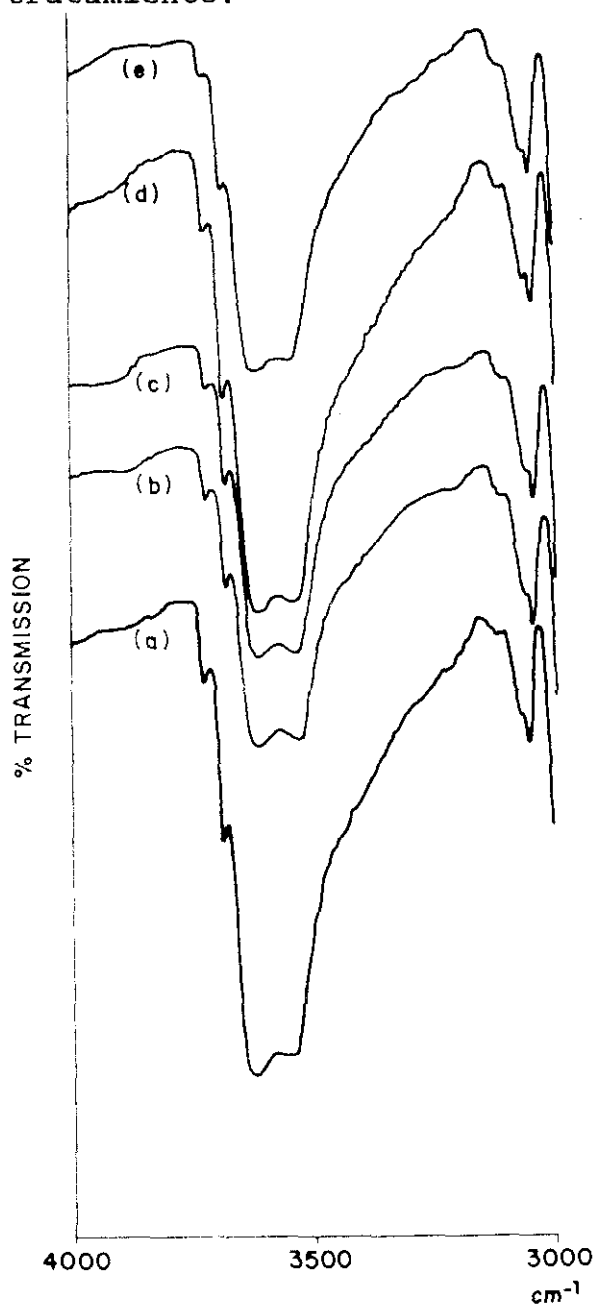


Figura 31

En la Figura 31, se ve que los contenidos de Mg y Si disminuyen, alcanzando el valor más bajo al cabo de 1 día de tratamiento, después del cual, se mantiene prácticamente constante. Las variaciones en Si y Mg con respecto a la muestra inicial son al cabo de los 28 días de ensayo de 3.9% y 1.2% en peso respectivamente.

En la Figura 32 se presenta el espectro IR en lámina soportada en la región  $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras mantenidas durante 1, 3, 7 y 28 días en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , así como para la sepiolita inicial sin someter a ningún tipo de tratamiento. Análogamente a lo que se produce en la sepiolita mantenida en  $\text{H}_2\text{O}$ , las frecuencias de absorción en las bandas características no se modifican; sin embargo, las intensidades de las bandas de

absorción debidas al agua de cristalización ( $3628$  y  $3557$   $\text{cm}^{-1}$ ) sufren pequeñas modificaciones. Por otra parte, cabe señalar además que la banda de  $3728$   $\text{cm}^{-1}$  que presenta la muestra tratada a 28 días, sufre un ligero ensanchamiento, a partir de los 3 días de tratamiento.



- a) sepiolita inicial
- b) 1d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- c) 3d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- d) 7d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- e) 28d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figura 32

Con respecto a la superficie específica (Figura 28), ésta presenta una serie de fluctuaciones, con máximos y mínimos alternativos, alcanzando un valor máximo ( $227 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a los 28 días de tratamiento.

En la Figura 29 en la que se representa el tamaño de "cristalito" determinado por DRX para el plano (110), se puede observar que al igual de lo que ocurría con la superficie específica se producen fluctuaciones, alcanzando al cabo de los 28 días el valor de  $123\text{\AA}$ , próximo al inicial ( $124\text{\AA}$ ).

En la Fotografía 4 se muestra la imagen en microscopía electrónica de transmisión de la sepiolita sometida al medio agresivo durante 28 días. De esta Fotografía se puede determinar la longitud media de la fibra es de  $0.38 \text{ micras}$ .



Fotografía 4

Sobre la muestra mantenida 28 días en la disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se realizó un ATD/TG, que se muestra en la Figura 33. Puede verse que al igual que en medio  $\text{H}_2\text{O}$ , no se observan las señales endotérmicas debidas a la pérdida de las moléculas de agua de coordinación, aunque en el TG sí se observan pérdidas de peso en los intervalos de temperatura correspondientes a las pérdidas de dichas moléculas. La pérdida de peso correspondiente a las dos primeras moléculas de agua de coordinación es inferior a la producida en la sepiolita inicial.

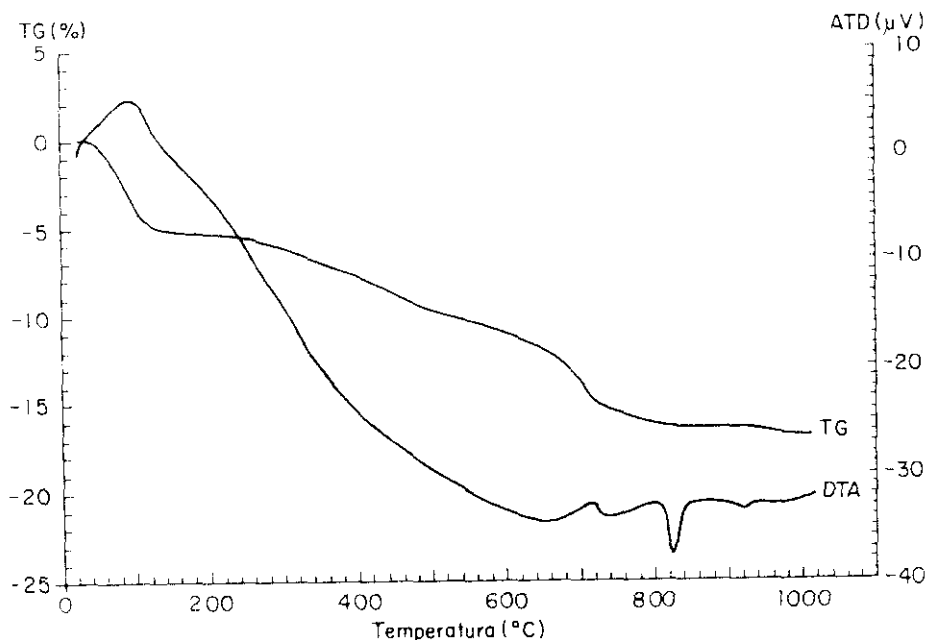


Figura 33

### V.2.3.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO NaOH

El pH inicial de la disolución de NaOH era de 12.4 y después de añadir la sepiolita, éste disminuyó hasta el valor de 8.6.

La Figura 34 presenta los resultados obtenidos en el análisis de los residuos sólidos. Esta figura presenta las concentraciones de Ca, Mg y Si con respecto al tiempo de tratamiento. Cabe señalar que mientras el Ca no varía, los porcentajes de Mg y Si disminuyen, alcanzándose el valor mínimo a los 7 días en ambos casos, siendo los porcentajes en peso 1 y 1.6% respectivamente para Mg y Si.

El espectro IR en este medio se presenta en la Figura 35. Indicar que también se producen modificaciones en las intensidades de las bandas debidas a los OH<sup>-</sup> del agua de

cristalización, que aparecen a las frecuencias de vibración, 3628 y 3557  $\text{cm}^{-1}$ . En este caso, se produce un ensanchamiento en la banda de 3728  $\text{cm}^{-1}$  desde las primeras edades de tratamiento. En general al aumentar el tiempo de tratamiento, disminuye la intensidad de las bandas, aunque no se producen modificaciones significativas en cuanto a las frecuencias de vibración.

### % Ca, Mg y Si en sólidos en medio NaOH

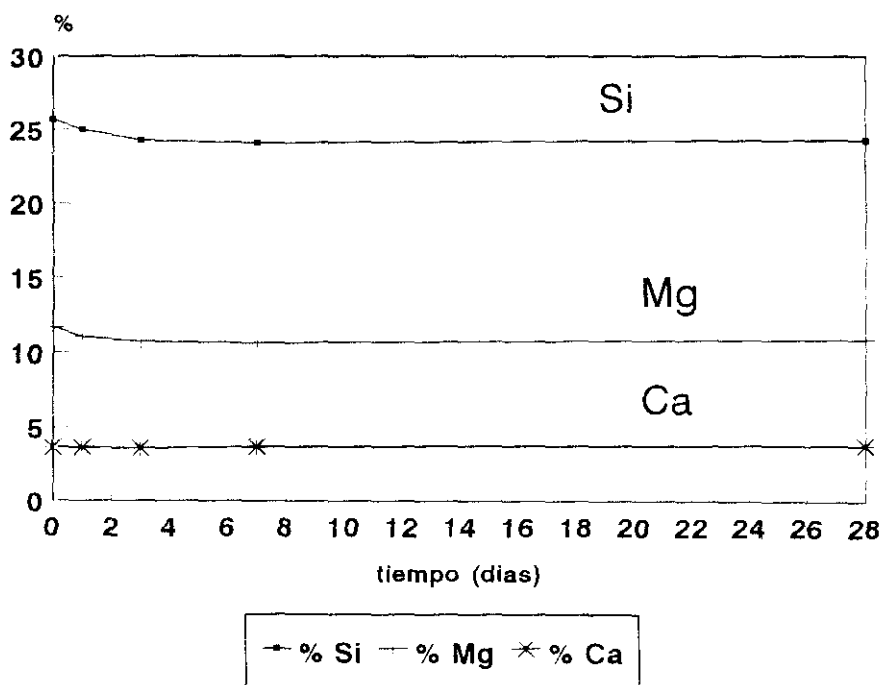


Figura 34

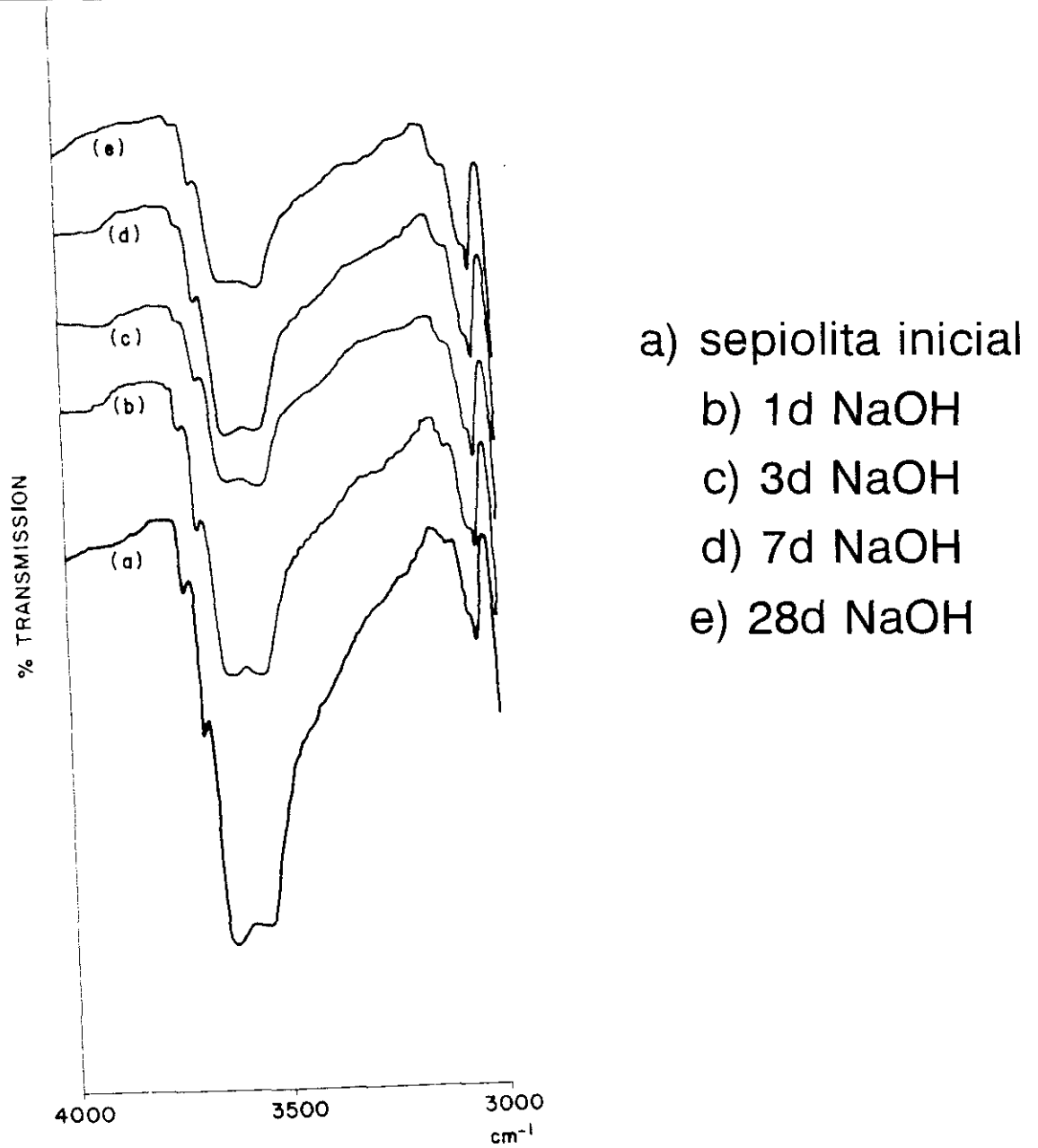


Figura 35

En cuanto al tamaño de "cristalito" determinado por DRX, para el plano (110) (Figura 29), aumenta al cabo de 1 día de tratamiento alcanzando el valor de 153Å, disminuyendo débilmente a los 3 días (145Å) manteniéndose posteriormente constante (138Å) hasta los 28 días de tratamiento.

La superficie específica (Figura 28) de la muestra tratada en medio NaOH es similar a la obtenida en medio H<sub>2</sub>O. Después de 1 y 3 días de tratamiento, disminuye hasta alcanzar un valor de 152 m<sup>2</sup>/g, aumentando ligeramente a superiores tiempos de tratamiento (158 m<sup>2</sup>/g y 173 m<sup>2</sup>/g a los 7 y 28 días de tratamiento respectivamente).

Al igual que en los otros medios, se determinó a través de TEM la longitud media de la fibra de sepiolita sometida al medio agresivo durante 28 días. Este valor era de 0.30 micras (Fotografía 5) .



Fotografía 5

Sobre la muestra sometida a tratamiento 28 días, se realizó un ATD/TG, presentado en la Figura 36. Se observa algo similar a lo presentado en los otros medios, de manera que mientras en el ATD no se observan las señales debidas a las pérdidas de las moléculas de agua de coordinación, en el TG sí se producen pérdidas de peso en esos intervalos de temperatura. La pérdida de peso debida a las dos primeras moléculas de agua es menor a la que se produce en la sepiolita inicial.

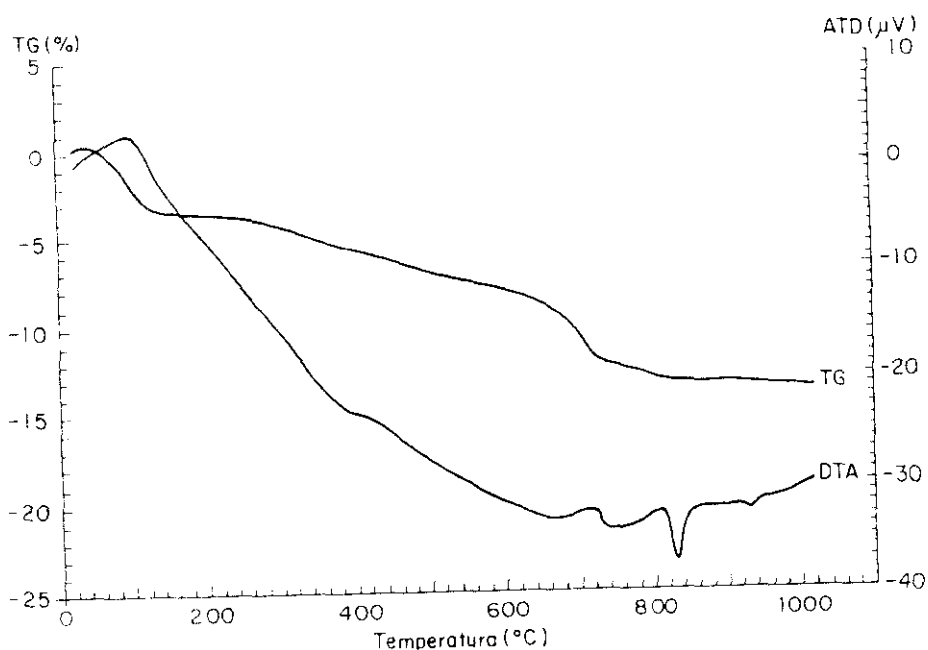


Figura 36

### V.3.- BIOCIDAS

#### V.3.1.- SULFATO CUPRICO PENTAHIDRATADO ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

##### V.3.1.1.- CARACTERIZACION MINERALOGICA

Se utilizó un sulfato cúprico comercial que presentaba 5 moléculas de agua de cristalización ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), siendo ésta la fase estable del sulfato cúprico a temperatura ambiente. La caracterización mineralógica del compuesto se realizó a través de DRX y espectroscopía IR.

En la Figura 37 se presenta el espectro de DRX de dicho sulfato comercial. Se identifican las líneas de difracción características del  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , no detectándose la presencia de otros componentes minoritarios.

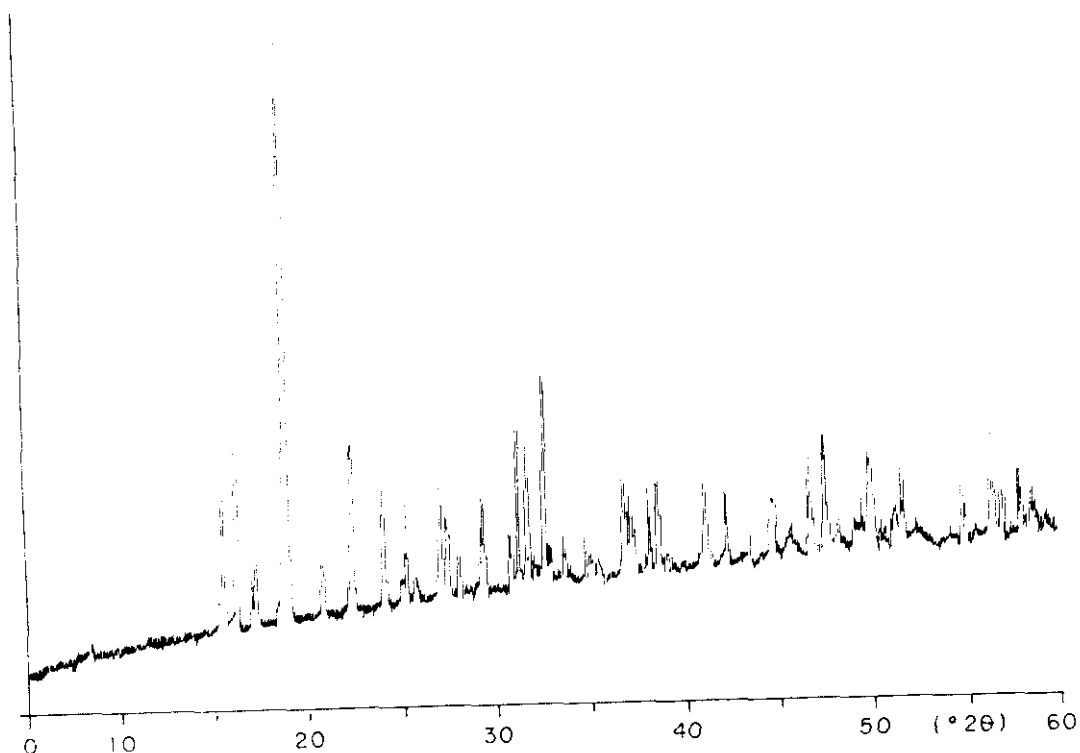


Figura 37

El espectro IR en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  en pastillas de KBr del sulfato cúprico utilizado, aparece recogido en la Figura 38. En él pueden verse las frecuencias de vibración características del compuesto, entre las que cabe destacar, las bandas características de vibración de los enlaces S-O de los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$ , en las regiones de  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  y  $700-600\text{ cm}^{-1}$ . En la zona de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ , aparece una banda ancha debida a las vibraciones de los grupos  $\text{OH}^-$  de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que presenta la molécula.

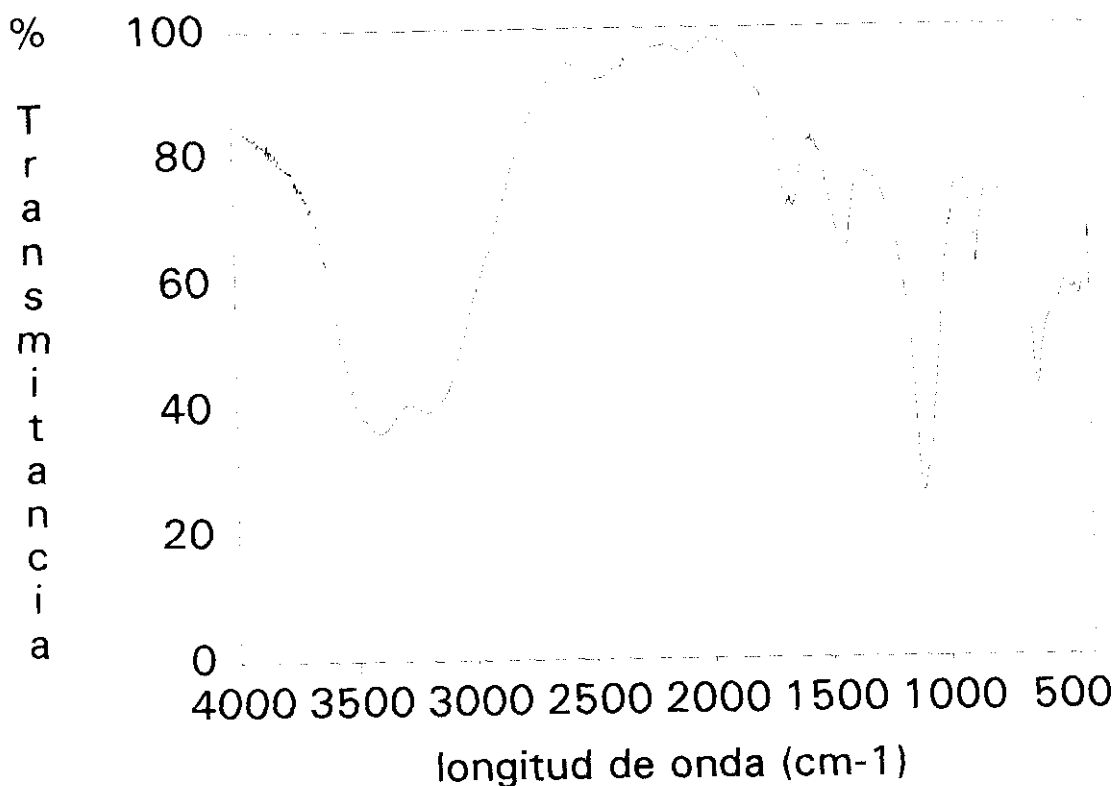


Figura 38

#### V.3.1.2.- ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO

Se realizó un estudio de estabilidad del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que es el medio en el que se encontrará el sulfato cuando se añada al mortero. Este estudio se siguió por DRX y espectroscopía IR.

En la Figura 39 se presenta el espectro de DRX del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en medio básico. Se identifican las líneas de difracción características de un sulfato básico de cobre denominado Brochantita, y que responde a la fórmula  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . En el Anexo se presenta la ficha de DRX del JCPDS de este compuesto. No se detectan las líneas de difracción características del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

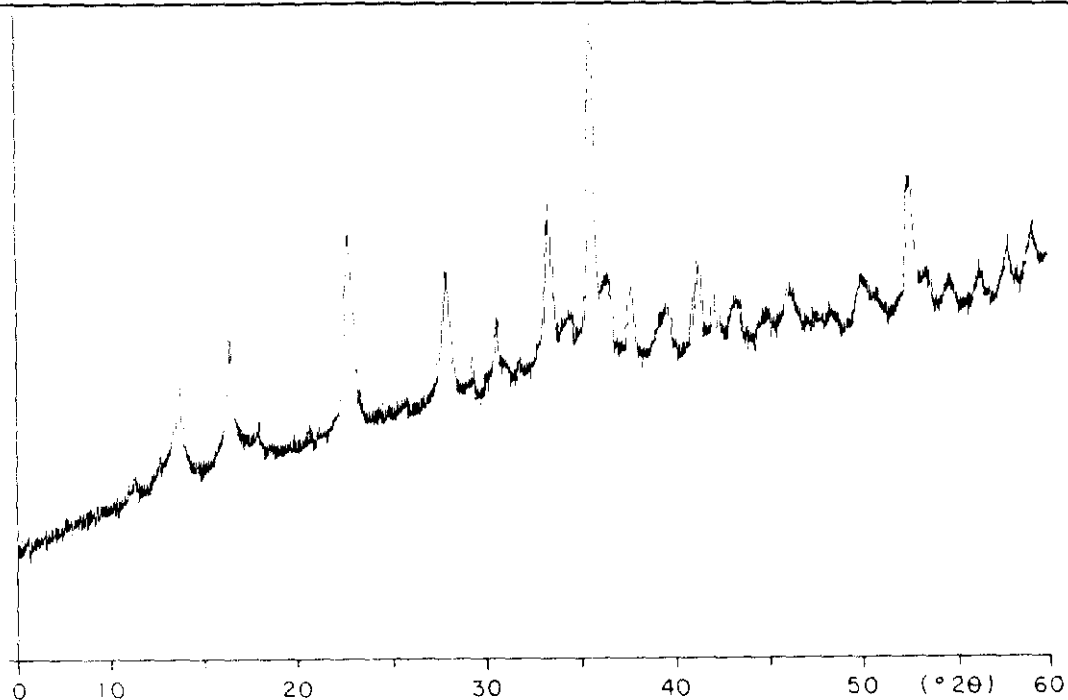


Figura 39

En la Figura 40 se muestra el espectro IR del sulfato cúprico en medio básico en el que aparecen las bandas de absorción características de la brochantita.

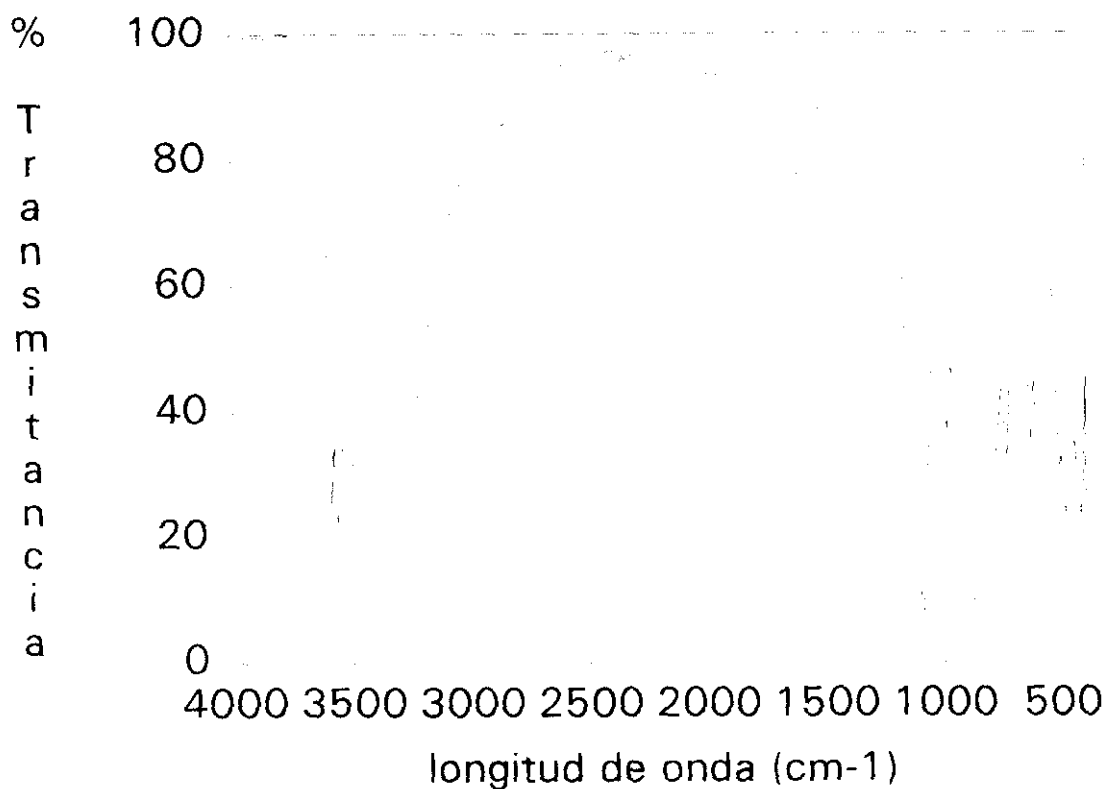


Figura 40

### V.3.2.3.- IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON SULFATO CUPRICO

Sobre la muestra de sepiolita impregnada con sulfato cúprico se realizó un estudio a través de DRX y espectroscopía IR. El espectro de DRX mostraba mayoritariamente las líneas de difracción características de la sepiolita y brochantita, junto a las ya mencionadas de cuarzo y mica, presentes como impurezas en la sepiolita. Sin embargo, en el espectro IR, se detectan las bandas de absorción de la sepiolita y de la calcita, no apareciendo ninguna debida a la brochantita.

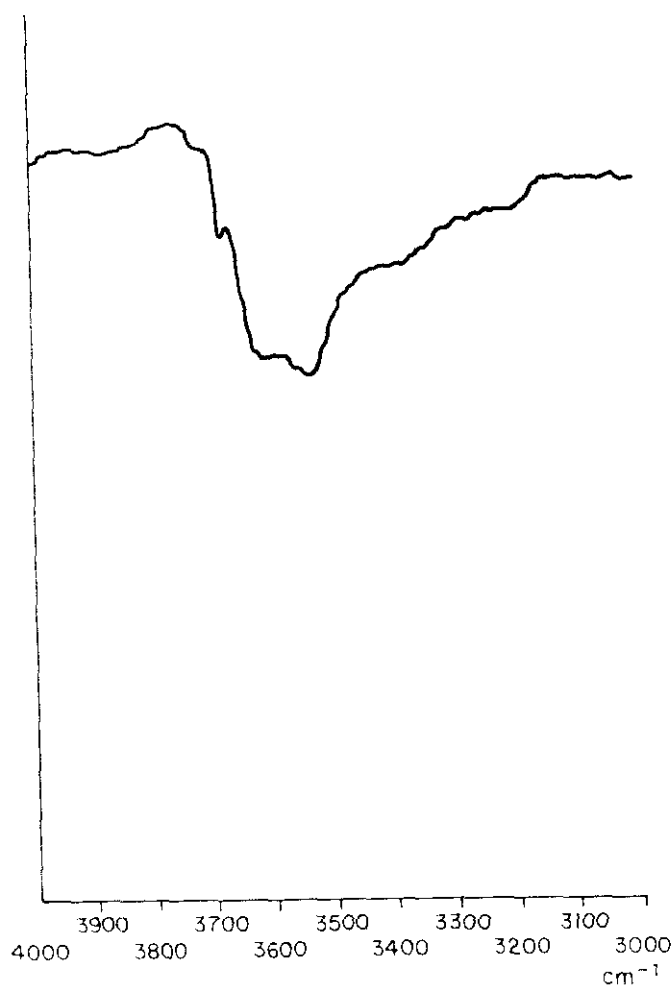


Figura 41

En la Figura 41 se presenta un espectro IR en lámina soportada en la región de frecuencias 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  de la sepiolita impregnada con sulfato cúprico. En él se observan

varios efectos, el primero detectado, es un ensanchamiento de la banda debida a las vibraciones Si-OH ( $3720\text{ cm}^{-1}$ ). Segundo, se observa una disminución en la intensidad de la banda de  $3628\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de dos de las moléculas de agua de cristalización. Tercero, la banda que vibra a  $3557\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias de vibración menores ( $3540\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, aparece un pequeño hombro a  $3569\text{ cm}^{-1}$  que puede ser debido a las vibraciones de los grupos  $\text{OH}^-$  del agua presente en la brochantita.

Sobre la muestra de sepiolita impregnada con sulfato cúprico, se realizó un estudio térmico a través de ATD/TG, que se presenta en la Figura 42. En la curva de ATD se observan claramente cuatro señales endotérmicas a las temperaturas de  $97^\circ\text{C}$ ;  $220^\circ\text{C}$ ;  $291^\circ\text{C}$  y  $771^\circ\text{C}$ ; y una señal exotérmica a  $796^\circ\text{C}$ . En el intervalo de temperaturas entre  $400^\circ$  y  $700^\circ\text{C}$ , se observa una subida en la línea base, en la que no es posible determinar claramente la existencia de máximos o mínimos.

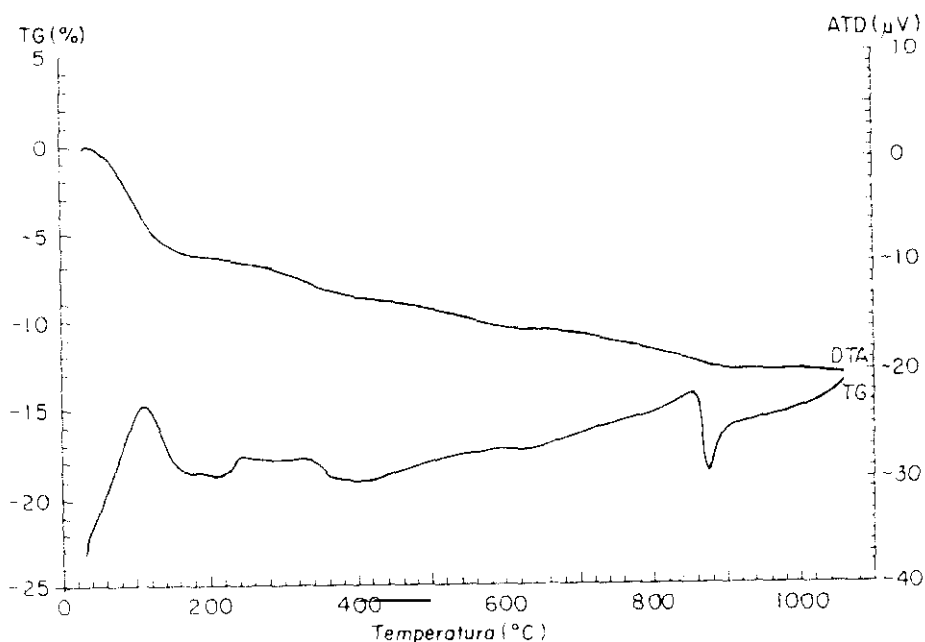


Figura 42

Sobre la sepiolita impregnada con sulfato cúprico se realizó un tratamiento térmico similar al realizado sobre la sepiolita inicial. Las temperaturas a las que se trataron las muestras se seleccionaron a partir del estudio térmico anteriormente realizado a través de ATD/TG. Dichas muestras fueron analizadas mediante DRX y espectroscopía IR.

En la Tabla XVII se recogen las principales fases cristalinas detectadas por DRX en las muestras tratadas térmicamente. Se indica además la mayor o menor cantidad presente de cada una de las fases en la muestras analizadas por dicha técnica.

En la Figura 43 se presentan los espectros IR en lámina soportada en la región  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  de las muestras tratadas a  $200^\circ$ ,  $300^\circ$  y  $1000^\circ\text{C}$ .

Tabla XVII

Componentes detectados por DRX en la sepiolita con cobre retenido, tratada térmicamente

T ( $^\circ\text{C}$ )	Sepiolita	CaCO <sub>3</sub>	Cuarzo	Mica	SH*	Enstantita
25 $^\circ$	+++	o	o	+		
200 $^\circ$	+++	+	o	+		
300 $^\circ$	+++	+	+	o	o	
700 $^\circ$			++		++	
800 $^\circ$					++	++

+++ muy abundante

++ abundante

+ poco abundante

o trazas

En el espectro IR de la muestra tratada a  $200^\circ\text{C}$  se observa que la banda de vibración de dos de las moléculas de agua de cristalización ( $3628\text{ cm}^{-1}$ ), se desplaza a menores frecuencias. La

banda de vibración de las otras dos moléculas de agua de cristalización,  $3557\text{ cm}^{-1}$ , desaparece, desarrollándose una a  $3535\text{ cm}^{-1}$ . Se observan además modificaciones en la forma de las bandas debidas a la vibración de las moléculas de agua. Por otra parte la banda de vibración debida a los grupos SiOH ( $3720\text{ cm}^{-1}$ ) se hace más ancha.

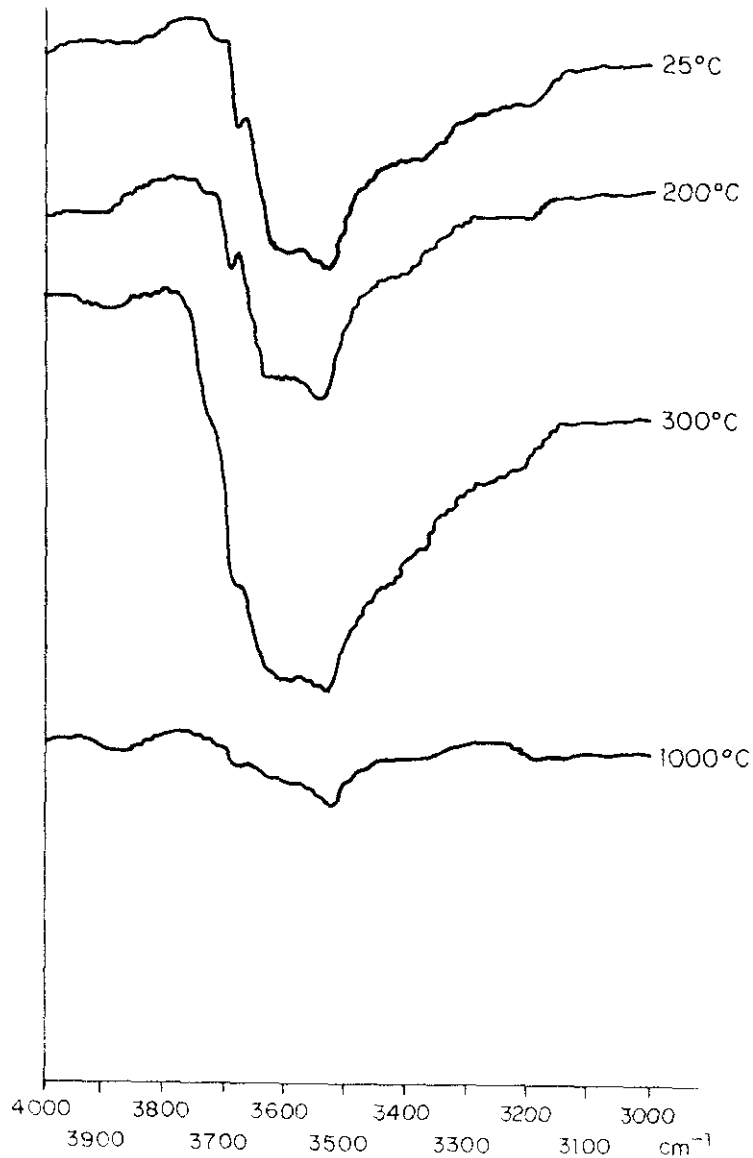


Figura 43

Cuando la sepiolita impregnada con sulfato cúprico se trata a  $300^{\circ}\text{C}$ , en el espectro de DRX (Figura 44) se observa la aparición de las líneas de difracción características de la sepiolita anhidra, siendo la principal la que aparece a  $2\theta=10.82$ .

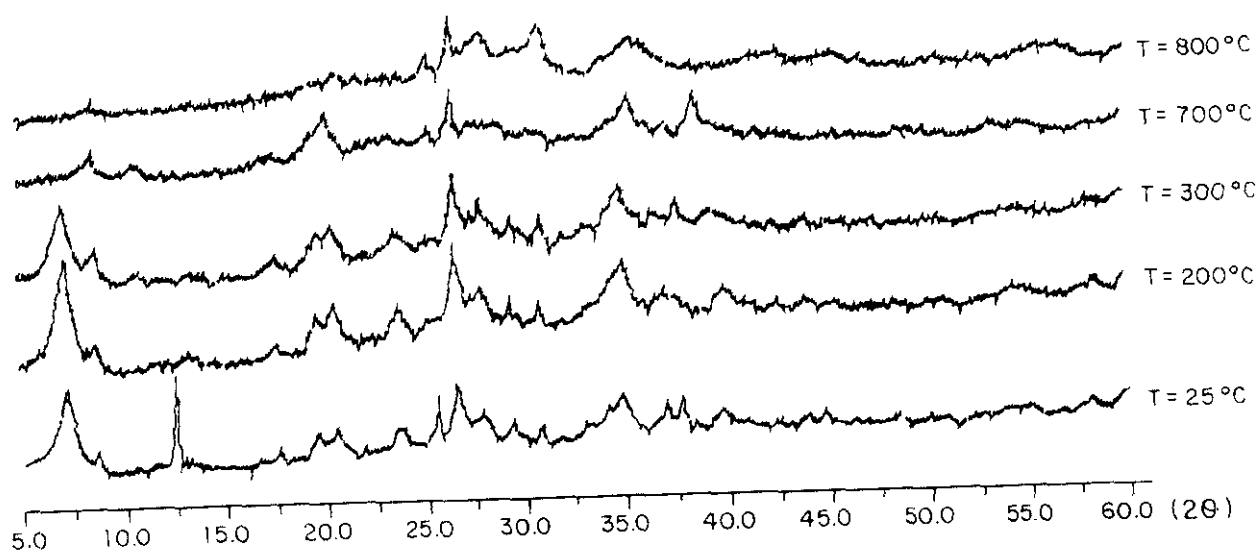


Figura 44

En el espectro IR en lámina soportada de dicha muestra, se observa que las bandas de vibración de los grupos  $\text{SiOH}$  y  $(\text{Mg})_3\text{OH}$ , se hacen más agudas. Por otra parte se detecta una banda ancha a  $3600\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de DRX de la sepiolita impregnada con sulfato cúprico tratada a  $700^\circ\text{C}$  (Figura 44), ya no se detectan líneas de difracción características de la sepiolita, apareciendo las de la sepiolita anhidra.

Con el fin de determinar la cantidad exacta de biocida retenido en la sepiolita, se realizó un ensayo de adsorción del sulfato cúprico. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 45 en la que se muestra la curva de absorción del  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en la sepiolita. En dicha curva se observa que al cabo de media hora se retiene el 98.8% del Cu presente en la disolución, lo que equivale a decir que el Cu retenido por la sepiolita es del 3.3% en peso, que equivale a un 8.7% de brochantita.

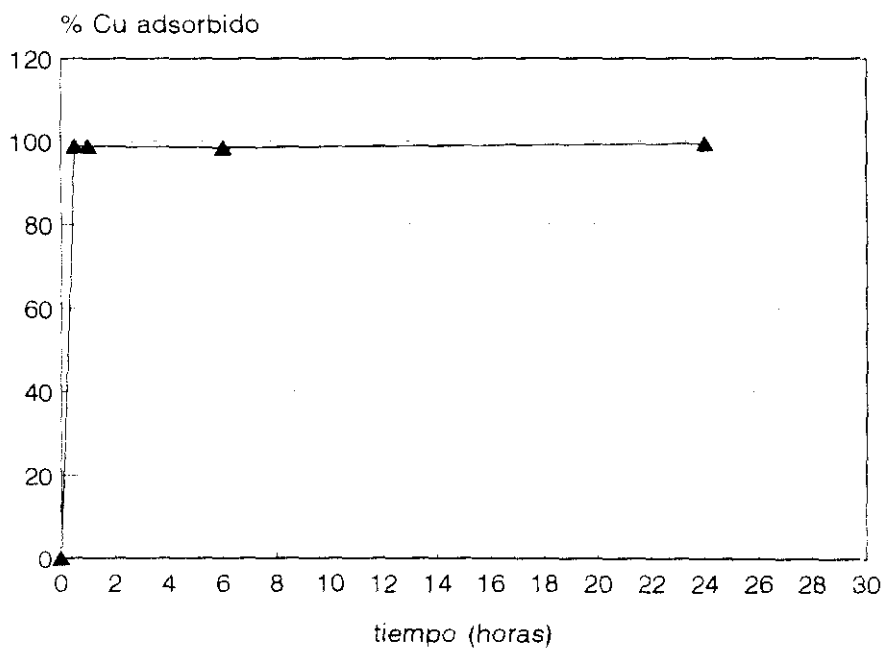


Figura 45

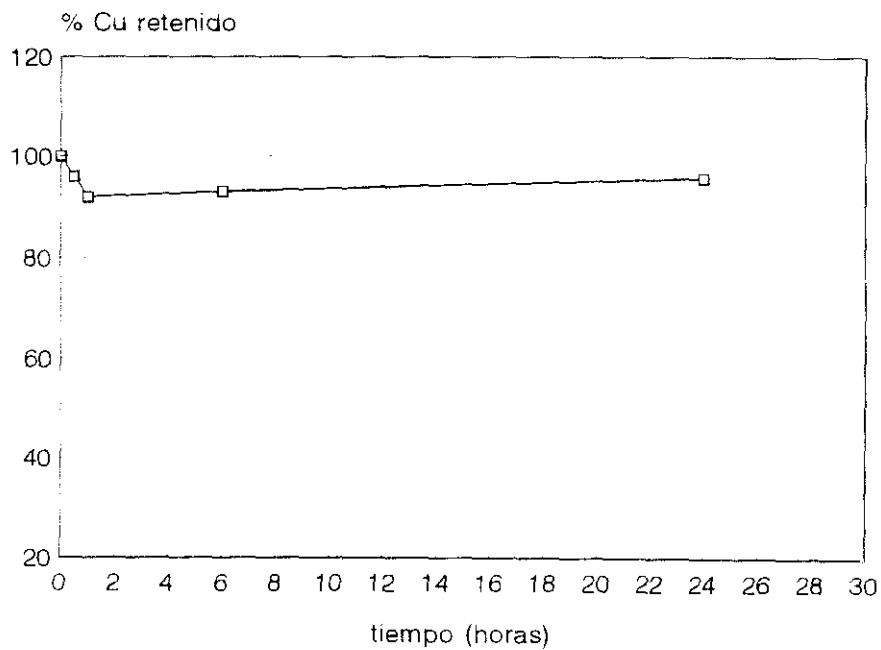


Figura 46

La sepiolita con el biocida retenido, se sometió a un ensayo de desorción en agua. Los resultados se presentan en la Figura 46. Se observa que al cabo de 24 horas se mantiene en la sepiolita el 93% del Cu retenido.

### V.3.2.- PENTAFLOROFENOL

#### V.3.2.1.- CARACTERIZACION QUIMICA

Se utilizó un pentaclorofenol comercial del 99% de pureza al que se realizó una caracterización inicial a través de DRX y espectroscopía IR.

El espectro de DRX se muestra en la Figura 47 en la que se observan las líneas de difracción características del pentaclorofenol.

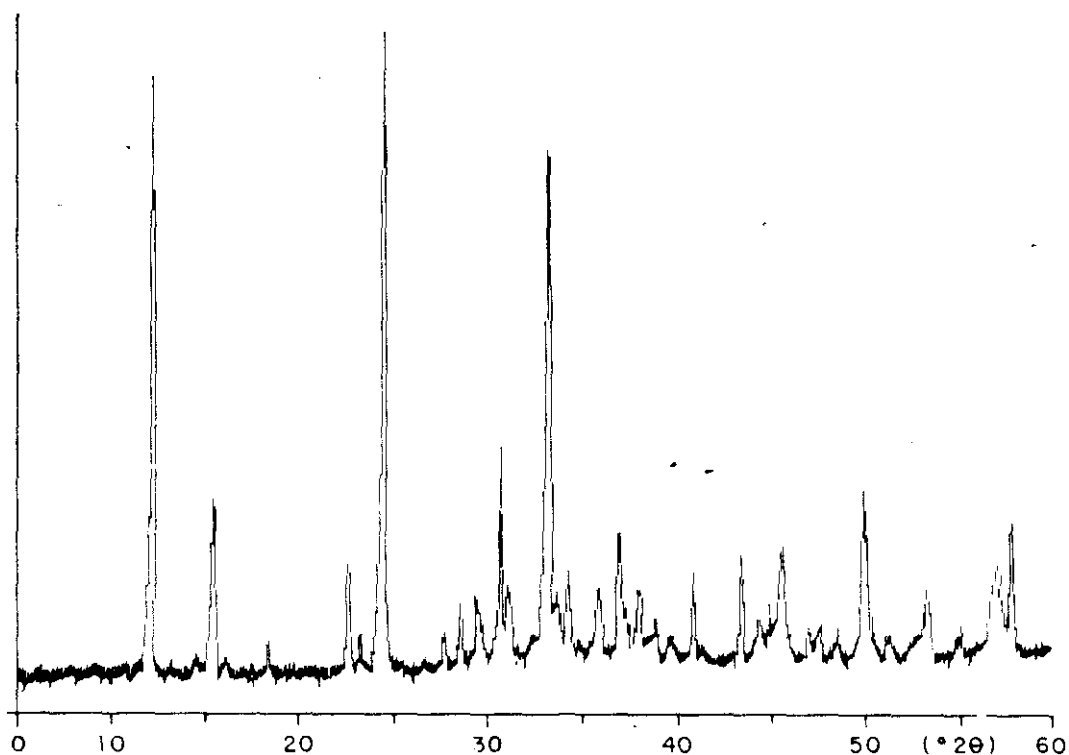


Figura 47

En la Figura 48 se presenta el espectro IR del  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ . La asignación se realizó en base a las frecuencias características de grupo. En la región de frecuencias  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas características de OH asociados. La flexión del grupo O-H aparece en la región de frecuencias  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . Con respecto a los enlaces C-Cl éstos aparecen en tres regiones diferentes:  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ;  $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ;  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .

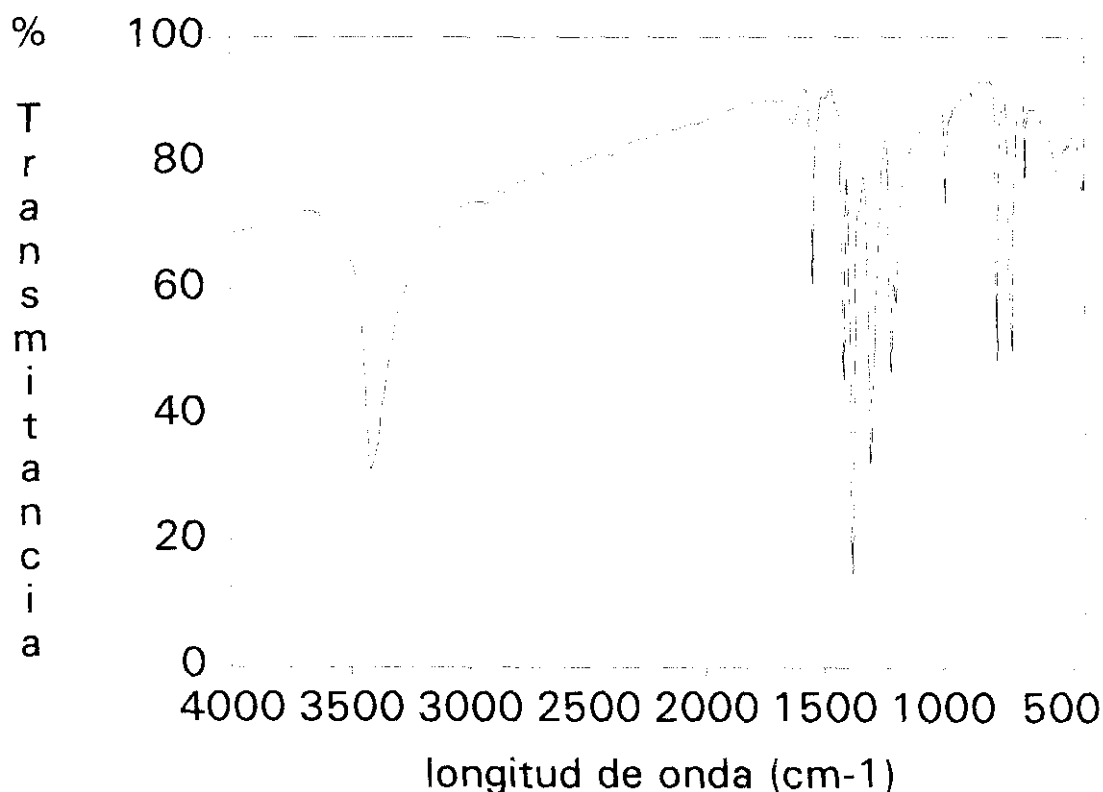


Figura 48

#### V.3.2.2.- ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO.

Se realizó un estudio de la estabilidad del pentaclorofenol en medio básico, siendo las muestras analizadas por DRX y espectroscopía IR.

En el espectro de DRX que se presenta en la Figura 49 se ve

que junto a las líneas de difracción características del pentaclorofenol, aparecen unas nuevas de intensidad relativa media a valores de  $2\theta = 29.4^\circ$ ;  $36^\circ$ ;  $39.4^\circ$ ;  $43.1^\circ$ ;  $47.5^\circ$  y  $48.5^\circ$ , asignadas al  $\text{CaCO}_3$ , en forma de calcita. Así mismo, se observa un pico de intensidad relativa elevada en  $2\theta = 34.2^\circ$  debido al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

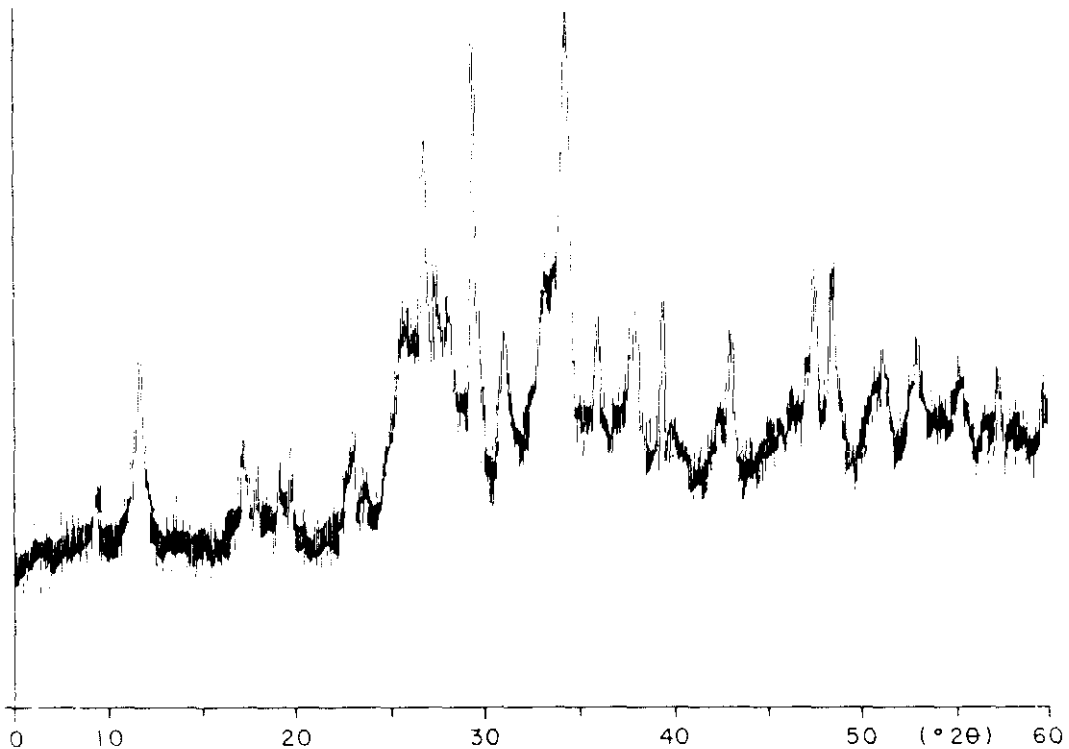


Figura 49

En la Figura 50 se presenta el espectro IR del pentaclorofenol mantenido en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Se observan, con respecto al inicial (Figura 48), la desaparición de la banda de vibración de los  $\text{OH}^-$ , debido a que en medio básico se produce la pérdida del protón y la formación de la sal, que en este caso será la sal cálcica  $\text{Cl}_{10}\text{C}_{12}\text{O}_2\text{Ca}$ .

Aparecen también en este espectro, las bandas de absorción características del  $\text{CaCO}_3$  y del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Indicar además la aparición de unas bandas agudas a  $3560$ ;  $3590$  y  $1610 \text{ cm}^{-1}$  debidas

a las vibraciones de tensión y deformación de la molécula de agua.

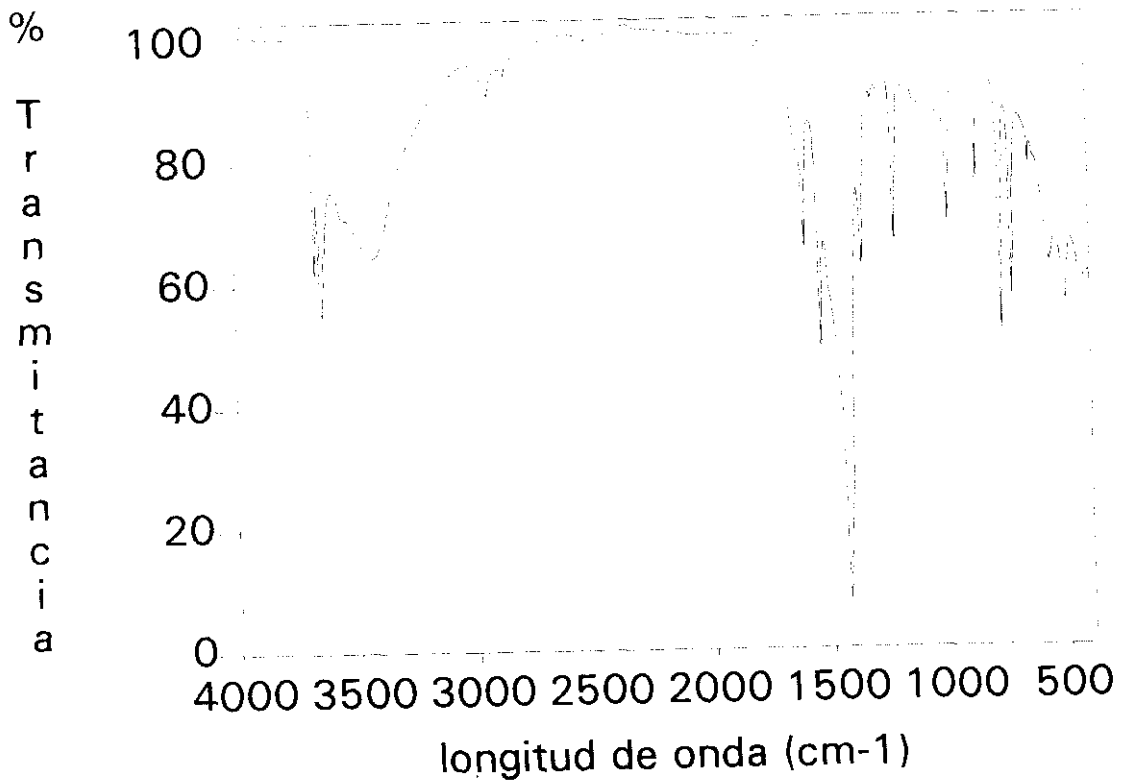


Figura 50

#### V.3.2.3.- IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON $Cl_5C_6OH$

Se realizó una caracterización de la muestra de sepiolita impregnada con  $Cl_5C_6OH$  a través de DRX y espectroscopía IR.

En la Figura 51 se presenta el espectro de difracción de DRX de la sepiolita impregnada con  $Cl_5C_6OH$  en el que se observan las líneas de difracción características de la sepiolita, así como las del carbonato cálcico, no detectándose las del pentaclorofenol y/o del  $Cl_{10}C_{12}O_2Ca$ .

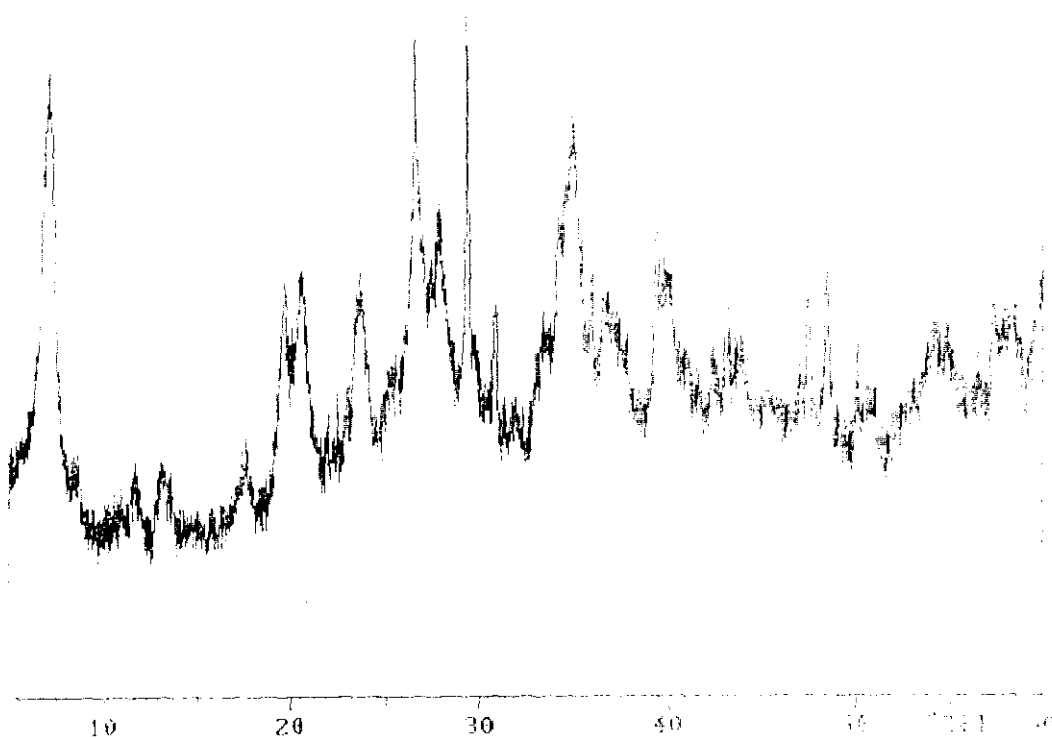


Figura 51

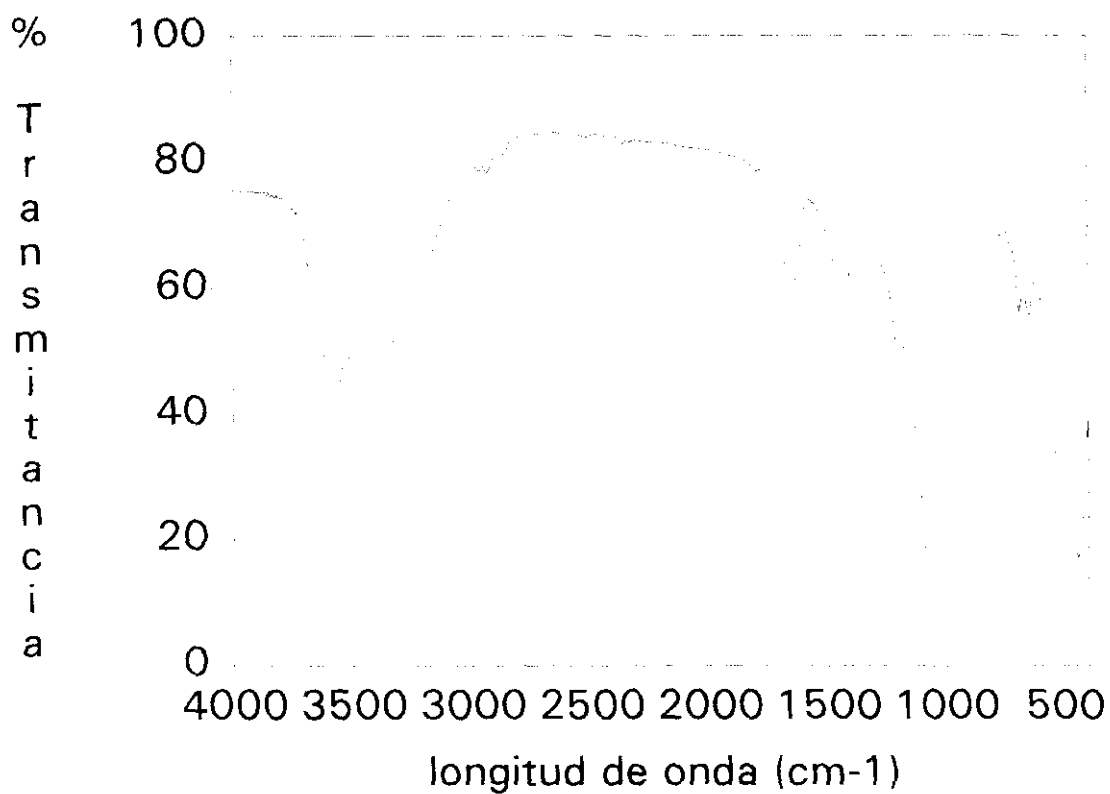


Figura 52

Con respecto al espectro IR en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  (Figura 52), se observan también las bandas de difracción características de la sepiolita y de la calcita, detectándose además una banda ancha a  $1386\text{ cm}^{-1}$  debida probablemente al  $\text{Cl}_{10}\text{C}_{12}\text{O}_2\text{Ca}$ .

Se realizó un espectro IR en lámina soportada en la región  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  que se presenta en la Figura 53. En dicho espectro se observa principalmente, que las bandas de vibración de los grupos  $(\text{Mg})_3\text{OH}$  ( $3680\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{SiOH}$  ( $3728\text{ cm}^{-1}$ ) han disminuido de intensidad.

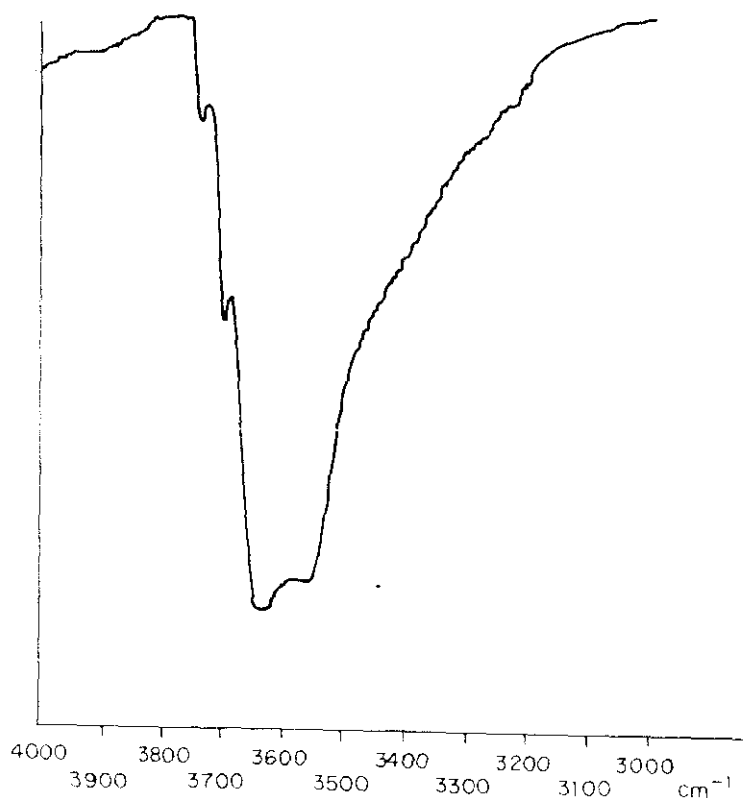


Figura 53

En este caso no se realizó tratamiento térmico de la sepiolita impregnada, ya que el pentaclorofenol funde a 186.5°C.

Sobre la muestra de sepiolita impregnada con  $Cl_5C_6OH$ , se realizó un análisis semicuantitativo por EDX que permitió determinar la ausencia de exceso de biocida en el medio.

Se determinó en el ensayo de adsorción que al cabo de media hora había quedado retenido sobre la sepiolita un 3% de  $Cl_5C_6OH$ . De ésta cantidad, el 70% se mantiene después de 24h en contacto con agua.

Determinación del color de varias muestras expuestas a la luz solar

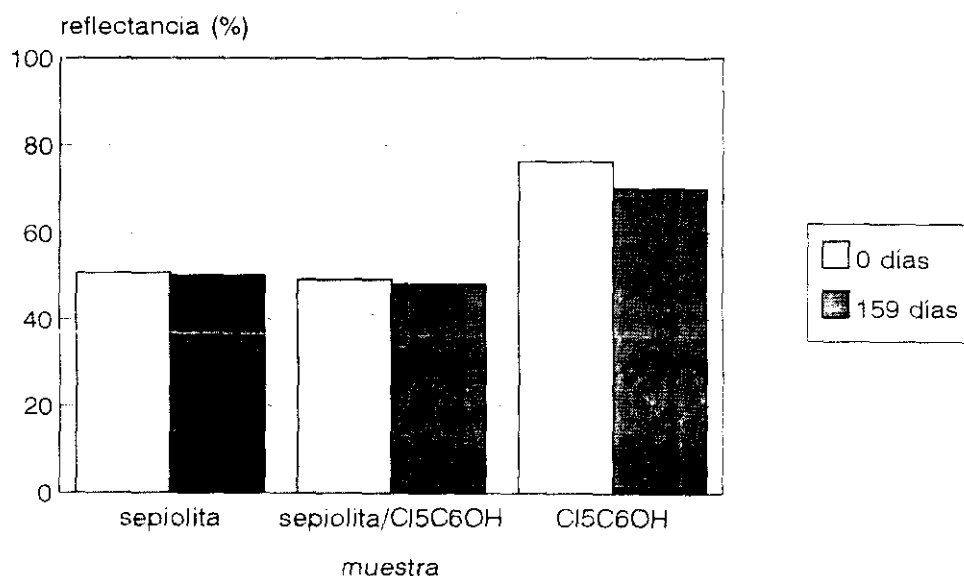


Figura 54

Unas muestras de pentaclorofenol, sepiolita y sepiolita con pentaclorofenol retenido, fueron expuestas a la radiación solar durante 159 días. Sobre estas muestras y otras sin exponer a la radiación, se determinó la reflectancia, valores representados en la Figura 54. En dicha gráfica se observa que la reflectancia de la sepiolita y de la sepiolita con el biocida retenido es muy parecida, y que las modificaciones de la misma al cabo del tiempo del ensayo son muy pequeñas y del mismo orden para ambas muestras de sepiolita. Sin embargo, la disminución en la reflectancia del pentaclorofenol expuesto es ligeramente superior.

### V.3.3.- CLORURO DE TRIFENIL ESTAÑO

#### V.3.3.1.- CARACTERIZACION QUIMICA

Análogamente a lo realizado con los biocidas anteriores, se efectuó una caracterización del mismo, a través de DRX y espectroscopía IR.

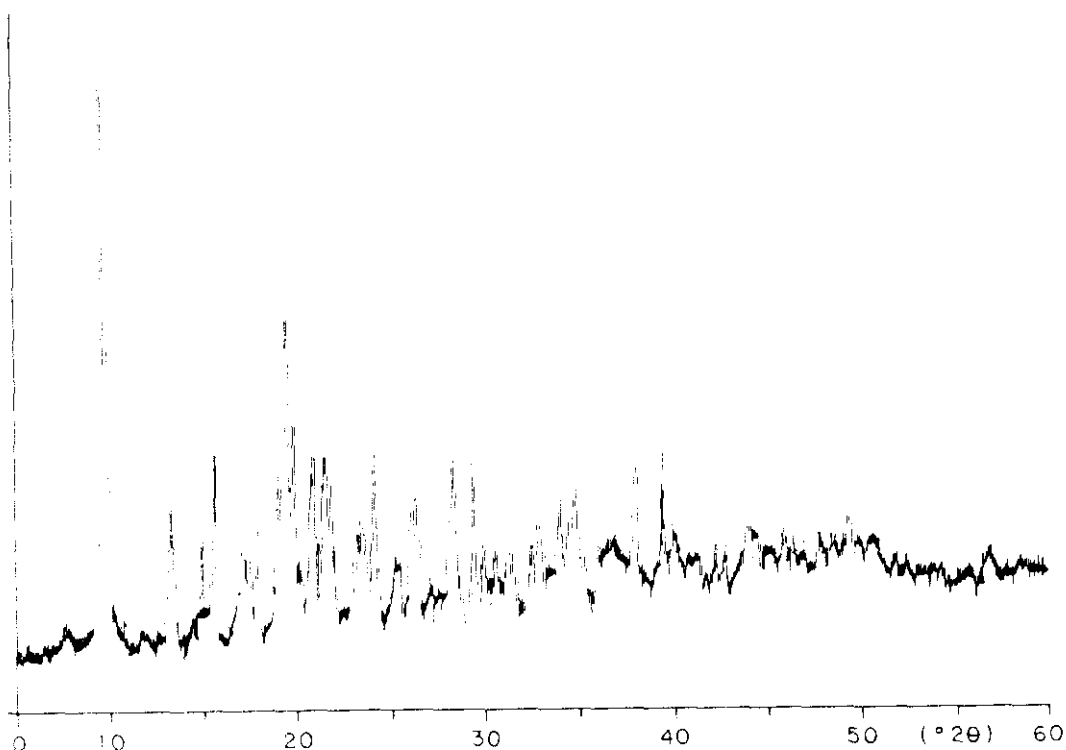


Figura 55

En la Figura 55 se presentan el espectro de DRX del biocida en el que se observan las principales líneas de difracción de dicho compuesto.

En el espectro IR de la Figura 56 se observan las frecuencias de vibración de los diferentes grupos funcionales presentes en el cloruro de trifenilestaño.

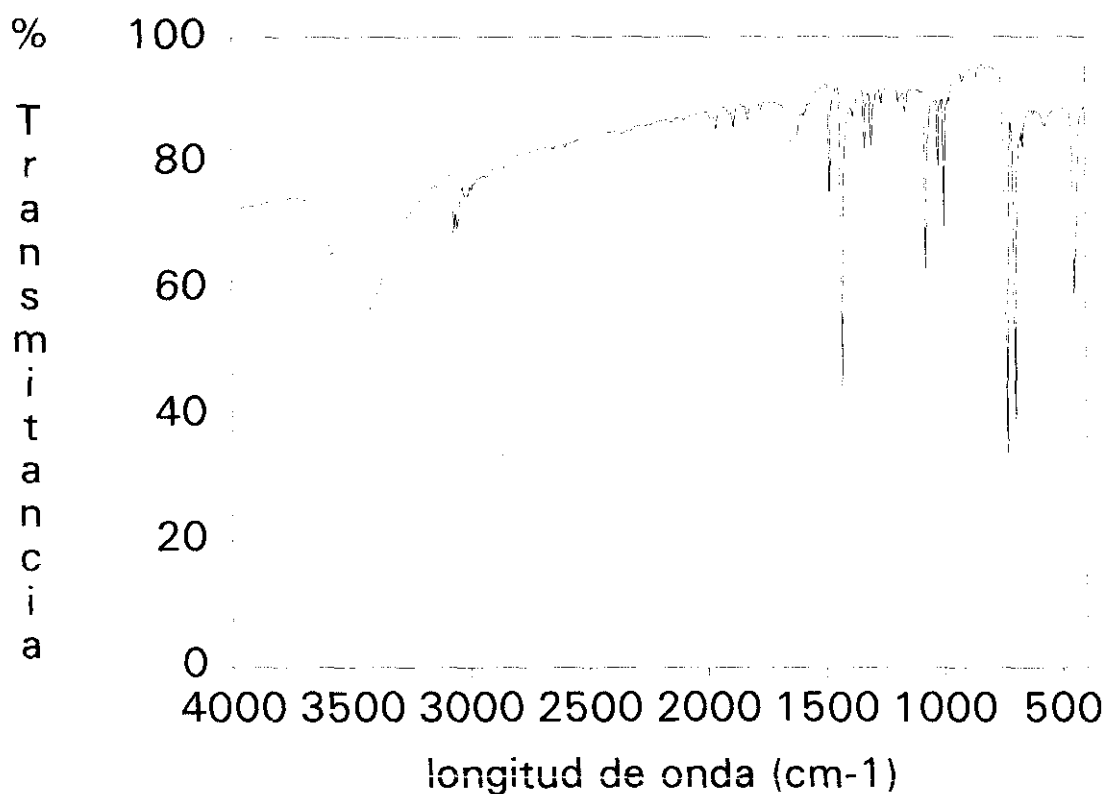


Figura 56

#### V.3.3.2.- ESTABILIDAD EN MEDIO BASICO

En la Figura 57 se presenta el espectro IR del cloruro de trifenilestaño después de haber estado en contacto con la disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . No se observan modificaciones en las bandas de absorción características del cloruro de

trifenilestaño. Debemos destacar la aparición de unas bandas a frecuencias próximas a  $720$  y  $880\text{ cm}^{-1}$ , debidas al  $\text{CaCO}_3$ . Dicho compuesto se ha formado al carbonatarse el  $\text{Ca(OH)}_2$ . Estos datos se confirman por DRX (Figura 58), en cuyo espectro aparecen las líneas de difracción características del cloruro de trifenilestaño, así como unas a  $2\theta = 23.0^\circ$ ;  $36.0^\circ$ ;  $39.4^\circ$  y  $48.5^\circ$  debidas al  $\text{CaCO}_3$  y otras a  $2\theta = 34.1^\circ$  y  $47.1^\circ$  debidas al  $\text{Ca(OH)}_2$ .

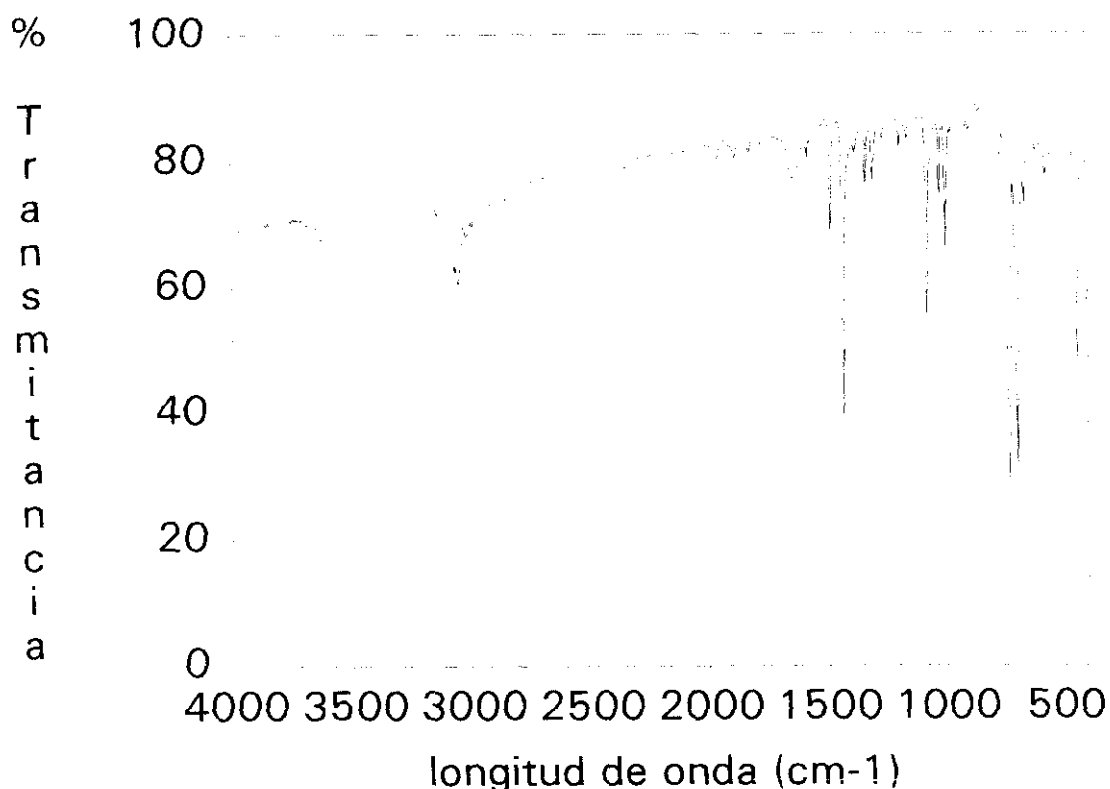


Figura 57

#### V.3.3.3. - IMPREGNACION DE LA SEPIOLITA CON CLORURO DE TRIFENILESTAÑO

El cloruro de trifenilestaño, no es soluble en agua, por lo que el proceso de impregnación de la sepiolita previamente activada se realizó en medio tolueno, en condiciones

símilares a las realizadas con el pentaclorofenol ( 5-10 g de sepiolita activada se añaden a la solución de 2-3 g de biocida en 200ml de tolueno).

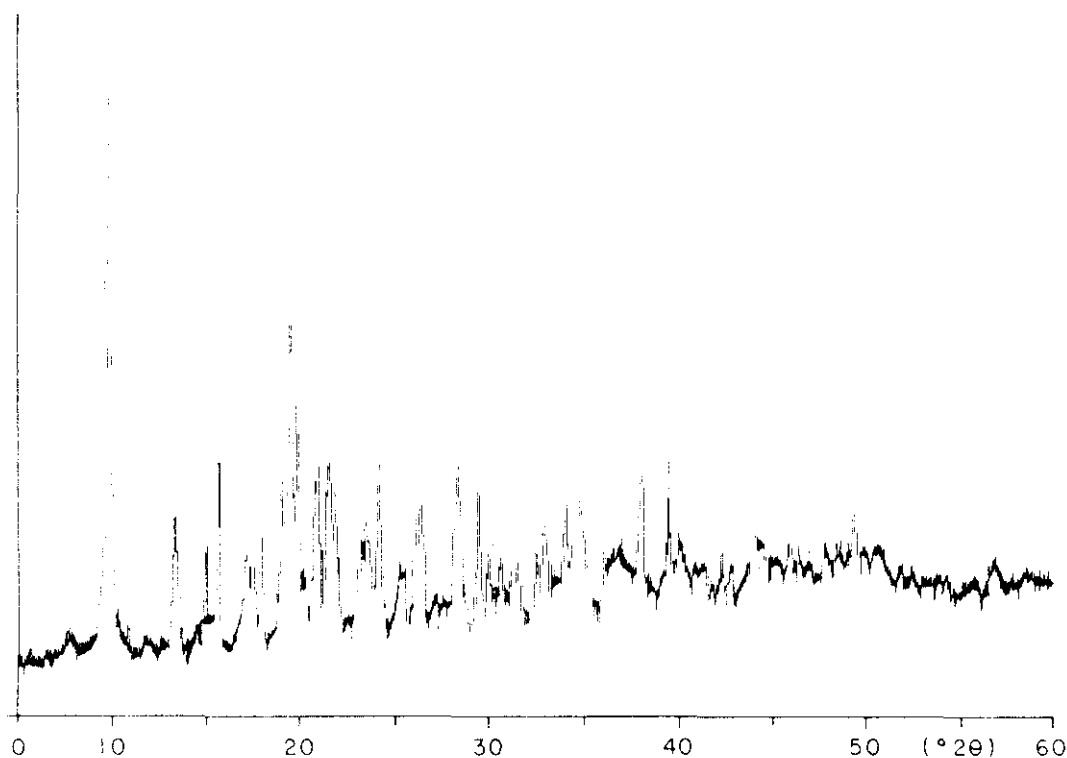


Figura 58

En la Figura 59 se presenta el espectro de DRX de la sepiolita impregnada con el biocida en el que se observan las líneas de difracción características de la sepiolita, y del carbonato cálcico (presente como impureza en la sepiolita inicial), así como una línea a  $2\theta=9.5^\circ$  debida al cloruro de trifenilestaño.

En el espectro IR de la Figura 60 correspondiente a la muestra de sepiolita impregnada con el biocida se observan las bandas de absorción características de la sepiolita y de la

calcita (principal impureza de la muestra), así como una pequeña absorción a  $725\text{ cm}^{-1}$  debida al cloruro de trifenilestaño.

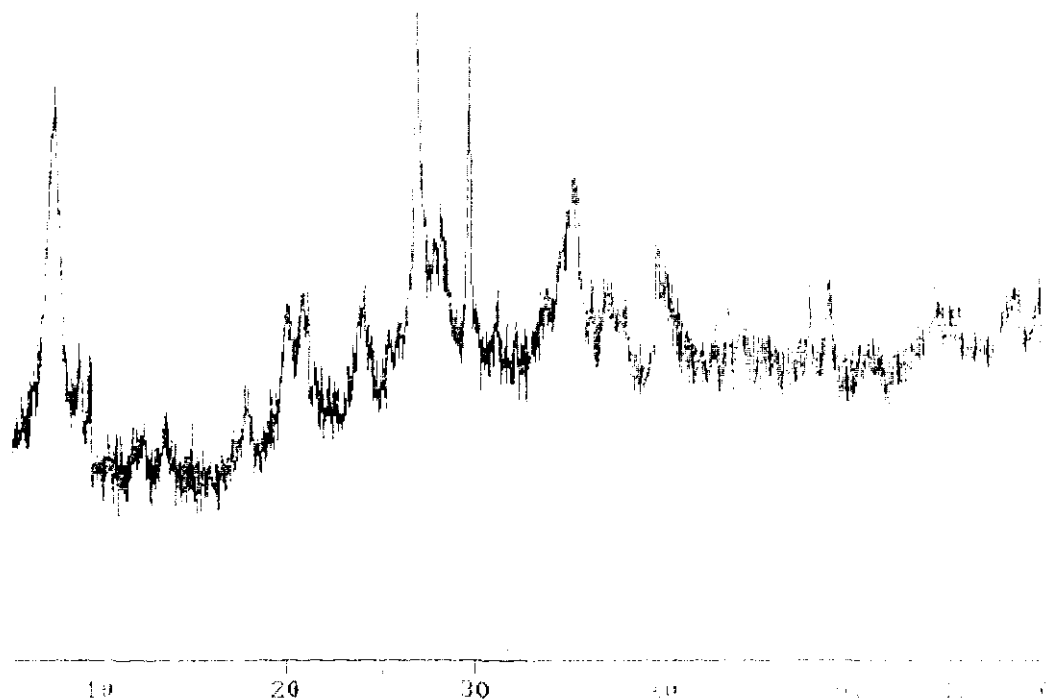


Figura 59

En este caso no se realizó tratamiento térmico de la sepiolita con el biocida, ya que el pentaclorofenol funde a  $105^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 61 se representa la desorción del cloruro de trifenilestaño, en dicha gráfica se observa que al cabo de media hora se produce la máxima desorción de la muestra, que se mantiene hasta las 24 horas de estudio.

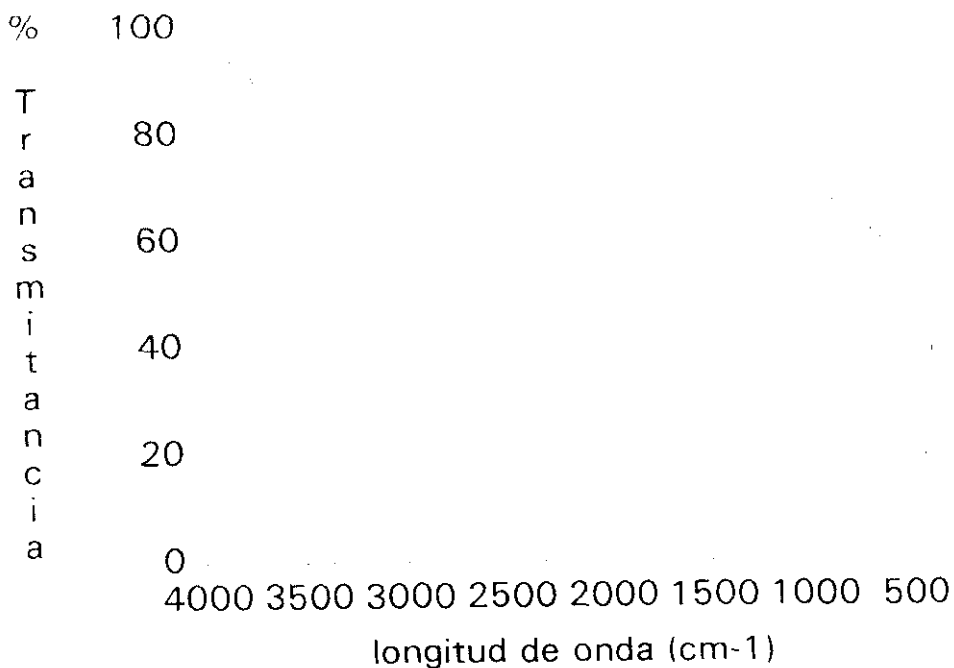


Figura 60

Desorción de TFT en sepiolita

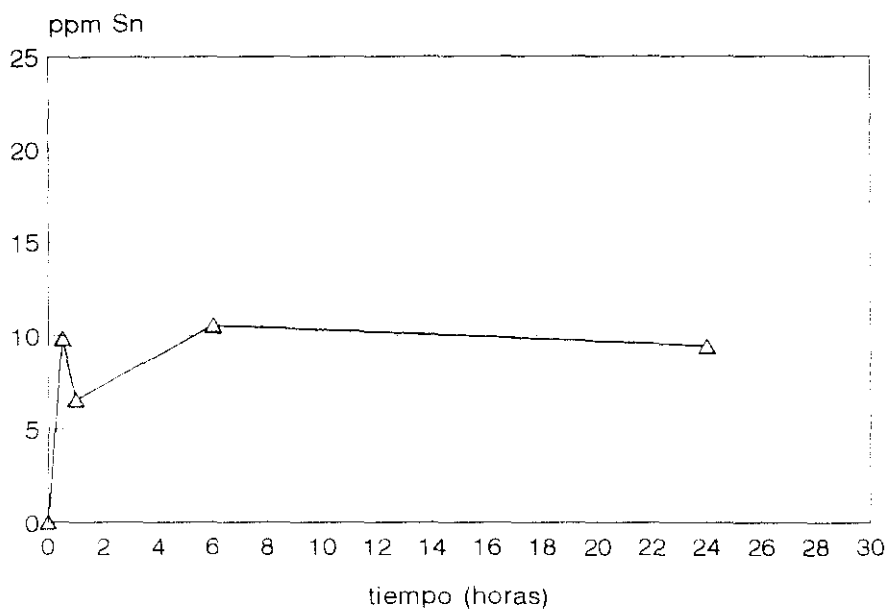


Figura 61

#### V.3.4.- CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS EN LA SEPIOLITA CON LOS BIOCIDAS RETENIDOS

Se realizó la inoculación de pastillas de sepiolita con los tres biocidas, en los medios y las condiciones descritas en el Apartado IV.8 de la Parte Experimental, obteniéndose los siguientes resultados:

a.1) En el caso de la sepiolita con sulfato de cobre retenido no se detecta el crecimiento ni de algas, ni de cianobacterias, aunque sí se detecta el crecimiento de los hongos estudiados (Fotografías 6 y 7). Con respecto a los hongos, cabe así mismo, destacar el hecho de que los hongos extraen de la sepiolita el sulfato de cobre, lo que se detecta por la presencia de una corona circular alrededor de la pastilla de sepiolita con el biocida retenido (Fotografía 7). En la Fotografía 8 se observan dos coronas, una alrededor de la pastilla y otra en el interior de la misma.

a.2) Las pastillas de sepiolita con pentaclorofenol retenido, se inocularon con diferentes microorganismos, no observándose el crecimiento de ninguno de ellos. En la Fotografía 9 se presenta una de las muestras inoculadas con hongos.

a.3) En el caso de que el biocida retenido en la sepiolita sea el cloruro de trifenilestaño, no se observa crecimiento en las probetas inoculadas con Gloeotheca.

En las probetas inoculadas con el hongo inicialmente no se produce crecimiento, sin embargo tras 3 semanas de cultivo algunas de ellas parecen perder su capacidad inhibidora y se produce en ellas el crecimiento de hifas. Tras seis semanas de cultivo, una de las muestras está completamente colonizada por el hongo, mientras que en otras hay sólo un ligero crecimiento.



Fotografía 6



Fotografía 7



Fotografía 8



Fotografía 9

**V.4.- MORTEROS DE CAL****V.4.1.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN EL PROCESO DE CARBONATACION DE LOS MORTEROS DE CAL.**

Los morteros fueron preparados y curados según se describió en el Apartado IV.6 de la Parte Experimental de este trabajo.

Se realizó el ensayo en probetas de morteros de cal sin sepiolita, con 1% y 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH).

El proceso de carbonatación de estos morteros se siguió, mediante la determinación diaria del peso de las probetas, hasta que se alcanzó peso constante, momento en el cual se consideró que el proceso de carbonatación había terminado.

El final de este proceso de carbonatación fue confirmado a través de:

- a) Variación de peso de las probetas
- b) Contenido de Ca(OH)<sub>2</sub> libre, es decir, sin carbonatar (determinado por el método del etilenglicol)
- c) Contenido de CO<sub>2</sub> en el mortero (determinado por TG)

a) En la Figura 62 se muestra la variación de peso en función del tiempo, para los morteros estudiados. Se considera que el proceso de carbonatación se ha completado cuando el peso de las probetas alcanza un valor constante. De la mencionada figura se desprende que al aumentar el porcentaje de sepiolita adicionado al mortero, el tiempo necesario para la carbonatación total aumenta ligeramente. Por otra parte, al aumentar el porcentaje de sepiolita en el mortero, su peso total también es superior.

### variación de peso de los morteros

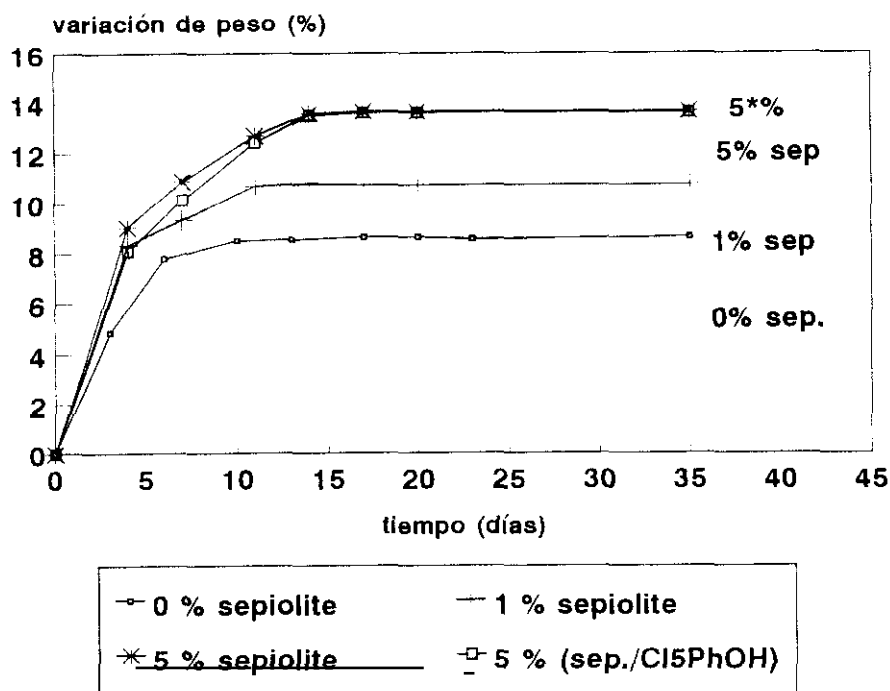


Figura 62

b) Sobre las probetas anteriores que habían alcanzado peso constante se determinó el contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre, es decir, la cantidad del mismo presente aún en las probetas al final del proceso de carbonatación. Estos valores se recogen en la Tabla XVIII. Cabe destacar el hecho de que no se supera en ningún caso el 0.15% en peso.

c) Sobre los morteros carbonatados se realizó una determinación de la variación de peso en el rango de temperaturas comprendido entre 626 y 800°C, intervalo en el que se produce la descarbonatación de la muestra.

Tabla XVIII

Determinación del contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  (% en peso) en morteros sometidos a carbonatación hasta peso constante.

Muestra	% $\text{Ca(OH)}_2$
M0	0.07
M1	0.13
M5	0.07
M10	0.07

Teniendo en cuenta que en el proceso de descarbonatación, 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  produce 1 mol de  $\text{CO}_2$ , en la Tabla XIX se presentan los porcentajes de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  para cada uno de los morteros.

Tabla XIX

Porcentaje en peso de  $\text{CO}_2$  de los morteros de cal determinado por TG

Muestra	% $\text{CO}_2$	% $\text{CaCO}_3$
M0	10.90	24.40
M1	9.52	21.64
M5	10.96	24.91
M10	10.46	23.77

Se observa que los contenidos son todos muy similares, y comprendidos entre el 21 y el 25%, siendo el menor el correspondiente al mortero con 1%, que es del 21.64%.

#### V.4.2.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES FISICAS, MECANICO-RESISTENTES Y EN LA ADHERENCIA DE LOS MORTEROS DE CAL.

El comportamiento de los morteros se evaluó determinando las siguientes características o propiedades:

- porosidad accesible al agua y densidad aparente.
- resistencia mecánica a compresión
- comportamiento reológico de los morteros
- propiedades hídricas.

e) adherencia de las teselas

**a) Porosidad accesible al H<sub>2</sub>O y densidad aparente**

En la Tabla XX se recogen los valores correspondientes a la porosidad accesible al H<sub>2</sub>O para los morteros de cal estudiados.

Los morteros sin sepiolita, con 1% y 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH) presentan valores de porosidad accesible al agua similares, del orden del 30%. Para valores mayores de sepiolita añadida al mortero, la porosidad accesible al agua aumenta, siendo mayor el valor para el mortero que presenta el 10% de sepiolita (39,26%).

Tabla XX

Propiedades de los morteros de cal con sepiolita

Muestra	Resistencia (MPa)	Porosidad (% vol.)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
M0	5.4 ± 1.0	30.62 ± 0.01	1.81 ± 0.01
M1	4.8 ± 1.5	30.83 ± 0.01	1.80 ± 0.01
M5	5.2 ± 0.5	30.53 ± 0.01	1.73 ± 0.01
M10	4.8 ± 0.5	39.26 ± 0.01	1.57 ± 0.01
M5*	4.1 ± 0.5	30.09 ± 0.01	1.75 ± 0.01

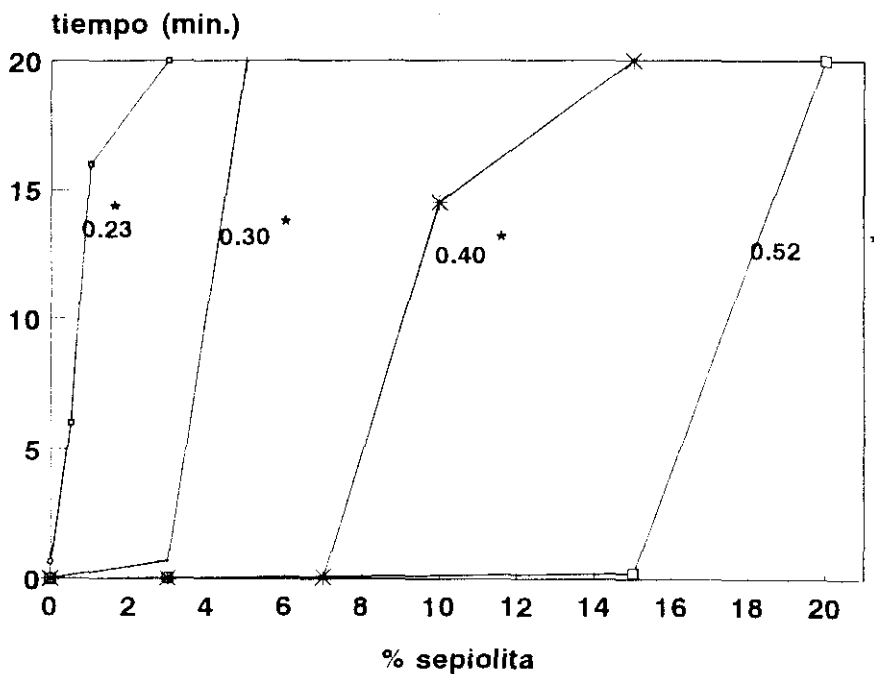
La densidad aparente de las probetas, se recogen también en la Tabla XX. Son valores próximos a 1.8 g/cm<sup>3</sup> en todos los casos, excepto para el mortero que presenta un 10% de sepiolita, cuya densidad toma un valor inferior, de 1.57 g/cm<sup>3</sup>.

**b) Resistencia mecánica a compresión**

El valor de la resistencia a compresión de los morteros, se presenta en la Tabla XX. En ella puede verse, que la resistencia de los morteros de cal con y sin sepiolita estudiados, presentan valores comprendidos entre 4 y 5 MPa. Teniendo en cuenta los valores de los errores en la determinación de las resistencias, se comprueba que las resistencias presentan valores prácticamente idénticos.

### c) Propiedades reológicas

La propiedad reológica medida, fue el tiempo de escurrimiento del mortero en un elemento vibrante. En la Figura 63 se representa la evolución del tiempo de escurrimiento en función del contenido de sepiolita en el mortero, para las diferentes relaciones agua/(cal+arena). Las curvas siguen todas una evolución similar, presentando un tramo inicial en el que la viscosidad aumenta lentamente, hasta una determinada cantidad de sepiolita, en la que la viscosidad se incrementa bruscamente, de manera que pequeñas adiciones de sepiolita producen aumentos grandes en la viscosidad. Esto se produce hasta un determinado punto en el que la viscosidad es tan elevada, que mayores adiciones de sepiolita, no la modifican.



\* relación agua/(cal+árido)

Figura 63

Cuando la relación agua/(cal+arena) es baja, el tramo recto inicial es muy pequeño y éste va aumentando en la misma medida que lo hace la relación agua/(cal+arena).

**d) Propiedades hídricas.**

La propiedad hídrica medida es el coeficiente de adsorción de agua.

Sobre las probetas sometidas al ensayo se determinó la variación de peso en porcentaje, frente al tiempo, datos representados en la Figura 64. En dicha figura se observa que al aumentar el porcentaje de sepiolita en el mortero el incremento de peso experimentado por el mismo es superior. Para el mortero cuya sepiolita presenta además el biocida, el aumento de peso es intermedio entre el 1% y el 5%.

Comportamiento hídrico de los morteros de cal con sepiolita

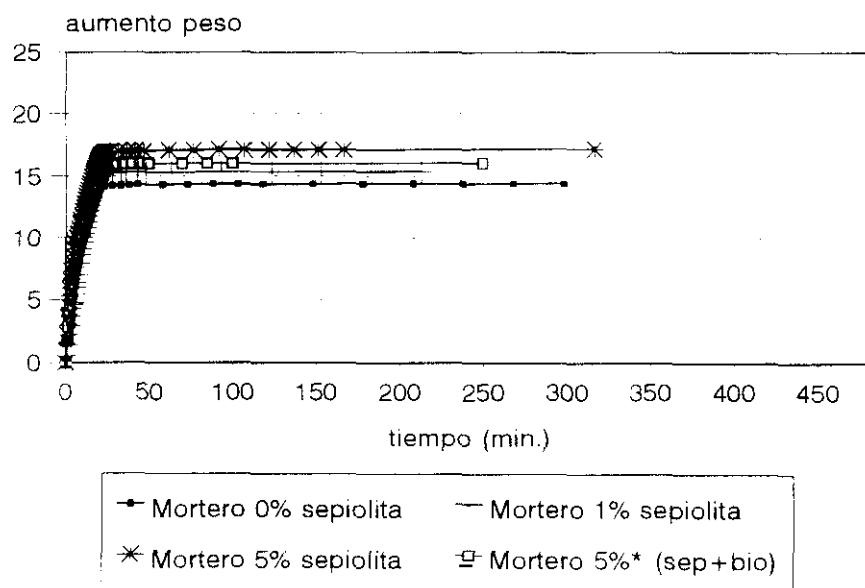
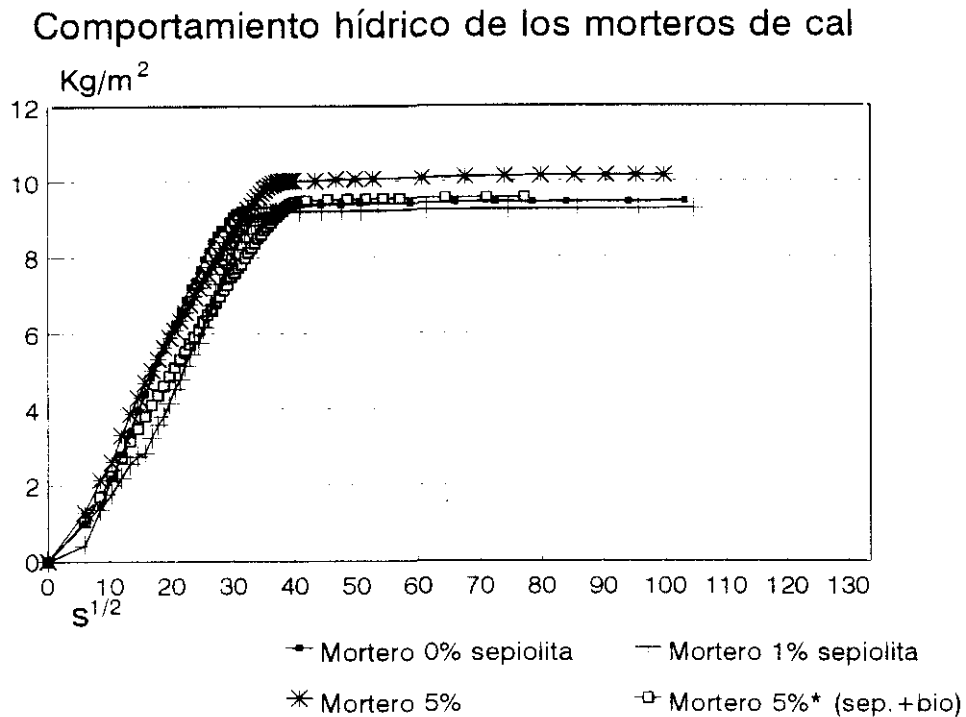


Figura 64

Para la determinación del coeficiente de absorción del agua se representa para los morteros estudiados, la diferencia de peso entre el estado inicial y cada una de las etapas sucesivas, por unidad de superficie ( $\text{Kg}/\text{m}^2$ ), en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $\text{s}^{1/2}$ ) (Figura 65).



**Figura 65**

De dicha figura se desprende que la absorción de agua es un proceso relativamente rápido, que alcanza un peso constante al cabo de un tiempo no superior, en ningún caso, a la media hora.

De la pendiente del tramo recto de estas curvas se obtiene el valor del coeficiente de absorción, cuyos valores se presentan en la Tabla XXI.

El coeficiente de adsorción de las probetas estudiadas es prácticamente constante para los morteros con y sin sepiolita, así como para el mortero con 5% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH).

Tabla XXI  
Coeficientes de adsorción de los morteros estudiados

Morteros	Coef. absor. (Kg/(m <sup>2</sup> .t <sup>1/2</sup> ))
M0	0.26 ± 0.01
M1	0.27 ± 0.01
M5	0.24 ± 0.01
M5*	0.24 ± 0.01

Sobre las probetas sometidas al ensayo de adsorción de agua, se realizó la desorción (Figura 66). En la Tabla XXII se presentan los valores de las variaciones de peso de los morteros por unidad de superficie (kg/m<sup>2</sup>), a diferentes tiempos. Se observa que al cabo de 24h los morteros con 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), presentan un peso superior al de los morteros sin sepiolita y con 1%. Los morteros con sepiolita requieren mayor tiempo para perder el agua que han adsorbido, ya que mientras los morteros sin sepiolita y con 1% de la misma alcanzan el peso inicial a las 72h, los morteros con 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), lo hacen a las 148h.

Tabla XXII  
Variaciones de peso de los morteros de cal con sepiolita sometidos al ensayo de adsorción.

Mortero	Kg/m <sup>2</sup> 24h.	Kg/m <sup>2</sup> 72h.	Kg/m <sup>2</sup> 148h.	Kg/m <sup>2</sup> 198h.
M0	0.054	0.04 x 10 <sup>-2</sup>	0.04 x 10 <sup>-2</sup>	0.04 x 10 <sup>-2</sup>
M1	0.047	0.02 x 10 <sup>-2</sup>	0.02 x 10 <sup>-2</sup>	0.02 x 10 <sup>-2</sup>
M5	0.076	1.93 x 10 <sup>-2</sup>	0.07 x 10 <sup>-2</sup>	0.06 x 10 <sup>-2</sup>
M5*	0.071	1.77 x 10 <sup>-2</sup>	0.03 x 10 <sup>-2</sup>	0.03 x 10 <sup>-2</sup>

## Desorción de morteros de cal con sepiolita

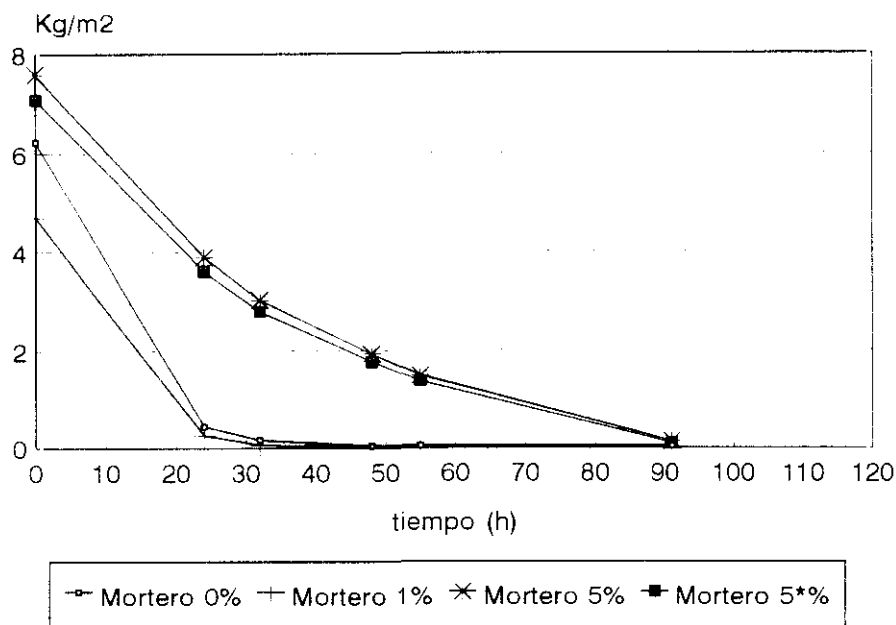


Figura 66

## e) adherencia de las teselas a los morteros

El ensayo de adherencia se ha realizado en base a la Norma UNE 83-822/92 (71), aunque con algunas modificaciones debidas a la particularidad de las piezas adheridas (teselas).

Debido al pequeño tamaño de la teselas ( $1\text{cm}^2$ ), se preparan las piezas en forma de "T" de dimensiones diferentes a las de la Norma. En el ensayo normalizado se rebajan las superficies que rodean a la pieza en forma de "T", de manera que se mide la adherencia de una de las caras de las piezas. En este ensayo debido al pequeño tamaño de las teselas ( $1\text{cm}^2$ ), no fue posible realizar el proceso de rebajado, por lo que se mide la adherencia de cinco de las caras de la tesela al mortero.

Debido a las numerosas variables modificadas en este ensayo con respecto al de la Norma 83-822/92, no podemos comparar los datos con otros existentes, solamente podremos comparar los dos

morteros estudiados, sin sepiolita y con 5% de la misma. Es un ensayo cualitativo pero no cuantitativo.

Se realizaron 14 medidas de adherencia de los morteros, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla XXIII.

Tabla XXIII

Adherencia de los morteros de cal con 0% y 5% de sepiolita

MORTERO	ADHERENCIA (Kp/cm <sup>2</sup> )
M0	7 ± 2
M5	7 ± 5

Se observa que los valores son próximos entre sí, aunque existe una gran dispersión en la medida de la adherencia de las teselas a los mortero con sepiolita.

#### V.5.- COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS.

##### V.5.1.- ENSAYOS EN CAMARAS

##### V.5.1.1.- CAMARAS CON GASES AGRESIVOS

Tal y como se indicó en el Apartado IV.7. de la Parte Experimental, se trabajó con tres gases diferentes: NO; SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>. Con cada uno de ellos se utilizaron cuatro condiciones:

- 1.- Ausencia de agua y oxidante (Gas)
- 2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante (Gas + O<sub>3</sub>)
- 3.- Presencia de agua y ausencia de oxidante (Gas + H<sub>2</sub>O)
- 4.- Presencia de agua y oxidante (Gas + O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O)

De esto se deduce que cada mortero, se expuso a 12 ambientes agresivos diferentes:

1.- NO	5.- SO <sub>2</sub>	9.- NO <sub>2</sub>
2.- NO + O <sub>3</sub>	6.- SO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	10.- NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
3.- NO + H <sub>2</sub> O	7.- SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	11.- NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
4.- NO + O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	8.- SO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	12.- NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O

A continuación se expresan los resultados, de las cuatro cámaras con sus respectivos ambientes agresivos. En cada caso, se expresan los resultados referentes a:

a) Variaciones de peso.

Se determinaron en todas las probetas, por diferencia de pesada antes y después de someter a las probetas al ensayo. Estas variaciones se determinaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

siendo  $P_f$  el peso de la muestra después de retirarlas de la cámara de exposición y  $P_i$  el peso inicial de la muestra, 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.

b) Análisis cualitativo y cuantitativo de los líquidos procedentes del lavado superficial de las muestras.

Solamente se realizó en los ambientes gas + H<sub>2</sub>O y gas + O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, pues son los ambientes en los que se realizó el lavado superficial de las muestras.

c) Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en H<sub>2</sub>O.

Inicialmente se determinó el pH de todas y cada una de las disoluciones. Posteriormente, se realizó el análisis cualitativo

y cuantitativo de las sales solubles presentes en esta disolución acuosa. Esta determinación de las sales solubles en agua, se realizó tanto sobre las muestras sometidas a las cámaras de ambientes agresivos, como sobre las muestras iniciales, es decir, que no habían sido sometidas a ningún ambiente agresivo.

d) Análisis mineralógico

Se realizó un análisis mineralógico de las muestras a través de DRX y espectroscopía IR. Sobre algunas de las muestras se realizó un raspado de la superficie, sobre el que se determinaron los componentes a través de espectroscopía IR.

e) Estudio microestructural

La superficie expuesta de las muestras, fue analizada a través de microscopía electrónica de barrido, con el fin de poder determinar la posible presencia de diferentes sales sobre las muestras.

\* CÁMARAS CON AMBIENTES DE NO

\* Variación de peso

Se determinaron las variaciones de peso expresada en % en peso en las probetas de los cuatro morteros sometidos a las cámaras con los cuatro ambientes agresivos de NO. Se producen pequeñas ganancias de peso, que no sobrepasan en ningún caso el 0.9%.

\* Análisis mineralógico

Las muestras extraídas de las cámaras, se molieron y se realizaron sobre ellas análisis mineralógicos por DRX y espectroscopía IR. Sobre los morteros se detectaron la presencia de cuarzo y calcita como componentes mayoritarios, no observándose la presencia de ningún tipo de nitrato. En las

muestras con 5% de sepiolita, ésta se detecta por DRX, por la presencia de una línea de difracción a  $2\theta = 7.4^\circ$  y por espectroscopía IR debido a una doble banda de vibración de los grupos silicatos en la región  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ .

Sobre algunas muestras se realizó un raspado superficial, con el fin de detectar la posible presencia de sales superficiales. En la Figura 67 se presenta el espectro IR de dichas muestras, no detectándose la presencia de bandas que no sean las características del cuarzo o de la calcita. Como ya hemos indicado en el caso de que los morteros contengan sepiolita en un porcentaje de 5% se detectan las bandas de silicatos anteriormente comentadas.

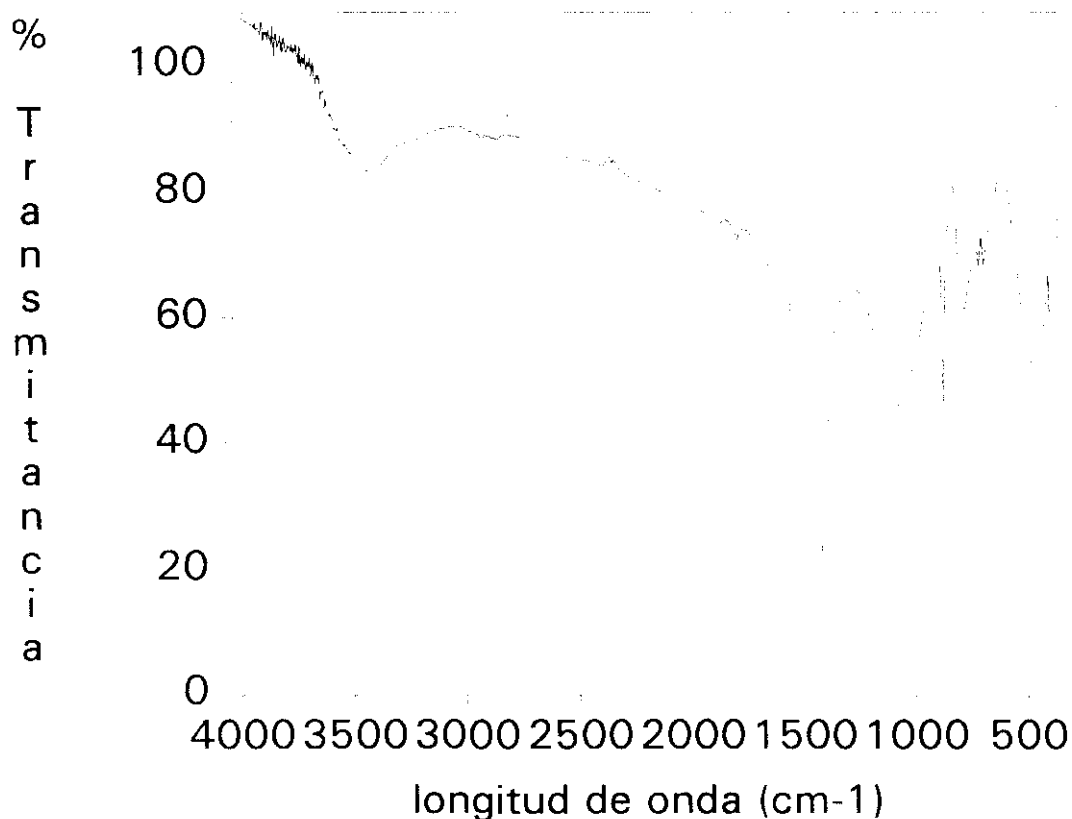


Figura 67

\* Estudio microestructural

A través de microscopía electrónica (SEM), no se detecta la morfología de ninguna fase que permita identificar la precipitación de alguna sal. Datos comprobados con la realización de análisis puntuales a través de la microsonda (EDX).

Los resultados del análisis de las sales solubles en agua y de los líquidos de lavado superficial de las muestras, se examinarán para cada una de los ambientes en los que puede trabajar la cámara.

1.- Ausencia de agua y oxidante  
(Ambiente NO)

\* Análisis de las sales solubles en agua

En los líquidos sobre los que se analizaron las sales solubles en agua, se determinó el pH, valores que aparecen recogidos en la Tabla XXIV.

Tabla XXIV

pH de las disoluciones de sales solubles en el ambiente de NO

Ambiente agresivo	pH M0	pH M1	pH M5	pH M5*
Mort. inic.	8.9	11.4	9.7	9.1
NO	8.8	10.7	11.2	9.1
NO+O <sub>3</sub>	8.9	11.4	11.3	9.0
NO+H <sub>2</sub> O	11.2	11.5	11.3	9.1
NO+O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	6.3	10.6	10.9	9.3

Los valores de pH de las sales solubles en agua, son básicos. Siendo los valores más bajos los que presentan los morteros sin sepiolita y con 5\*% de (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH). En general son valores similares a los que presentan las sales solubles en agua de los morteros sin someter a ningún ambiente

agresivo, excepto para el mortero M5, cuyo valor es ligeramente más básico.

Las concentraciones de los aniones inorgánicos ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) presentes en las sales solubles en agua, determinadas por cromatografía iónica, aparecen recogidas en la Figura 68. En esta gráfica se representan también los contenidos en  $\text{NO}_3^-$  presentes en sales solubles en agua de los morteros iniciales sin someterles a ningún ambiente agresivo, dichas concentraciones se mantienen prácticamente constantes para los cuatro morteros estudiados. No se ha detectado la presencia de ion nitrito en los morteros iniciales.

La concentración de ion nitrito en los cuatro morteros estudiados es muy baja, ya que no se superan en ningún caso los 0.2 ppm. La presencia de sepiolita, no modifica el contenido de ion nitrito detectado en las muestras.

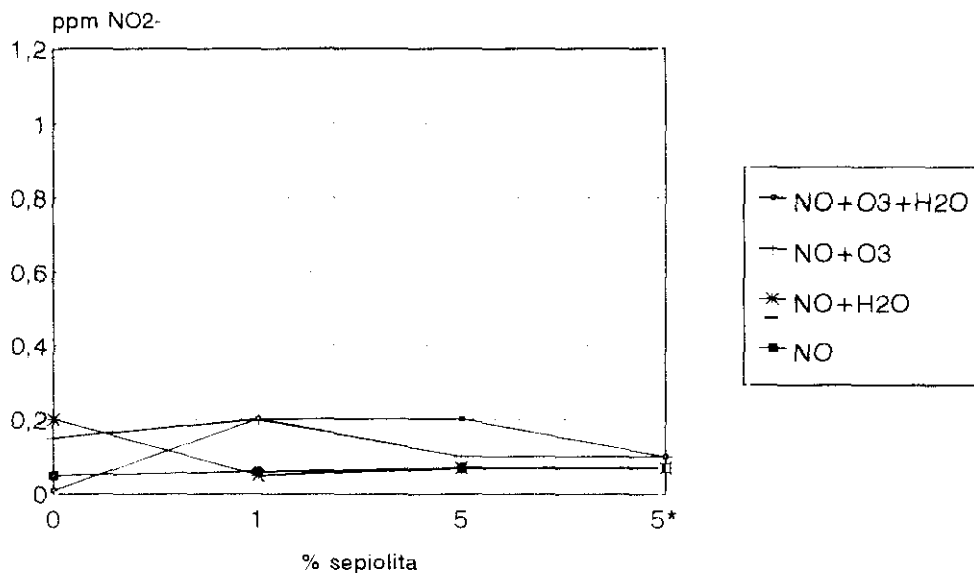
La cantidad de ion nitrato detectada en las sales solubles en dicho ambiente, es similar a la que presentan los morteros iniciales, próxima a 0.5 ppm. Al igual para el ion nitrito, no se observan modificaciones en los contenidos de ion nitrato, por la presencia de sepiolita en los mismos.

## 2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante (Ambiente $\text{NO} + \text{O}_3$ )

### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en agua

En la Tabla XXIV, se recogen los valores del pH de las sales solubles en agua de los morteros estudiados. Al igual que en el ambiente agresivo anterior (NO), el pH toma valores básicos, siendo superiores para los morteros M1 y M5. Al igual que en el ambiente anterior, el mortero con 5% de sepiolita presenta un valor de pH ligeramente más básico que el mortero sin someter a los ambientes de las cámaras agresivas.

ppm de ión nitrito presente en las sales solubles en agua en medio NO



ppm ión nitrato presente en las sales solubles en agua en medio NO

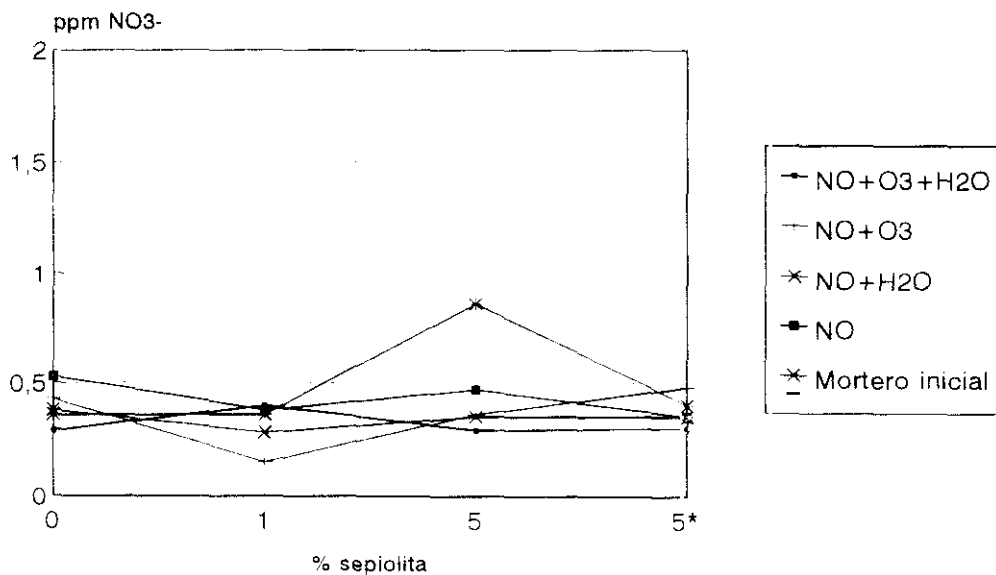


Figura 68

En el análisis de los aniones presentes, se detectan tanto nitritos, como de nitratos (Figura 68). Ambos se encuentran en concentraciones bajas. Siendo la concentración del ion nitrito inferior a 0.2 ppm y del ion nitrato no superior a 0.5 ppm. Con respecto a este último, su concentración es próxima a la del mortero inicial.

### 3.- Presencia de agua y ausencia de oxidante (Ambiente $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ )

#### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en agua.

El valor del pH de las disoluciones (Tabla XXIV) es próximo a 11 en todos los casos excepto para el mortero que lleva adicionado un 5\*% de (sepiolita+ $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OH}$ ), que toma el valor de 9.1. En este caso, los morteros M0 y M5, presentan valores de pH más básicos que el mortero inicial.

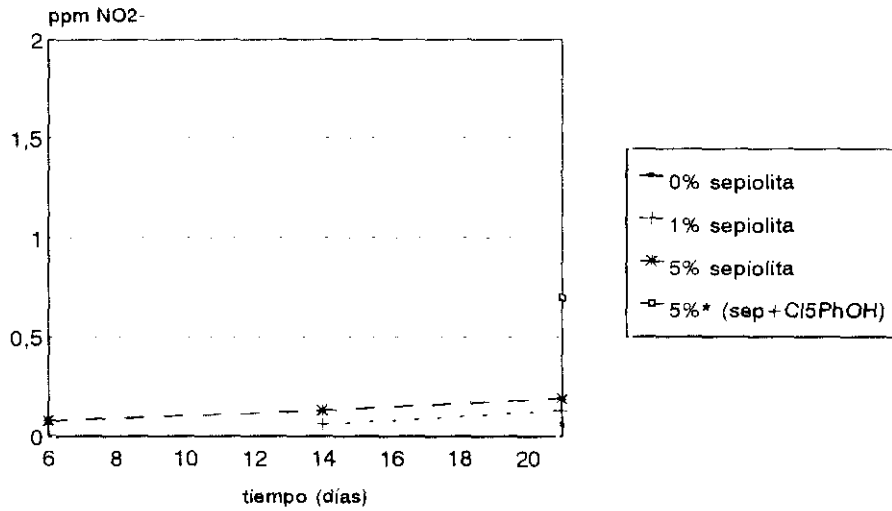
En las sales solubles en agua, se detecta tanto la presencia de iones nitrito, como de iones nitrato (Figura 68). Las concentraciones de ambos son muy bajas y similares a las determinadas en los ambientes agresivos anteriores.

#### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de los líquidos procedentes del lavado superficial de las muestras.

En la Figura 69 se presenta la evolución con el tiempo de los aniones presentes en dichos líquidos y determinados por cromatografía iónica.

Cabe indicar que las concentraciones de  $\text{NO}_2^-$  son prácticamente despreciables para todas las probetas, no superando en ningún caso los 0.7 ppm. Señalar además que no se ha detectado dicho ion en los morteros con 1 hasta los 14 días, mientras que con el 0% y 5\*% de (sepiolita+pentaclorofenol) solo se detecta al cabo de los 21 días de exposición.

ppm de ión nitrito presente en los líquidos de lavado superficial en medio NO+H2O



ppm ión nitrato presente en los líquidos de lavado superficial en medio NO+H2O

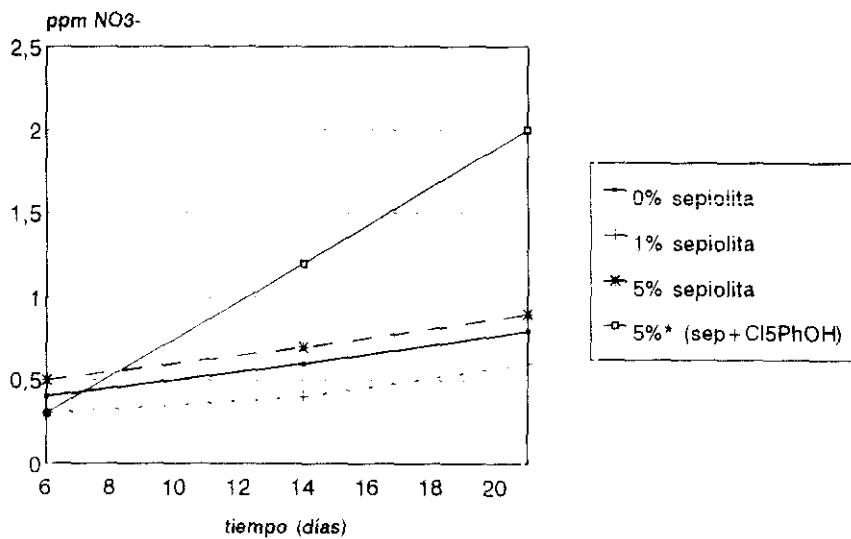


Figura 69

Con respecto al ion nitrato, su concentración es algo superior a la del ion nitrito, aunque para ningún mortero, se supera el valor de 2 ppm. En el caso de los morteros con 0%, 1% y 5% de sepiolita, el aumento de la concentración del ion nitrato analizado, es pequeño y similar para todos los morteros, alcanzando a los 21 días de exposición un valor no superior a 1 ppm. Cuando el mortero lleva además de sepiolita, pentaclorofenol, la concentración de iones nitrato es superior, alcanzándose al cabo de los 21 días de exposición una concentración de 2 ppm.

En la Figura 70 se presenta el contenido de sales totales determinados tanto en los líquidos de lavado superficial de las muestras, como en las sales solubles. En dicha figura se observa que el contenido de sales, es mayor en los líquidos de lavado superficial que en las sales solubles en agua, siendo la mayor diferencia para el mortero con 5\*% (sepiolita +Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH). Esto nos indica que la mayoría de las sales formadas se arrastran en el proceso de lavado.

sales presentes en el mortero sometido  
a ambiente de NO+H<sub>2</sub>O

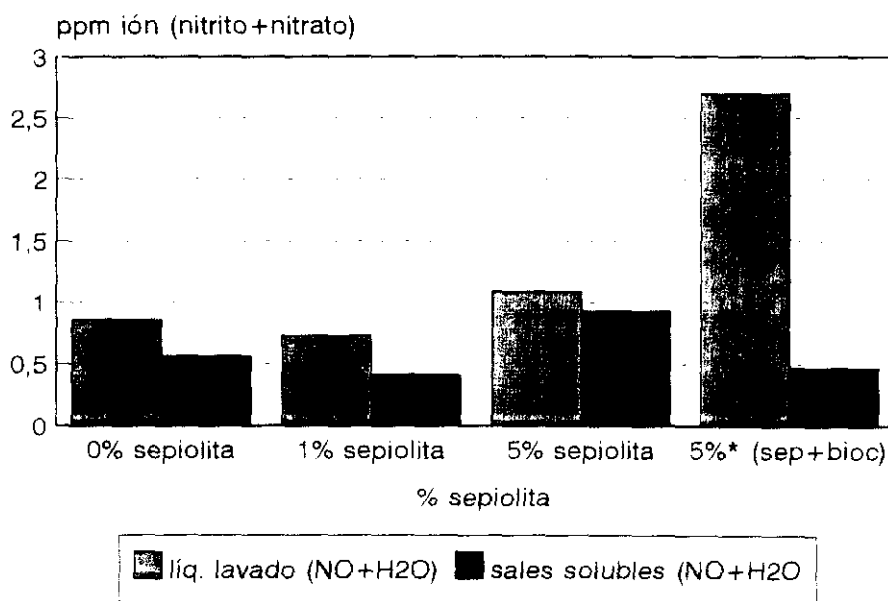


Figura 70

#### 4.- Presencia de agua y oxidante

(Ambiente  $\text{NO}+\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ )

##### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en agua.

El valor del pH de las disoluciones, mostrado en la Tabla XXIV, presenta valores básicos, excepto para el mortero M0, cuyo pH es 6.3.

Las concentraciones de los iones nitrito y nitrato, son similares a las determinadas en los ambientes anteriores.

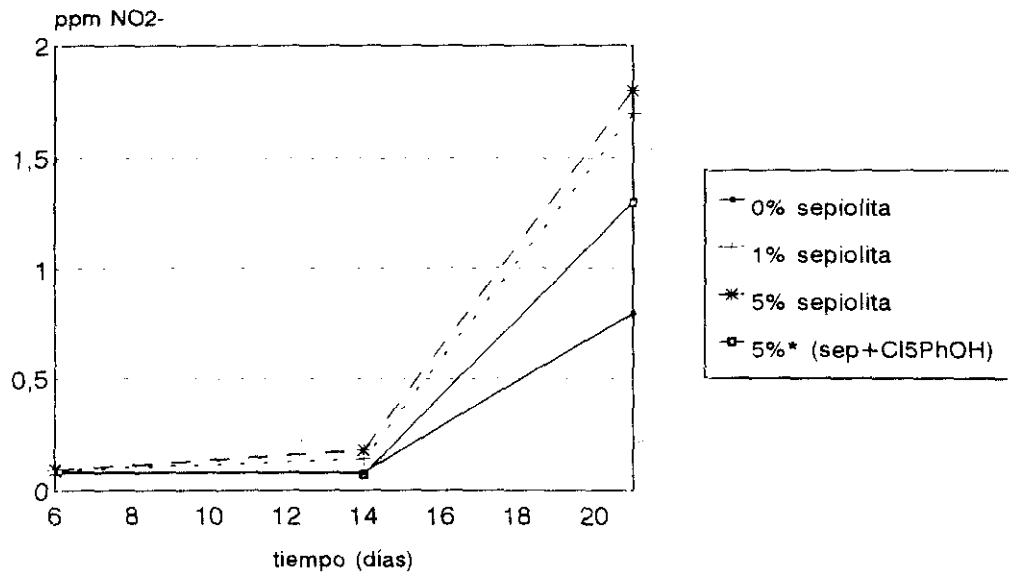
##### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de los líquidos procedentes del lavado superficial de las muestras.

En la Figura 71 se muestra la evolución de los aniones presentes en el líquido de lavado para las muestras expuestas al ambiente  $\text{NO}+\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ .

En este ambiente, se detecta la presencia de ion nitrito en todos los morteros, aunque en concentraciones siempre inferiores a 2 ppm. Señalar que en las primeras edades de estudio, se tienen concentraciones inferiores a 0.5 ppm, pero que a los 14 días de tratamiento sufren un ligero aumento llegando a los 21 días a alcanzar valores próximos a los 2 ppm.

En este ambiente las concentraciones de ion nitrato, aumentan con el tiempo de exposición de los morteros, siendo de nuevo el aumento más acusado para los morteros que tienen en su composición sepiolita y pentaclorofenol, alcanzándose al cabo de los 21 días de exposición, concentraciones próximas a los 8 ppm.

ppm de ión nitrito presentes en los líquidos de lavado superficial en medio NO+O3+H2O



ppm de ión nitrato presentes en los líquidos de lavado superficial en medio NO+O3+H2O

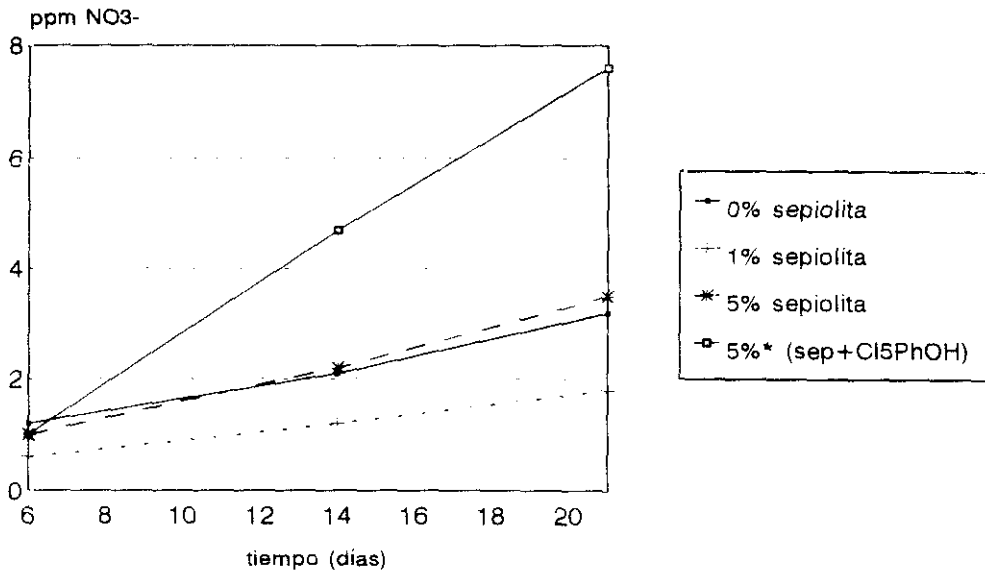


Figura 71

Comparando la evolución de la concentración del ion nitrito en este ambiente agresivo ( $NO+O_3+H_2O$ ) y el del ambiente sin oxidante ( $NO+H_2O$ ), cabe señalar que en este último prácticamente no se detecta la presencia del ion nitrito. En el medio con oxidante, sí se detecta, principalmente a partir de los 14 días de exposición. De cualquier manera, las concentraciones son relativamente bajas.

Comparando la evolución de las curvas de la concentración del ion nitrato en ambos ambiente, con y sin oxidante, puede decirse que presentan tendencias similares, aunque las concentraciones determinadas en ambiente con oxidante son cuatro veces superiores a las del medio sin oxidante.

sales presentes en el mortero sometido a ambiente de  $NO+H_2O+O_3$

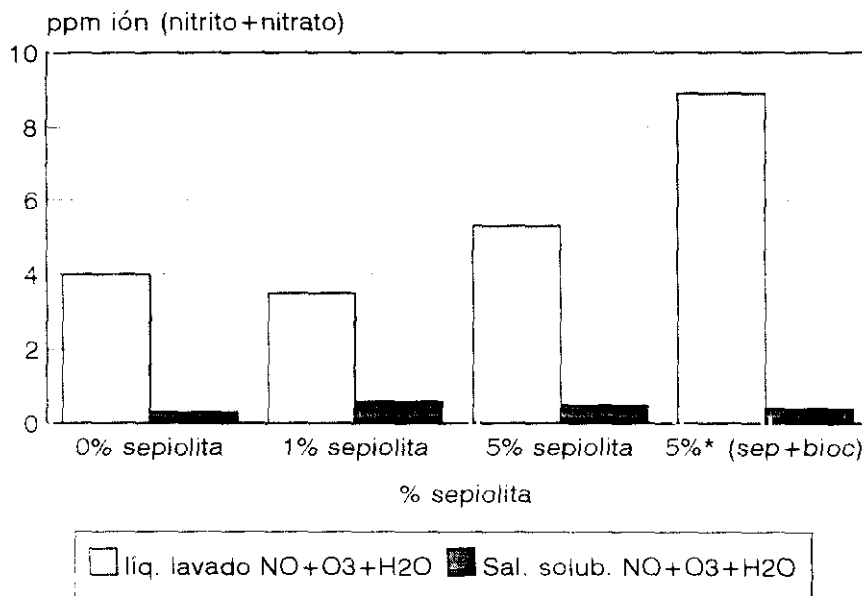


Figura 72

En la Figura 72 se presentan las concentraciones de sales presentes en las sales solubles en agua y en los líquidos de lavado superficial de los morteros. Al igual que en el ambiente anterior ( $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ) las concentraciones presentes en las sales solubles son inferiores a las determinadas en los líquidos de lavado superficial. Esto indica que de nuevo, la mayoría de las sales formadas, se han arrastrado en el proceso de lavado superficial de las probetas.

\* CAMARAS CON AMBIENTES DE  $\text{NO}_2$

\* Variación de peso

Se determinó el porcentaje de variación de peso de las muestras. A diferencia del medio  $\text{NO}$ , en éste se producen pérdidas de peso.

\* Análisis mineralógico

Al igual que en las muestras expuestas en las cámaras con ambientes de  $\text{NO}$ , se identifican tanto por DRX como por espectroscopía IR la presencia en todas las muestras de cuarzo y calcita.

En los morteros con porcentajes de sepiolita superiores al 1% se detectan las líneas de difracción y las bandas de absorción de dicho mineral.

Indicar la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en algunos morteros, que coincide con aquellos en los que el pH de las sales solubles en agua es 11 ó superior.

Sobre algunas muestras se raspó la superficie externa, realizando sobre ellas un espectro IR, en el que se detectan los mismos componentes que en la masa global del mortero.

\* Estudio microestructural

El estudio de la superficie expuesta a través de microscopía electrónica, detectó la morfología de las fases cuarzo y calcita, comprobados posteriormente por el microanálisis con la determinación de Ca y Si como componentes mayoritarios de la muestra.

El análisis de las sales solubles en agua y de los líquidos de lavado superficial, lo analizaremos en cada caso por separado.

1.- Ausencia de agua y oxidante

(Ambiente NO<sub>2</sub>)

\* Análisis de las sales solubles en agua.

En las disoluciones en la que se analizaron las sales solubles se determinó el pH, cuyos valores se recogen en la Tabla XXV.

Tabla XXV

pH de las disoluciones de sales solubles en ambientes de NO<sub>2</sub>

Ambiente agresivo	pH M0	pH M1	pH M5	pH M5*
Mort. inic.	8.9	11.4	9.7	9.1
NO <sub>2</sub>	8.3	8.2	12.0	8.2
NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	9.6	12.3	11.2	8.9
NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	8.2	12.3	11.9	8.6
NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	11.2	12.3	12.2	9.1

En este ambiente (NO<sub>2</sub>), el pH toma valores próximos a 8, excepto para el mortero M5, con 5% de sepiolita en su composición, cuyo pH es de 12.

En la Figura 73 se presenta la evolución, con el contenido

de sepiolita adicionada al mortero, de la concentración del ion nitrato presente en las sales solubles y cuantificados por cromatografía iónica. Se presentan los datos para los diferentes ambientes agresivos, así como para el mortero que no ha sido sometido a los mismos.

ppm de ión nitrato presente en las sales solubles en medio NO<sub>2</sub>

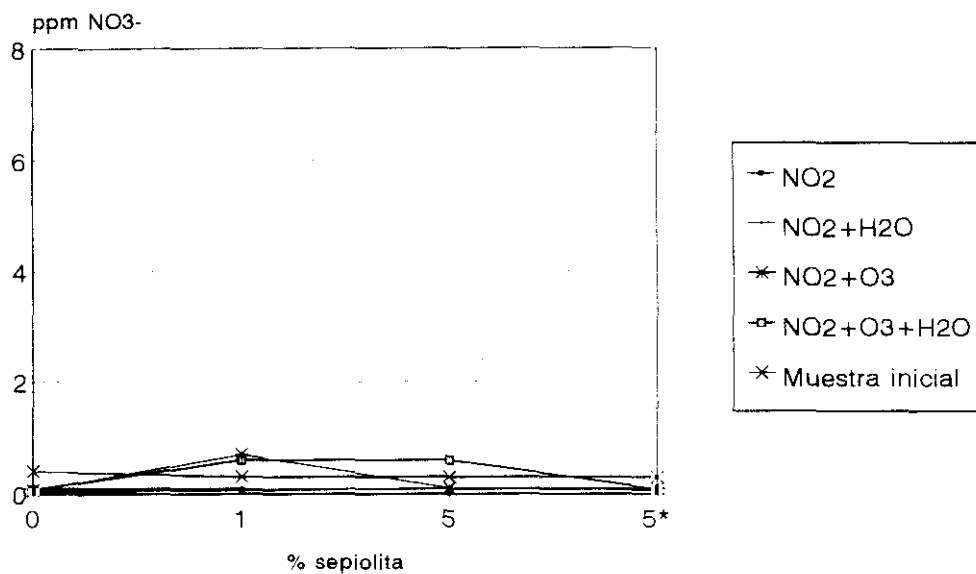


Figura 73

A diferencia de lo que ocurría en las cámaras con ambientes de NO, en los ambientes de NO<sub>2</sub>, no se detecta por cromatografía iónica la presencia de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en las sales solubles analizadas, para ninguno de los ambientes ni de los morteros.

Con respecto al ion nitrato, su contenido en las sales solubles, sufre pequeñas modificaciones con respecto al mortero inicial, sin someter a ningún tratamiento, manteniéndose prácticamente constante e independiente del tipo de mortero

estudiado. Dichas concentraciones no sobrepasan el valor de 1 ppm.

## 2.- Ausencia de agua y presencia de ozono

(Ambiente  $\text{NO}+\text{O}_3$ )

### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en $\text{H}_2\text{O}$ .

El valor del pH de las disoluciones (Tabla XXV) es para todos los morteros básico, tomando mayores valores, para los morteros M1 y M5.

La concentración de ion nitrato presente en las sales solubles en agua de los morteros (Figura 73) es muy baja y del orden de la detectada en los morteros iniciales.

## 3.- Presencia de agua y ausencia de ozono

(Ambiente  $\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}$ )

### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en $\text{H}_2\text{O}$ .

El pH de las sales solubles en agua toma valores básicos en todos los morteros, siendo los que presentan 1 y 5% de sepiolita, los que presentan valores más altos.

En lo que respecta a las sales solubles en agua, la concentración de iones nitrato, al igual que en los ambientes anteriores, es muy baja.

### \* Análisis de los aniones presentes en los líquidos de lavado superficial de las muestras.

En la Figura 74 se presenta la evolución con el tiempo de los aniones presentes en los líquidos de lavado de la superficie de las probetas sometidas al ambiente  $\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}$ . En este ambiente

no se detectó la presencia de nitritos en los líquidos recogidos.

ppm de ión nitrato presente en los líquidos de lavado superficial en medio  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

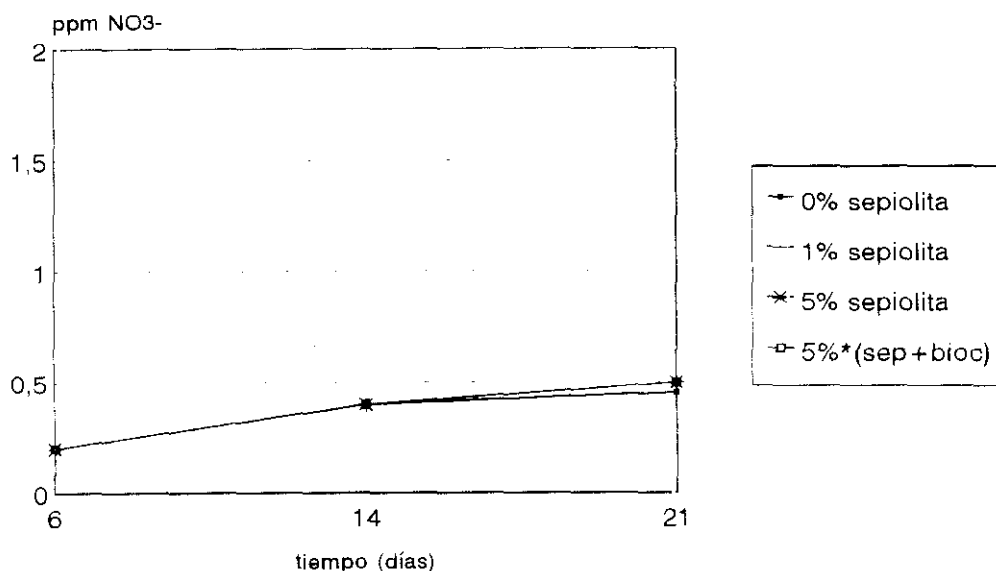


Figura 74

La concentración de ion  $\text{NO}_3^-$  presente en los líquidos de lavado de la superficie de las probetas aumenta ligeramente con el paso del tiempo exposición, tomando valores que no sobrepasan los 0.5 ppm.

En la Figura 75 se representa la concentración de sales presentes en las sales solubles en agua y en los líquidos de lavado superficial. La concentración analizada en estos últimos, es superior al determinado en las sales solubles en agua. Lo que indica que las sales formadas se arrastran en el proceso de lavado.

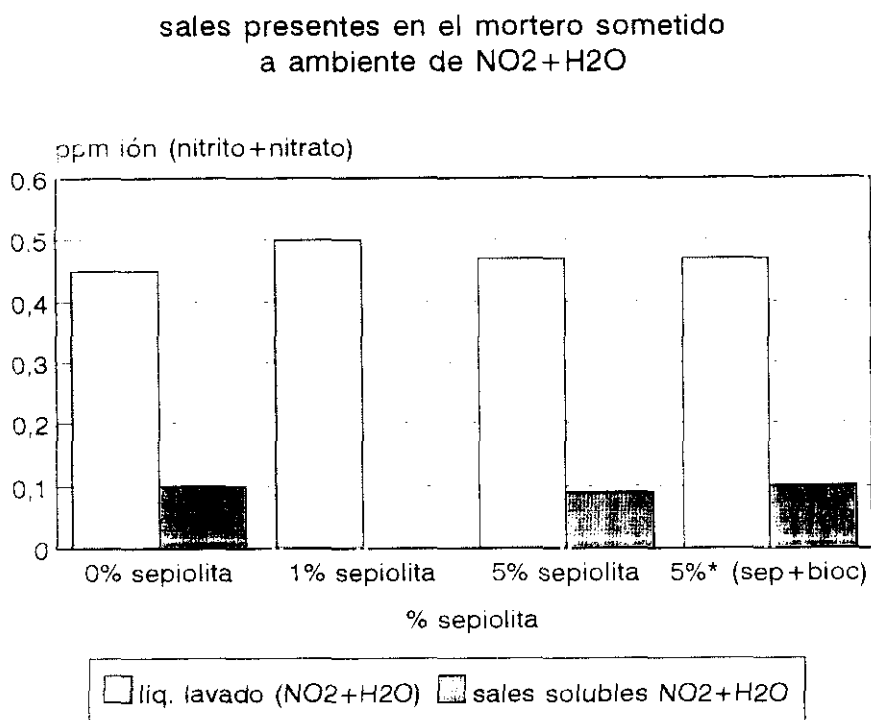


Figura 75

**4.- Presencia de agua y oxidante**

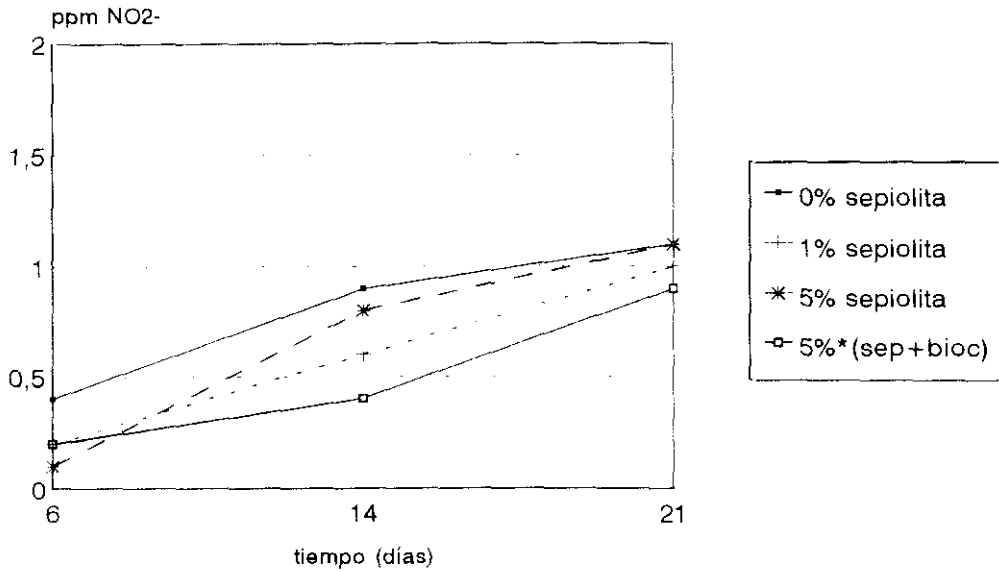
**(Ambiente NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O)**

**\* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en H<sub>2</sub>O.**

El valor del pH de las sales solubles en agua de los diferentes morteros, toma valores básicos (Tabla XXV). El mortero con sepiolita y pentaclorofenol, presenta un valor menor.

La concentración del ion nitrato presente en los morteros, es muy baja en todos los casos y similar a la presente en los ambientes anteriores.

ppm de ión nitrito presentes en los líquidos de lavado superficial en medio NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O



ppm de ión nitrato presentes en los líquidos de lavado superficial en medio NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O

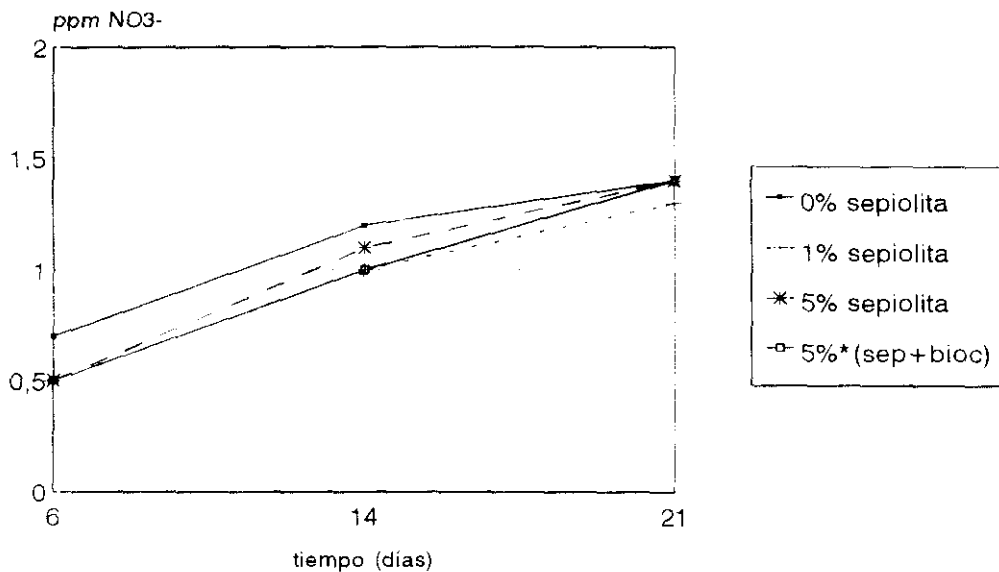


Figura 76

**\* Análisis de los aniones presentes en los líquidos de lavado superficial de las muestras.**

En la Figura 76 se presenta el análisis cuantitativo de los iones nitrito y nitrato en los líquidos de lavado de la superficie de las probetas expuestas en ambiente de  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

En este dichos líquidos de lavado superficial, sí se detecta la presencia de nitritos, cuya concentración aumenta a lo largo de los 21 días de exposición, tomando al cabo de este tiempo, valores próximos a 1 ppm. Un comportamiento análogo se encuentra al analizar el ion nitrato presente en los líquidos de lavado. Tomando, en este caso valores algo superiores, aunque no se llega a superar la concentración de 1.5 ppm.

Comparando los resultados para los ambientes con y sin oxidante (Figuras 74 y 76), podemos afirmar, que en el ambiente sin  $\text{O}_3$  no se detecta la presencia del ion nitrito, y la concentración de  $\text{NO}_3^-$  es tres veces inferior a la que presenta en ambiente con oxidante.

sales presentes en el mortero sometido  
a ambiente de  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$

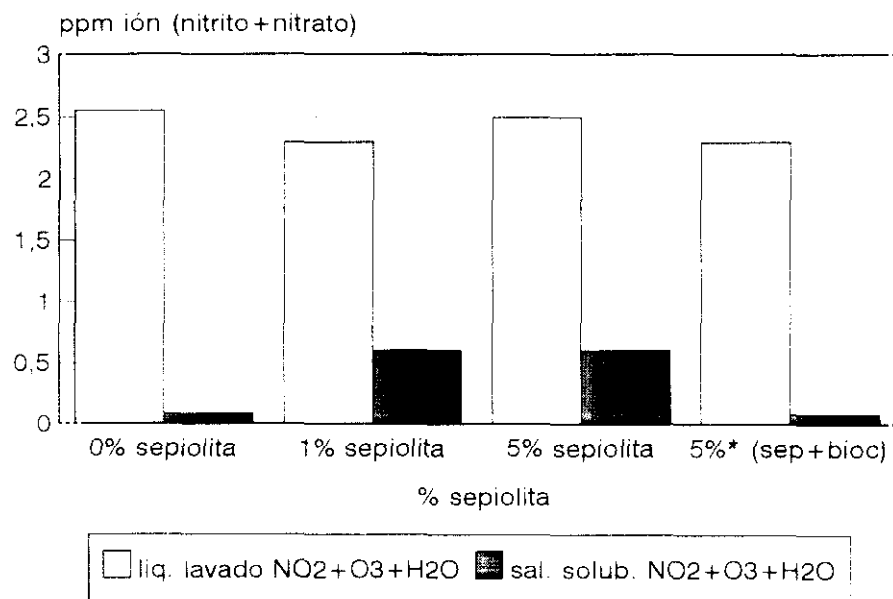


Figura 77

En la Figura 77 se presenta la concentración de sales presentes en los líquidos de lavado superficial y en las sales solubles en agua de los morteros estudiados. En todos los casos la concentración de sales es superior en los líquidos de lavado superficial, habiendo una mayor diferencia de concentraciones para los morteros sin sepiolita y con 5\*% (sepiolita + pentaclorofenol).

#### \*CAMARAS CON AMBIENTES DE SO<sub>2</sub>

##### \* Variaciones de peso

Las variaciones de peso experimentadas por las probetas, indican que se producen en todos los casos pequeños aumentos de peso, que en ningún caso sobrepasan el 1%.

##### \* Análisis mineralógico

Sobre las probetas expuestas a este ambiente agresivo, se realizó un análisis mineralógico a través de DRX y espectroscopía IR. Mediante ambas técnicas, se determinó la presencia de cuarzo y calcita. La presencia de sepiolita se detectó además en los morteros cuyo porcentaje sobrepasaba el 1%. En algunas muestras también se detecta la presencia de Ca(OH)<sub>2</sub>.

##### \* Estudio microestructural

El estudio realizado a través de SEM/EDX sobre la superficie externa de las probetas expuestas a los ambientes agresivos, no revela la presencia de ninguna morfología que indique la formación de ningún tipo de sal sobre las mismas.

Los líquidos de lavado superficial de las muestras y las sales solubles se analizarán separadamente en cada uno de los ambientes agresivos.

1.- Ausencia de agua y oxidante(Ambiente SO<sub>2</sub>)\* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en H<sub>2</sub>O.

El valor del pH de las disoluciones sobre las que se midieron las sales solubles en agua, se recogen en la Tabla XXVI.

Tabla XXVI

pH de las disoluciones de sales solubles en ambientes de SO<sub>2</sub>

Ambiente agresivo	pH M0	pH M1	pH M5	pH M5*
Mort. inic.	8.9	11.4	9.7	9.1
SO <sub>2</sub>	7.6	8.3	11.2	8.6
SO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	8.2	11.9	8.0	8.1
SO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	8.2	12.0	11.8	8.6
SO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	8.7	10.3	8.3	8.2

En todos los casos se tiene un pH superior a 7.

En la Figura 78 se presentan los valores de los porcentajes de los aniones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presentes en las sales solubles en agua determinadas por cromatografía iónica. Se indica también, el porcentaje de sales solubles presentes en las muestras iniciales cuyo valor es prácticamente constante y próximo 1.5 ppm.

En las muestras sometidas al ambiente SO<sub>2</sub>, la presencia de sepiolita aumentan ligeramente el porcentaje de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> determinado en las sales solubles, pasando de 3 ppm en el mortero sin sepiolita a 13 ppm para el mortero con 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH).

ppm de ión sulfato presente en las sales solubles en agua en medio SO<sub>2</sub>

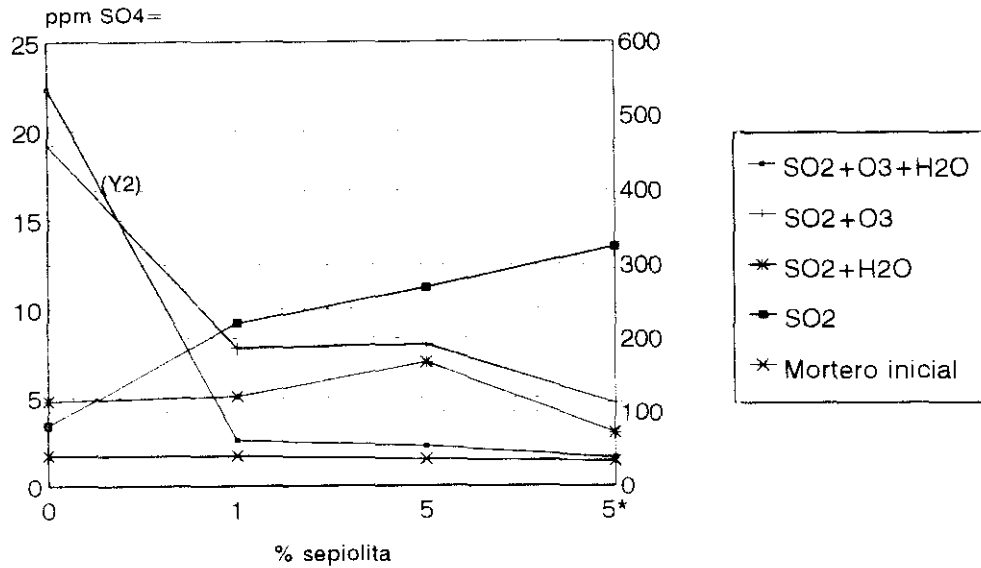


Figura 78

2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante (Ambiente SO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>)

\* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en H<sub>2</sub>O.

El pH de las disoluciones (Tabla XXVI) es próximo a 8 para todos los morteros, excepto para el que presenta 1% de sepiolita en su composición.

En este ambiente en el que existe oxidante (SO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>), la presencia de sepiolita disminuye el porcentaje de ion sulfato analizado en las sales solubles en agua, pasando de un valor cercano a 20 ppm para el mortero sin sepiolita hasta un valor próximo a 5 ppm (Figura 78).

### 3.- Presencia de agua y ausencia de oxidante (Ambiente $SO_2+H_2O$ )

#### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en $H_2O$ .

El pH de las disoluciones es básico para todos los morteros, siendo los valores superiores para los morteros con 1 y 5% de sepiolita en su composición.

En ambiente de  $SO_2+H_2O$ , las concentraciones de ion sulfato (Figura 78) prácticamente no se modifican con respecto a la presencia o ausencia de sepiolita, y los valores no superan los 8 ppm.

#### \* Análisis de los aniones presentes en los líquidos de lavado superficial de las muestras.

En la Figura 79 se presenta la evolución con el tiempo de las concentraciones de los iones sulfato determinados por cromatografía iónica, para los líquidos de lavado, en ambiente de  $SO_2+H_2O$ .

ppm de ión sulfato presentes en los líquidos de lavado superficial en medio  $SO_2+H_2O$

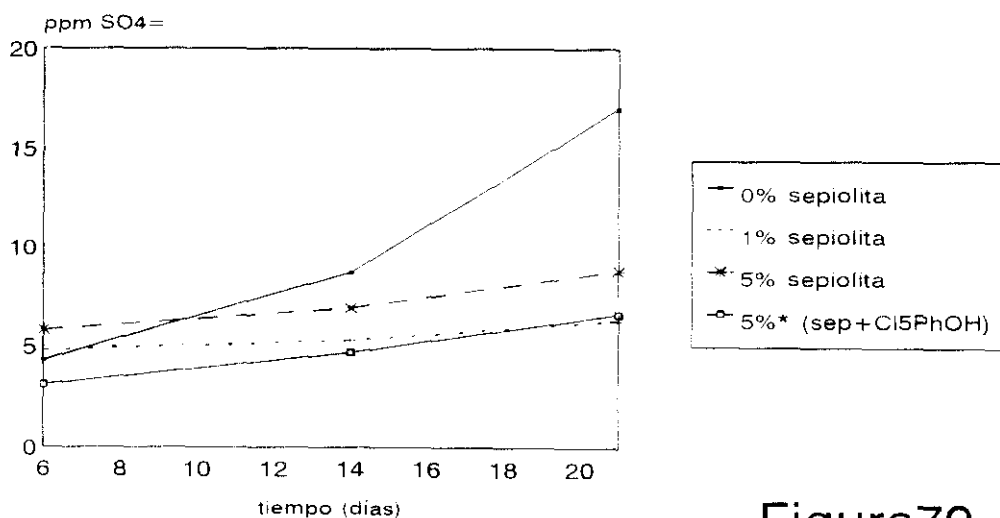


Figura79

*En ningún caso se detecta la presencia de iones sulfito.*

*En ambiente de  $SO_2+H_2O$ , la evolución de los iones sulfato analizados en los morteros con 1 y 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+ $Cl_5C_6OH$ ), es similar, de manera que aumenta ligeramente con el paso del tiempo, alcanzando concentraciones próximas a los 8 ppm al cabo de los 21 días de exposición. El mortero que no lleva sepiolita en su composición presenta un aumento más acusado en la concentración de dichos iones sulfato sobretodo a partir de los 14 días de exposición. En este caso al final del ensayo la concentración es próxima a los 18 ppm.*

*En la Figura 80 se presentan los contenidos de ion sulfato en las sales solubles en agua y en los líquidos de lavado superficial. Se observa que las concentraciones de las sales solubles son inferiores a las de los líquidos de lavado superficial.*

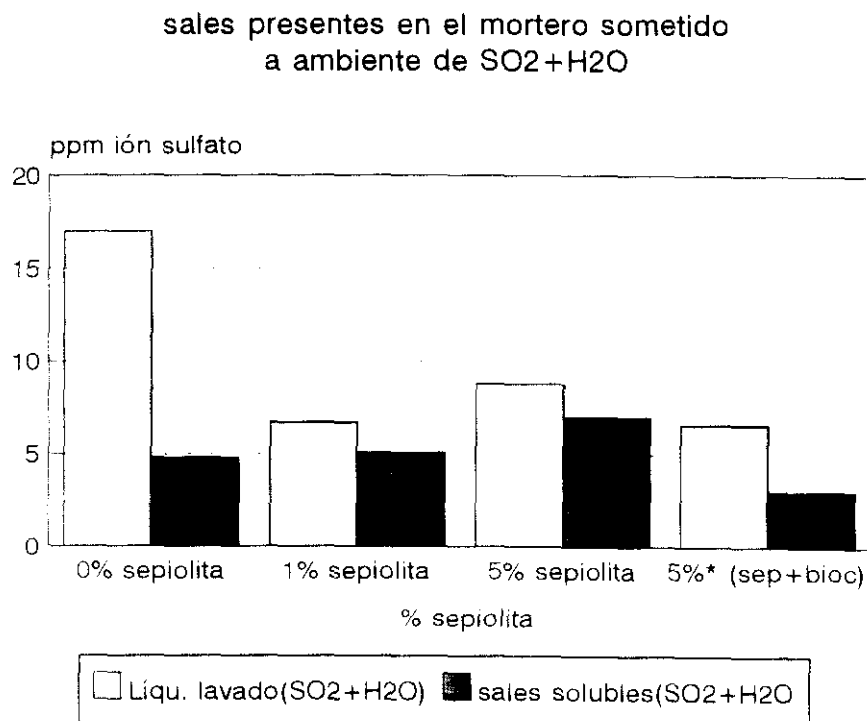


Figura 80

#### 4.- Presencia de agua y oxidante

(Ambiente  $SO_2+O_3+H_2O$ )

##### \* Análisis cualitativo y cuantitativo de las sales solubles en $H_2O$

El valor del pH de todas las disoluciones es básica, tomando valores próximos a 8, excepto para el mortero con 1% de sepiolita.

En este ambiente en el que existen conjuntamente agua y oxidante debemos señalar los elevados contenidos de ion sulfato del mortero sin sepiolita en medio  $SO_2+O_3+H_2O$  (536 ppm) (Figura 78). Este valor disminuye fuertemente, hasta valores próximos a los 40 ppm, cuando los morteros presentan sepiolita en su composición.

##### \* Análisis de los aniones presentes en los líquidos de lavado superficial de las muestras.

La evolución de los iones sulfato en los líquidos de lavado en ambiente  $SO_2+H_2O+O_3$  se presenta en la Figura 81. En los morteros con 0%, 1% y 5% de sepiolita prácticamente no se modifica la concentración de ion sulfato al cabo de los 21 días de exposición, siendo algo superior para los morteros sin sepiolita. Sin embargo, los morteros con sepiolita y biocida, experimentan aumentos en las concentraciones a lo largo del ensayo, siendo el aumento algo más acusado para el mortero que no presenta sepiolita en su composición.

Comparando los valores de ion sulfato presentes en los líquidos de lavado superficial de los morteros al cabo de los 21 días de exposición, podemos indicar que los contenidos son similares, independientemente de la presencia o no de oxidante. Solamente en el caso del mortero sin sepiolita, el contenido de ion sulfato es inferior en el ambiente en el que existe oxidante.

ppm de ión sulfato presentes en los líquidos  
de lavado superficial en medio  $\text{SO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

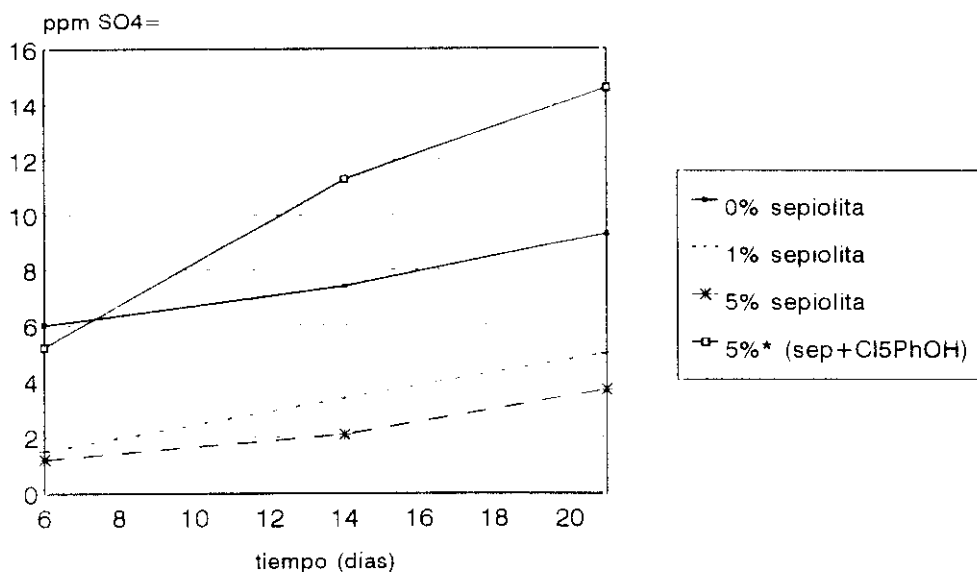


Figura 81

En la Figura 82 se representan las concentraciones de ion sulfato en los líquidos de lavado superficial y en las sales solubles. Se observa, que las concentraciones del ion son muy superiores en las sales solubles en agua, lo que indica que la mayoría de las sales formadas quedan retenidas en la superficie de las probetas.

En las cámaras en las que el ambiente es de  $\text{SO}_2$  las concentraciones de sales solubles en agua, son muy superiores a las detectadas en las cámaras con los otros dos medios,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

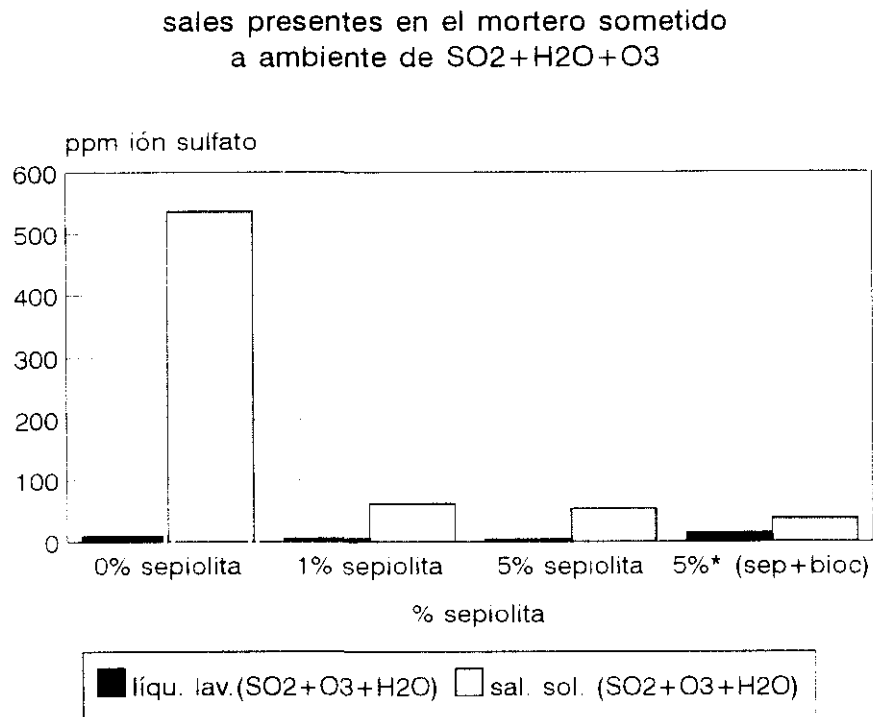


Figura 82

#### V.5.1.2.- ENSAYOS EN CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS

Como se indicó en el Apartado IV.7 de la Parte Experimental, se trabajó con dos ambientes agresivos: disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH 4.5 y disolución de "lluvia ácida" de pH 3.5. En ambos casos se determinó:

- a) pH de los líquidos de lavado superficial de las probetas.
- b) concentración de Ca y Mg de los líquidos de lavado superficial, determinados por absorción atómica.
- c) se realizó un estudio microestructural por SEM/EDX sobre las probetas sometidas a los ambientes agresivos anteriormente señalados.

d) mediante cromatografía iónica se realizó un análisis cuantitativo de  $SO_4^-$  y  $NO_3^-$  de las sales solubles en agua.

e) análisis mineralógico por DRX y espectroscopía IR de las muestras.

\* Medio  $H_2SO_4$  de pH = 4.5

a) pH de los líquidos de lavado superficial

Los líquidos de lavado superficial de las probetas, se recogieron a los 21, 50 y 65 días de exposición de las mismas, midiéndose a cada una de estas edades, el valor del pH de las disoluciones recogidas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 83. Puede verse, que en todos los casos el pH de los líquidos de lavado permanecen constante durante todo el ensayo, presentando valores que oscilan entre 7 y 8.

pH líquidos de lavado superficial  
en cámaras en medio  $H_2SO_4$

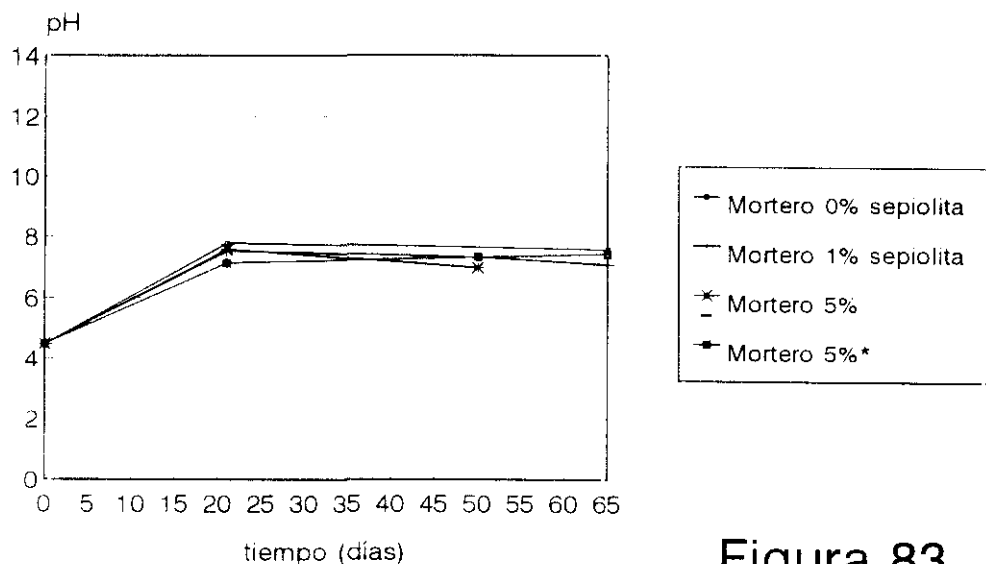


Figura 83

b) concentración de Ca y Mg de los líquidos de lavado superficial, determinados por absorción atómica.

En la Figura 84 se representa la evolución con el tiempo del contenido de Ca en los líquidos de lavado para los cuatro morteros estudiados. Son valores acumulativos, de manera que la concentración del elemento determinada para cada edad, es la suma de las concentraciones de las edades anteriores. De esta manera se determina la concentración total de cada elemento obtenida en los líquidos de lavado de las probetas, al cabo de 65 días.

ppm Ca de los líquidos de lavado superficial  
en cámaras de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

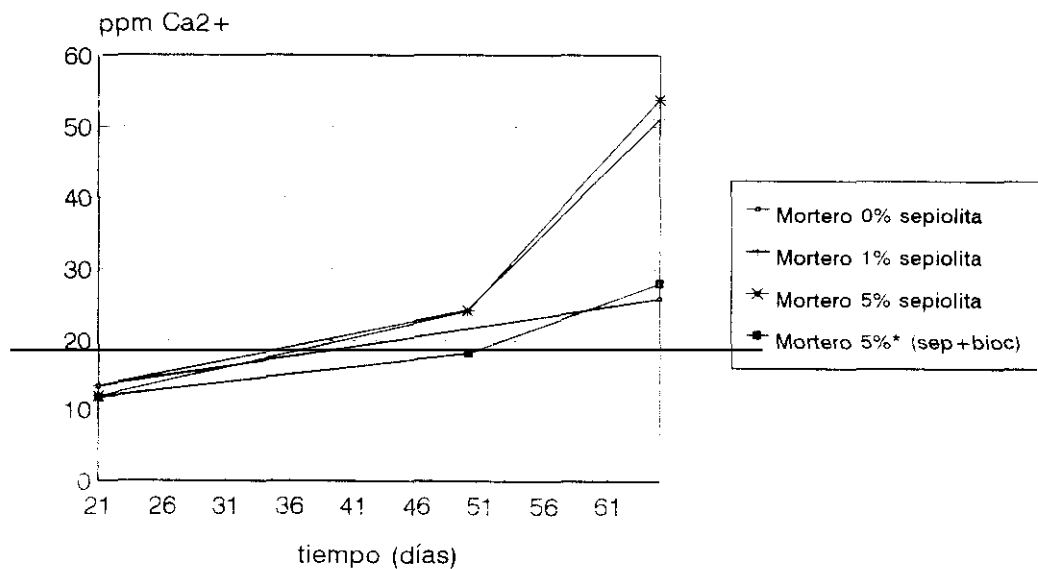


Figura 84

En la Figura 84 puede verse que el contenido de Ca presente en los líquidos de lavado superficial, aumenta con el tiempo, siendo el aumento más acusado, a partir de los 51 días de exposición. La concentración del calcio, después de los 65 días de estudio para los morteros con 1 y 5% de sepiolita, es próxima a 50 ppm, mientras que para los que presentan 0% sepiolita y 5%\*

(sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), es algo inferior a 30 ppm.

En la Figura 85 se presenta la evolución con el tiempo de la concentración de Mg. Se observa un comportamiento similar al descrito para el calcio, aunque en este caso las concentraciones de Mg son muy inferiores, no superando en ningún caso los 0.4 ppm.

### ppm Mg<sup>2+</sup> en los líquidos de lavado superficial en cámaras de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

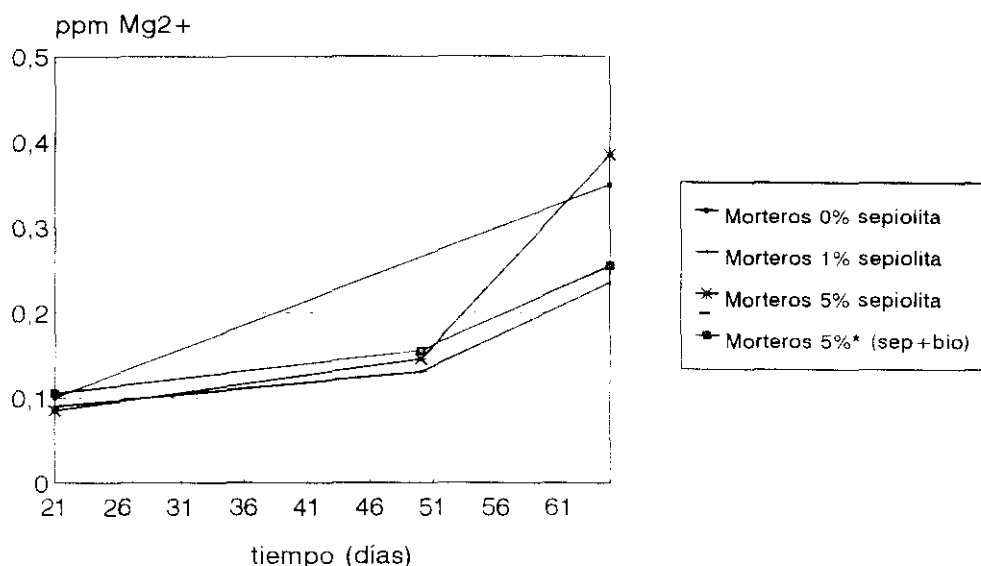


Figura 85

#### c) estudio microestructural

Se realizó un estudio microestructural a través de SEM/EDX, de la superficie exterior de las probetas, es decir, de la superficie expuesta al ambiente agresivo. En este estudio, no se observó la presencia de sales en el material, detectándose únicamente por EDX, la presencia de Ca y Si. Solamente en algunos casos muy puntuales se detectó pequeñas trazas de azufre. En los

morteros M5 y M5\*, se confirmó la presencia de pequeñas cantidades de Mg, hecho atribuible al mayor porcentaje de sepiolita en los morteros.

Además del estudio sobre la parte superficial de las muestras, se tomaron pequeños trozos de la parte interior de la probeta y también se observaron al microscopio, pudiéndose determinar que en el interior del mortero no se había producido la precipitación de ningún tipo de sal. Igualmente se pudo determinar que el mortero presentaba carbonato cálcico y sílice como componentes mayoritarios. En este caso, sin embargo, no se detectó por el microanálisis la presencia de azufre, lo que indica que de producirse algún tipo de ataque este era solamente superficial.

**d) análisis cualitativo de las sales solubles en agua**

ppm de ión sulfato en las sales solubles en agua de los morteros en cámaras de disolución ácida

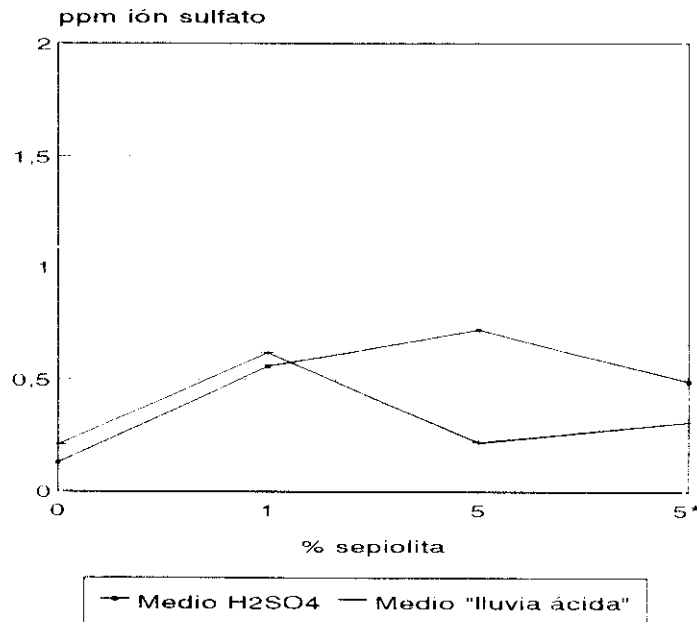


Figura 86

En la Figura 86 se muestran los porcentajes de ion sulfato presente en las sales solubles en agua. Lo primero que cabe señalar es que en ningún caso se tienen porcentajes superiores al 0.1%. Señalar además, que no se producen modificaciones significativas en el porcentaje de ion sulfato de las sales solubles en agua de los morteros, por adición ni de sepiolita, ni de sepiolita con biocida.

En las sales solubles en agua determinadas para estas probetas, no se detecta la presencia de nitratos.

#### e) análisis mineralógico de las muestras

El análisis mineralógico de las muestras se realizó a través de DRX y espectroscopía IR.

En las muestras analizadas por espectroscopía IR se detecta la presencia en todas ellas de las bandas de vibración características del cuarzo, la calcita y el hidróxido cálcico. Además en las muestras que presentan sepiolita en porcentajes superiores al 1%, también se observan las líneas de difracción características de la sepiolita.

#### \* Medio "lluvia ácida" pH=3.5

En lo que respecta a los ensayos realizados en la cámara en la que la disolución ácida es una "lluvia ácida", los líquidos de lavado superficial de las probetas, se recogieron a los 5, 14 y 65 días de ensayo. Sobre estos líquidos como en el caso anterior, se determinó el pH y las concentraciones de Ca y Mg.

#### a) pH de los líquidos de lavado superficial

En la Figura 87 se presenta la evolución del pH de los líquidos de lavado superficial de las probetas de los diferentes morteros, a las edades estudiadas. En esta figura, se observa que inicialmente el pH de todos los líquidos de lavado son iguales

y próximos a 8. Con el tiempo, el pH de dichos líquidos va disminuyendo, alcanzando a los 65 días de exposición pH ácidos, especialmente en el mortero con 5%\*(sep+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH) siendo su pH final 2.75. Los morteros con 5% y 0% de sepiolita presentan valores de pH de los líquidos de lavado superficial que oscilan entre 5 y 6. Para el mortero con 1% de sepiolita, la disminución del pH es menor, pues alcanza un valor final de 6.8.

### pH líquidos de lavado superficial en cámaras de "lluvia ácida"

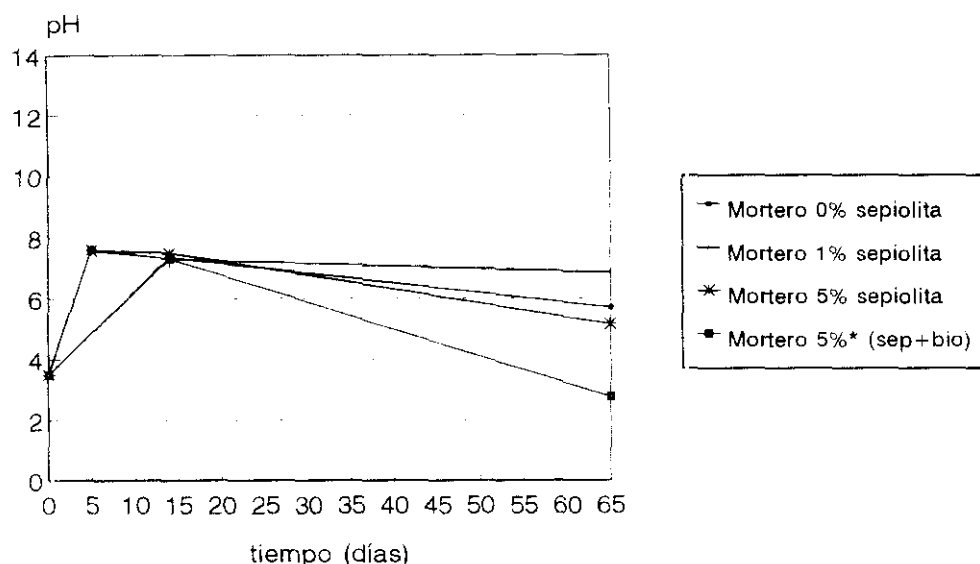


Figura 87

### b) concentración de Ca y Mg de los líquidos de lavado superficial

En la Figura 88 se recogen los datos referentes a los contenidos de calcio determinados por absorción atómica en los líquidos de lavado superficial recogidos al cabo de 5, 14 y 65 días. Como en el caso anterior, estos datos son acumulativos.

ppm Ca en líquidos de lavado superficial  
en cámaras de "lluvia ácida"

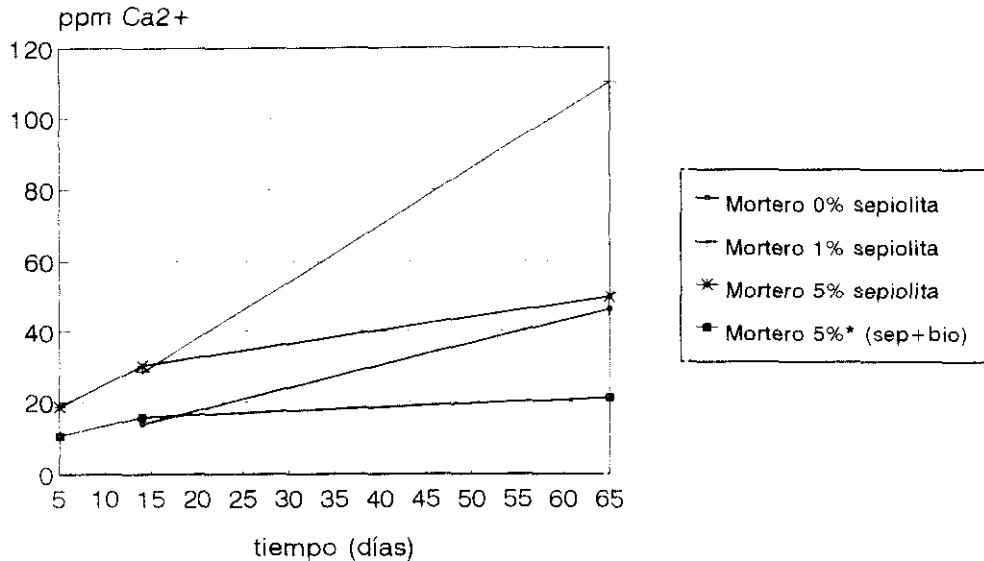


Figura 88

Se observa que la concentración de calcio, aumenta en los líquidos de lavado superficial, con el tiempo de exposición al ambiente agresivo. En los líquidos de lavado procedentes del mortero que presenta 1% de sepiolita, la concentración de Ca a los 65 días de exposición, es de 120 ppm, valor superior al encontrado en los líquidos de lavado de los otros morteros, ya que en este caso la concentración oscilaba entre 20 y 40 ppm.

Comparando estos datos con los obtenidos en medio  $H_2SO_4$  (Figura 84), puede verse que este medio es mas agresivo para los morteros con 1% de sepiolita, ya que el contenido final de Ca presente en los líquidos de lavado superficial, es 120 ppm en este medio, mientras que en medio  $H_2SO_4$  es algo superior a 50 ppm.

En la Figura 89 se presenta la evolución de la concentración de Mg en los líquidos de lavado superficial para los morteros

expuestos al medio "lluvia ácida". Se observan pequeños aumentos en las concentraciones de magnesio durante el ensayo.

ppm Mg<sup>2+</sup> en líquidos de lavado superficial  
en cámara de "lluvia ácida"

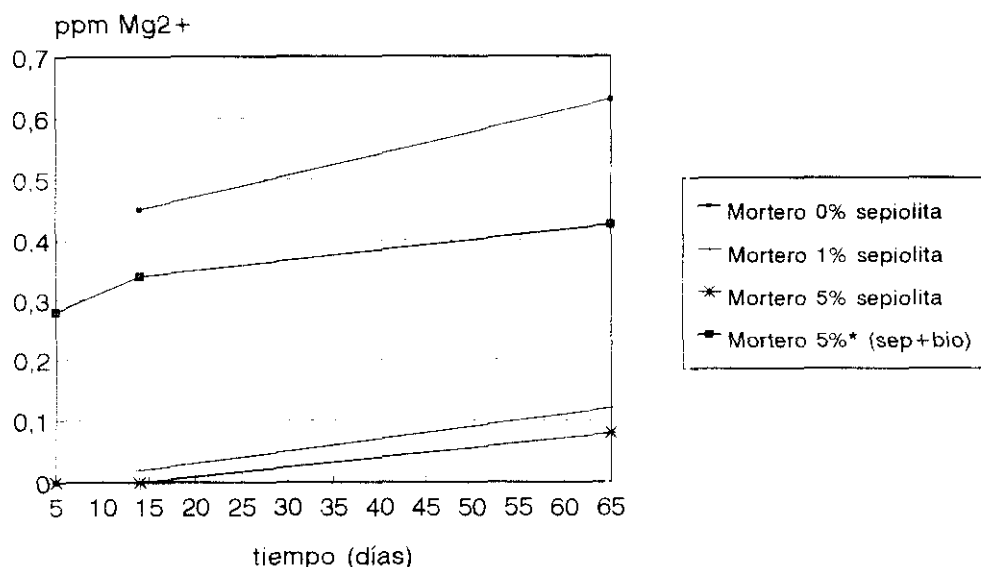


Figura 89

Como en el medio anterior ( $H_2SO_4$ ), las concentraciones de magnesio, son en todos los casos muy bajas, no superándose en ningún caso los 0.7 ppm del mismo.

c) estudio microestructural

En este caso también se estudiaron las probetas por SEM/EDX, no detectándose ninguna morfología que revelase la presencia de ningún tipo de sal. A través del microanálisis se detectó como en el caso anterior, la presencia de Ca, Si y en determinados casos muy puntuales pequeñas trazas de S. Para los morteros con mayor porcentaje de sepiolita, también se detectó la presencia de Mg.

**d) análisis cualitativo de las sales solubles en agua**

En la Figura 86 se presentan los resultados correspondientes al porcentaje de ion sulfato presente en las sales solubles en agua, de los morteros expuestos al medio agresivo denominado "lluvia ácida".

Como en el medio anterior ( $H_2SO_4$ ), se observa que el porcentaje de ion sulfato en los morteros no supera en ningún caso el valor de 1ppm, y su valor se mantiene prácticamente constante e independiente de la composición del mortero.

Con respecto al ion nitrato, en este medio, cabe señalar la presencia de pequeñas concentraciones, inferiores a 0.1ppm. Este valor no se ve modificado por la adición ni de sepiolita, ni de (sepiolita+ $Cl_5C_6OH$ ). Estos datos se recogen en la Figura 90.

ppm ión nitrato en sales solubles en agua de los morteros en cámaras de disolución ácida

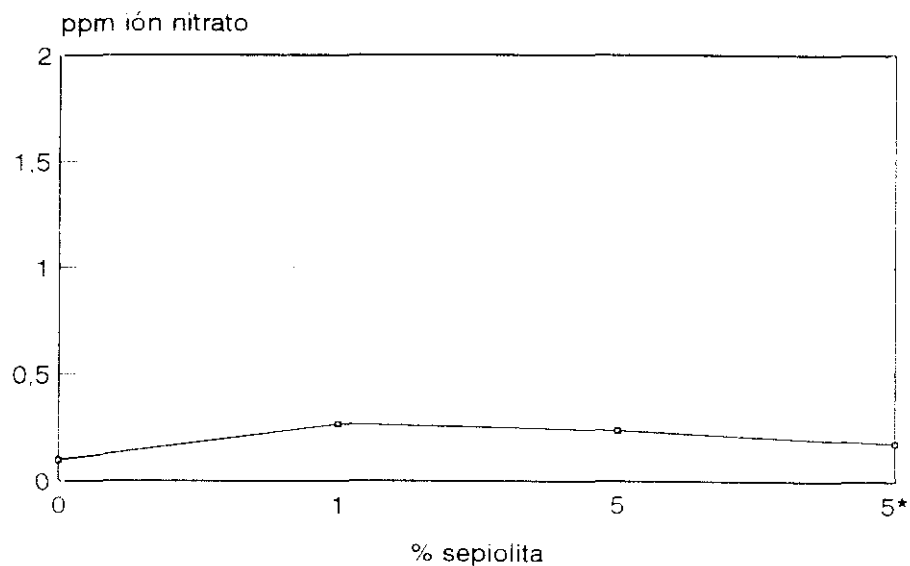


Figura 90

e) análisis mineralógico de las muestras.

Se determinaron los principales componentes de las muestras a través de DRX y espectroscopía IR.

Con respecto a los compuestos detectados por DRX, cabe señalar la presencia en todos los casos de calcita, cuarzo e hidróxido cálcico, aunque la intensidad de las líneas de éste último en el caso del mortero con 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH) es mucho menor. Reseñar que en el caso en el que exista en el mortero un porcentaje de sepiolita superior al 5%, aparece una línea de difracción ancha en  $2\theta = 7.40$ , característica de la arcilla.

El espectro IR de las muestras en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , presenta para todas ellas las bandas de vibración características de la calcita y del cuarzo. En las muestras con 5% de sepiolita y 5\*% de (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), además se observan las bandas de vibración de la sepiolita. En todas las muestras excepto en la que presenta 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), aparece una absorción a  $3640\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración de los grupos OH<sup>-</sup> del hidróxido cálcico.

Sobre estas muestras se realizó un pequeño raspado superficial, que fue analizado por espectroscopía IR. En la muestra que contiene 5% de sepiolita, se detectó un pequeño hombro a la frecuencia de  $1387\text{ cm}^{-1}$ , que indican la presencia en la muestra de una pequeña cantidad de nitratos.

V.5.2.- ENSAYOS DE HIELO/DESHIELO

En las Fotografías 10 y 11, se presentan las probetas antes y después de someterlas a los 25 ciclos. El primer examen visual, indica que los morteros no han sufrido grandes modificaciones en su aspecto externo.



Fotografía 10



Fotografía 11

En la Tabla XXVII se representan los valores de la porosidad accesible al agua y densidad, para cada uno de los morteros, comparados con los valores correspondientes al mortero inicial. Cada valor se obtiene como media de tres.

Tabla XXVII

Densidad y porosidad accesible al agua en los morteros sometidos a 25 ciclos hielo/ deshielo

Muestra	Mortero inicial		Mortero sometido ciclos	
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (% volumen)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (% volumen)
M0	1.81 ± 0.01	30.62 ± 0.01	1.83 ± 0.01	31.53 ± 0.01
M1	1.80 ± 0.01	30.83 ± 0.01	1.80 ± 0.01	32.46 ± 0.01
M5	1.73 ± 0.01	30.53 ± 0.01	1.73 ± 0.01	35.17 ± 0.01
M5*	1.75 ± 0.01	30.09 ± 0.01	1.77 ± 0.01	33.90 ± 0.01

Las probetas sometidas a ciclos, presentan valores de porosidad accesible al agua, próximos a los del mortero inicial. Únicamente el mortero que tiene un 5% de sepiolita en su composición, presenta un valor de porosidad algo más elevado.

En lo que respecta a la densidad, los morteros con 5% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), presentan un valor algo inferior (1.7 g/cm<sup>3</sup>) al de los morteros sin sepiolita y con 1%. Esto se produce tanto antes como después de someterlos a los ciclos hielo/deshielo.

En la Tabla XXVIII se muestran los valores de la resistencia a compresión de las muestras sometidas a ciclos y junto a los de los morteros iniciales, sin someterles a ningún tratamiento. Los valores se obtienen como media de cuatro probetas.

Se observa que para los morteros M0, M1 y M5, la resistencia a compresión prácticamente no se modifica y tiene un valor próximo a 4MPa. Además, este valor es similar al que presentaban los morteros iniciales. Con respecto al mortero M5\*, aparentemente tiene un valor superior de resistencia, pero el

error de la medida es también superior, por lo que podemos considerar que el valor es similar al del resto de los morteros, y al del mortero sin someter a los ciclos.

Tabla XXVIII

Resistencia a compresión de los morteros sometidos a ciclos

Muestra	Resit. compr. (MPa)(ciclos)	Resist. compr. (MPa) (inicial)
M0	4.3 ± 1.5	5.4 ± 1.0
M1	4.3 ± 1.3	4.8 ± 1.5
M5	4.4 ± 0.9	5.2 ± 0.5
M5*	7.4 ± 3.4	4.1 ± 0.5

Los morteros sometidos a los 25 ciclos hielo/deshielo, fueron inoculados con dos tipos de microorganismos, Gloeotheca sup. y Aspergillus niger, no observándose en ninguno de los casos el crecimiento de los mismos.

### V.5.3.- ENSAYOS DE CRISTALIZACION DE SALES

#### V.5.3.1.- CRISTALIZACION EN MEDIO NaCl

Las probetas se sometieron a 15 ciclos de cristalización de sales, después de los cuales se eliminó el exceso de NaCl que existía en las probetas, y sobre ellas se realizaron las siguientes determinaciones:

- a) variaciones de peso
- b) resistencias a compresión
- c) porosidad accesible al agua
- d) densidad aparente
- e) crecimiento de microorganismos

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XXIX. Los valores relativos a la variación de peso son la media de 5 medidas. La resistencia a compresión se determinó como valor medio de 3 probetas.

Tabla XXIX

Propiedades físico-mecánicas de los morteros sometidos a ciclos de cristalización de NaCl.

Mortero	% pérdida peso	Resistencia comp. (MPa)	Porosidad acc. H <sub>2</sub> O (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
M0	1.5 ± 0.3	8.2 ± 0.8	29.1 ± 0.01	1.8 ± 0.01
M1	1.2 ± 0.1	6.7 ± 1.6	32.2 ± 0.01	1.8 ± 0.01
M5	2.2 ± 0.4	5.7 ± 1.7	30.0 ± 0.01	1.7 ± 0.01
M5*	1.1 ± 0.1	8.4 ± 1.0	32.8 ± 0.01	1.7 ± 0.01

a) Variaciones de peso

Las variaciones de peso son pequeñas en todos los casos, próximas al 1%, excepto en el caso del mortero con sepiolita y biocida en el que la pérdida es algo superior al 2%. Estas pérdidas de peso se han podido producir en el proceso de lavado de las probetas para eliminar el exceso de sal existente sobre las mismas.

b) Resistencias a compresión

De estos datos se puede deducir que los valores de las resistencias son similares en todos los casos, siendo algo superiores para los morteros sin sepiolita y con 5% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH). Los valores de las resistencias son similares a las del mortero inicial.

c) Porosidad accesible al agua

Los valores de la porosidad accesible al agua, son próximos al 30% del volumen total, siendo ligeramente superiores, para los morteros con 1% de sepiolita y 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH).

d) Densidad aparente

Los valores de la densidad aparente no se modifican prácticamente, y en todos los casos toma un valor próximo a 1.8

g/cm<sup>3</sup>.

e) Crecimiento de microorganismos

Sobre los morteros M5\* sometidos a los 15 ciclos se realizó un ensayo de crecimiento de dos tipos de microorganismos:

\* Cianobacteria: Gloeotheca sup.

\* Hongo: Aspergillus niger

En los ensayos de crecimiento de microorganismos se observa que las probetas inoculadas con hongos, son rápidamente colonizadas y cubiertas por los micelios de los mismos. En lo que respecta a las cianobacterias, no se observa su crecimiento.

**V.5.3.2.- CRISTALIZACION EN MEDIO Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En este medio, las probetas se introdujeron en una disolución al 7% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O y se sometieron a ciclos de humedad/secado, de manera que en la fase de secado, se producía la cristalización de la fase pentahidratada, cuyo volumen es 10 veces superior al de la fase anhidra. Esta cristalización en el interior de los morteros, produce la rotura de los mismos a los 10 ciclos. Debido al estado en el que quedaron las probetas (Fotografía 12), sobre estas probetas, sólo se determinó la pérdida de peso producida en las mismas, que aparece recogida en la Tabla XXX. Estas variaciones de peso se determinaron como valor medio entre 5 datos. Es interesante destacar, que los morteros con 0%, 1% sepiolita y el mortero con 5%\* (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), presentan una pérdida similar y cercana al 11%, mientras que el mortero con 5% de sepiolita presenta una pérdida de peso prácticamente la mitad (5.8%).

Sobre los morteros que tenían biocida en su composición, se realizó un ensayo de inoculación y crecimiento de los microorganismos descritos en el Apartado IV.8 de la Parte Experimental, comprobándose que no se producía el crecimiento de

los mismos.

Tabla XXX

Variación de peso de los morteros sometidos a ciclos de cristalización en medio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Mortero	Pérdida peso (%)
M0	$11.3 \pm 3.9$
M1	$11.9 \pm 4.2$
M5	$5.8 \pm 2.1$
M5*	$11.6 \pm 2.1$



Fotografía 12

## **VI.- DISCUSSION**

**VI.- DISCUSION****VI.1.- CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS****VI.1.1.- CAL APAGADA  $\text{Ca}(\text{OH})_2$** 

Del análisis químico, de la cal apagada (Tabla VIII), podemos afirmar que es un material de gran pureza, ya que no se detecta  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como impureza, presentando el resto de los óxidos un porcentaje inferior al 2%. Mediante el análisis mineralógico, se determina que la fase mayoritaria es el hidróxido cálcico, siendo el  $\text{CaCO}_3$ , en forma de calcita, la principal impureza.

**VI.1.2.- ARIDO SILICEO**

El análisis químico del material (Tabla IX), indica la elevada pureza del árido utilizado, en el que prácticamente el 99% de la muestra es  $\text{SiO}_2$ . A través del análisis mineralógico se comprueba que la fase presente es cuarzo  $\alpha\text{-SiO}_2$ , no detectándose además la presencia de ningún componente minoritario.

**VI.1.3.- SEPIOLITA COMERCIAL**

Si el Mg presente en la muestra inicial procede únicamente de la sepiolita, y teniendo en cuenta el análisis químico del mineral (Tabla X), se puede deducir que la pureza del mismo en cuanto a la sepiolita es del 78%, siendo el 22% restante debido a los componentes minoritarios.

El análisis mineralógico de la muestra, permite afirmar que los componentes minoritarios son: calcita, cuarzo y mica. Si se considera que todo el CaO determinado en el análisis químico, proviene de la descarbonatación de la calcita, el porcentaje de  $\text{CaCO}_3$  presente en la muestra es del 9.16%.

El estudio térmico realizado a la muestra de sepiolita

comercial, ha permitido conocer el comportamiento y las transformaciones que han experimentado sus componentes, (ya sean mayoritarios como la sepiolita o minoritarios como el cuarzo, calcita, etc.), cuando fueron sometidos a calentamientos a temperaturas comprendidas entre 25° y 1000°C.

La señal endotérmica (Figura 20) observada en la curva de ATD a 97°C se debe en su mayor parte a la pérdida del agua físicamente absorbida en la sepiolita, y que se denomina higroscópica y/o zeolítica. En la Figura 91, en la que se presenta la estructura de la sepiolita, este tipo de agua es el que se encuentra en el interior de los canales zeolíticos, y que se denomina Tipo II. Esta señal endotérmica lleva asociada una pérdida de peso del 6.69%, que nos indica la cantidad de agua higroscópicamente unida a la muestra y mayoritariamente a la molécula de sepiolita, y que depende de la humedad relativa. Esta pérdida de agua no produce ninguna modificación en la estructura de la sepiolita. Hecho que puede comprobarse además por el espectro IR y el difractograma de la muestra tratada a 200°C, ya que ambas permanecen inalteradas respecto a las correspondientes a la muestra inicial.

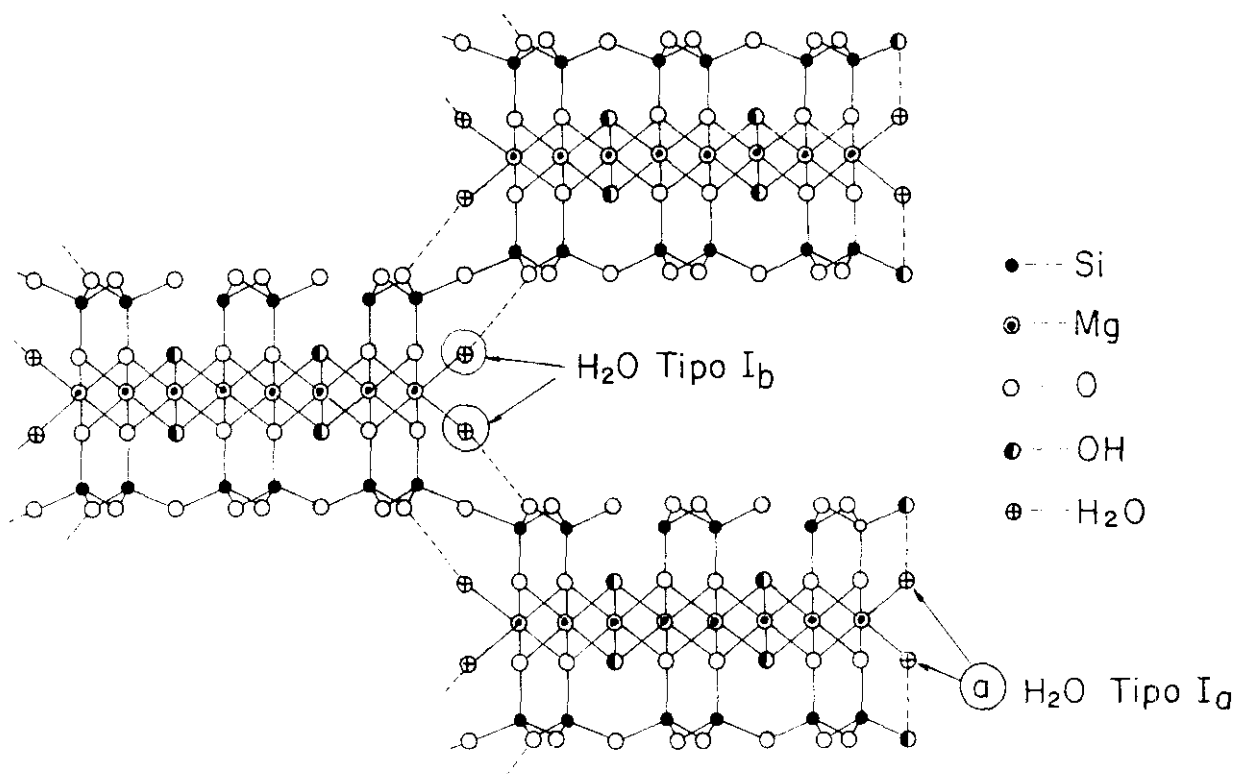


Figura 91

El espectro IR en la región  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  de la muestra tratada a  $200^{\circ}\text{C}$ , presenta cuatro bandas. La primera a  $3728\text{ cm}^{-1}$  es debida a las vibraciones de los grupos SiOH. En los registros IR presentados por otros autores en la bibliografía, (78), (80), (81), (82) esta banda aparece a menores frecuencias ( $3720-3718\text{ cm}^{-1}$ ). Estas diferencias pueden ser debidas al proceso de preparación de las muestras, tal y como queda patente en los espectros realizados por Ahlrichs et al. (78) sobre muestras de sepiolita registradas en diferentes condiciones (KBr, Nujol, Fluorolube y lámina soportada).

La segunda banda aguda aparece a la frecuencia de  $3680\text{ cm}^{-1}$ . En la bibliografía (78), (81) existe unanimidad en admitir que dicha banda es debida a la vibración de los grupos  $(\text{Mg})_3\text{OH}$ . Esto corresponde al agua de coordinación denominada Tipo III (Figura 91).

Finalmente la presencia de dos bandas agudas a  $3628$  y  $3557\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de los grupos  $\text{OH}^-$  del agua de cristalización denominada Tipo I (Figura 91).

En este trabajo vamos a denominar agua de Tipo  $I_a$  a la que produce las vibraciones a la frecuencia mayor,  $3628\text{ cm}^{-1}$ , y agua Tipo  $I_b$  a la que produce las vibraciones a la menor frecuencia,  $3557\text{ cm}^{-1}$ .

Las dos siguientes señales endotérmicas, que aparecen en la curva de ATD (Figura 20), se deben a la pérdida sucesiva de las cuatro moléculas de agua de cristalización, (Tipo  $I_a$  y  $I_b$ ) (Figura 91). En la primera etapa a  $285^{\circ}\text{C}$  se pierden dos de estas cuatro moléculas, produciéndose el plegamiento de la sepiolita (proceso reversible) (Figura 92). A continuación en el ATD, se produce una modificación en el perfil de la línea base, con un máximo ancho de naturaleza endotérmica a una temperatura próxima a los  $474^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a la pérdida de las otras dos moléculas de agua de cristalización (proceso irreversible).

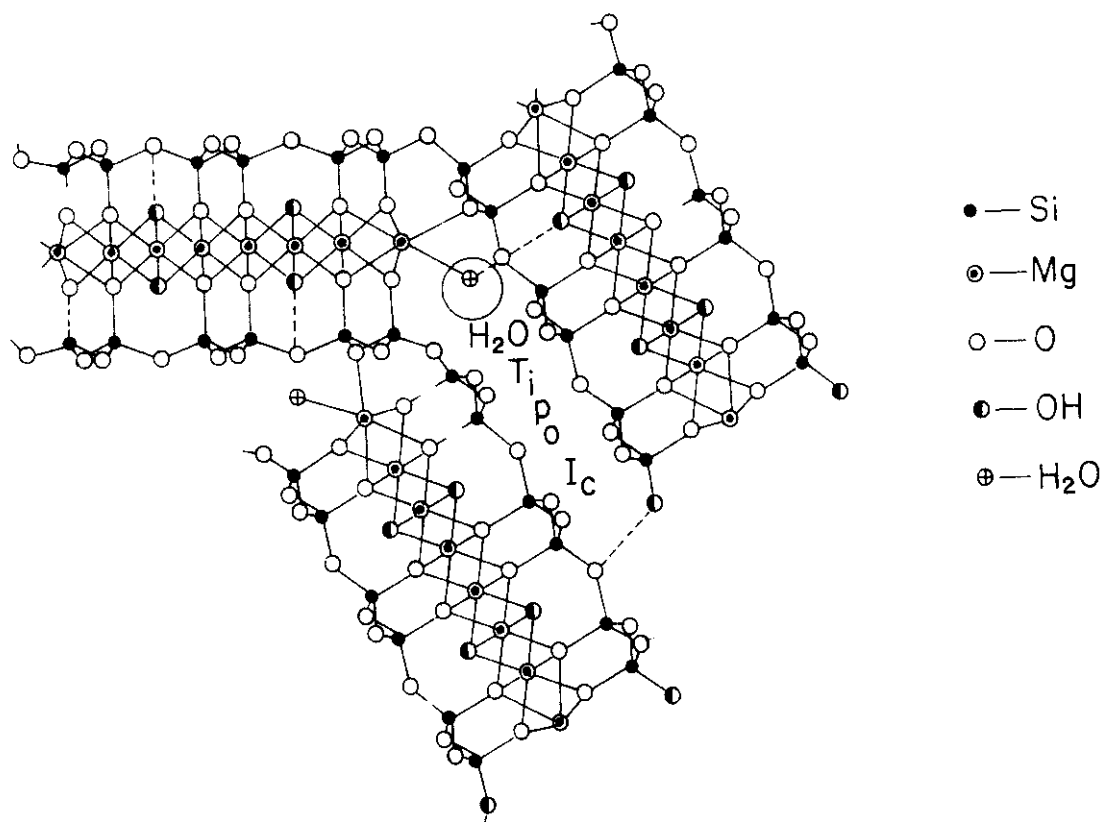


Figura 92

Estos datos se confirman por DRX, ya que el difractograma de la muestra tratada a 350°C, presenta conjuntamente las líneas de difracción de la sepiolita y de la sepiolita anhidra, lo que indica que la transformación a la sepiolita anhidra, no ha sido completa. En el difractograma de la muestra templada a 550°C, sólo se detecta sepiolita anhidra, indicando que a dicha temperatura, ya se ha producido la transformación completa a dicho compuesto. En los primeros estudios realizados a través de DRX de los cambios estructurales de la sepiolita sometida a calentamiento, existía gran confusión, pues se admitía la formación de sepiolita anhidra a temperaturas próximas a los 300°C, ya que no existe diferencia entre los difractogramas de la sepiolita plegada con dos moléculas de agua de cristalización y la verdadera sepiolita anhidra sin este tipo de agua. Ha sido necesario realizar estudios complementarios (IR, ATD/TG, etc.),

para poder establecer la diferencia entre ambas estructuras.

Adicionalmente, la espectroscopía IR aporta datos valiosos en torno a la naturaleza y coordinación de esas moléculas de agua. Comparando los espectros IR en la región de frecuencias  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  de las muestras templadas a  $200^\circ$ ,  $350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ , se comprueba el desarrollo de una banda aguda a  $3605\text{ cm}^{-1}$  a  $350^\circ\text{C}$ , que desaparece cuando la muestra se trata a  $550^\circ\text{C}$ . Se observa además la desaparición de la banda de  $3557\text{ cm}^{-1}$  y el desarrollo de una nueva a  $3539\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $3628\text{ cm}^{-1}$ , disminuye de intensidad en las muestras tratadas a  $350^\circ\text{C}$ , desapareciendo cuando se tratan a  $550^\circ\text{C}$ .

La interpretación que se hace en este trabajo a las modificaciones en esta zona de los espectros IR es la siguiente:

- Las primeras moléculas de agua que se pierden son las denominadas Tipo  $I_a$ , (Figura 91). Esto indica que la molécula de sepiolita plegada no presenta moléculas de agua externas, confirmando los datos presentados por Serna et al. (81), en contraste con los de Nagata et al. (83).

- La banda nueva que aparece a la frecuencia de  $3605\text{ cm}^{-1}$  se asigna como debida a la vibración de los grupos  $\text{OH}^-$  de las dos moléculas de agua de cristalización que quedan en la estructura de la sepiolita cuando ésta se pliega. Por ello aparecen a la temperatura de  $350^\circ\text{C}$  y desaparecen cuando se forma la sepiolita anhidra ( $550^\circ\text{C}$ ). En la Figura 92 de la sepiolita plegada, puede verse que el entorno de estas dos moléculas es diferente al que tenían en la molécula inicial de sepiolita, por lo que vibran a diferente frecuencia. A este tipo de moléculas de agua de cristalización las denominaremos agua Tipo  $I_c$ . Nagata et al. (83) observaron dicha banda en muestras de sepiolita tratadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 120h, aunque en este caso los espectros se registraron en medio KBr. Serna et al. (81) indican que cuando la sepiolita se trata a  $125^\circ\text{C}$  en vacío, se produce un desdoblamiento de la banda de vibración de los grupos  $(\text{Mg})_3\text{OH}$ , a las frecuencias de

3692 y 3674  $\text{cm}^{-1}$ . Señalan que la vibración a la menor frecuencia se debe a la perturbación que las moléculas de agua producen en los grupos  $(\text{Mg})_3\text{OH}$ . Por otra parte, Hayashi et al. (84), señalan la aparición de una banda de vibración a la frecuencia de 3600  $\text{cm}^{-1}$  cuando la sepiolita se calienta a 250° y 450°C, durante 1 hora. Dicha banda se mantiene cuando las muestras se rehidratan. Estos autores indican que se deben a uniones con moléculas de agua presentes en las muestras tratadas térmicamente.

En este trabajo, no se observa el desdoblamiento señalado por Serna et al. (81), manteniéndose la banda de vibración de los grupos  $(\text{Mg})_3\text{OH}$  a 3680  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, la aparición de la banda de vibración a 3605  $\text{cm}^{-1}$ , se produce a la temperatura de 350°C.

- El pequeño hombro que aparece a 3628  $\text{cm}^{-1}$  en la muestra tratada a 350°C, indica vibraciones de los  $\text{OH}^-$  pertenecientes a las moléculas de agua de cristalización Tipo  $I_a$ . Esto es debido a que el proceso de obtención de la película se realiza por vía húmeda, lo que produce la rehidratación parcial de la sepiolita. Esta banda no aparece en la muestra tratada a 550°C, ya que la formación de la sepiolita anhidra es un proceso irreversible.

- La pérdida de dos moléculas de agua de cristalización produce el plegamiento de la estructura, detectado por la señal endotérmica a 285°C, así como por la presencia de una banda aguda a 3605  $\text{cm}^{-1}$  debida al agua de cristalización que queda en la molécula (Tipo  $I_c$ ) (Figura 92). La pérdida de las otras dos moléculas de agua de cristalización y la consiguiente formación de sepiolita anhidra, se produce a 474°C. Estas moléculas de agua han quedado retenidas en la estructura de la molécula plegada a 285°C, por lo que su eliminación se ve dificultada y la señal de ATD es ancha. Esta etapa del proceso es irreversible y produce la formación de la verdadera sepiolita anhidra, lo que se comprueba a través del espectro DRX de la muestra tratada a 500°C.

A partir de la temperatura de 640°C, se observa un brusco aumento en la pérdida de peso asociado probablemente a la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  de la muestra, ya que en el espectro de DRX de la sepiolita comercial tratada a 680°C se observa la desaparición de las líneas características del  $\text{CaCO}_3$  y la aparición de las correspondientes al  $\text{CaO}$  libre. Por otra parte, aparecen las líneas de difracción características de la sepiolita anhidra. Estas líneas de difracción son anchas y de pequeña intensidad, lo que está indicando que la sepiolita anhidra es una fase microcristalina o de bajo índice de cristalinidad.

El espectro IR en la región 2000-200  $\text{cm}^{-1}$  de la sepiolita tratada a 680°C, confirma los datos anteriores, ya que se observa la desaparición de las bandas de absorción debidas a la calcita. En este trabajo, la banda que aparece a frecuencias próximas a 920  $\text{cm}^{-1}$  la asignamos como debida a las vibraciones de Si-O de la sepiolita anhidra, ya que no se detecta en el espectro IR de la muestra inicial. Dicha banda aparece como un hombro en la muestra tratada a 350°C y aumenta de intensidad para la tratada a 550°C, temperaturas en las que se ha confirmado la presencia de sepiolita anhidra como uno de los principales componentes de la misma. Las modificaciones producidas en las regiones 500-400  $\text{cm}^{-1}$  y 1100-900  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones de los grupos silicato, indican modificaciones en dicha red.

Con respecto a la zona de vibración de los grupos  $\text{OH}^-$  de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , cabe señalar que en ella también se producen modificaciones que confirman lo anteriormente indicado. Las bandas a 3728 y 3680  $\text{cm}^{-1}$  se hacen más anchas, indicando modificaciones en los grupos  $\text{SiOH}$  y  $(\text{Mg})_3\text{OH}$ . Se pierden las bandas de vibración de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de coordinación que indican la existencia de sepiolita anhidra.

La temperatura teórica de descomposición del carbonato cálcico es de 890°C, mientras que en esta muestra se produce a temperaturas inferiores (680°C). Esta reacción de descarbonatación ha sido estudiada por diferentes autores, (85),

(86), con el fin de poder establecer las variables que influyen en dicho proceso. Glasser (85) indica que la Energía de activación ( $E_a$ ) y por tanto la velocidad del proceso de descarbonatación depende de factores tales como la temperatura, tamaño de cristales, del contenido de impurezas en la muestra, y en este caso, como ya hemos indicado la muestra presenta un 78% de sepiolita y un 22% mezcla de cuarzo, calcita y mica. Todos estos compuestos pueden influir en el proceso de descarbonatación, modificando la temperatura a la que se produce dicha reacción. Buternuth (86), señala que la calcinación de la calcita se ve favorecida por la presencia de impurezas, ya que se crean espacios inhomogéneos. Esta estructura porosa e inhomogénea depende de la distribución espacial de los componentes que acompañan a la sepiolita. Finalmente debemos señalar que, dependiendo de la velocidad a la que se produzcan las diferentes transformaciones en la sepiolita, el tamaño de los cristales de las diferentes fases obtenidas, será distinta, modificándose así mismo la microporosidad de la muestra.

La siguiente señal que aparece en el ATD es una endotérmica a 705°C, seguida por una bajada brusca exotérmica a 720°C que indica la formación de una fase. El espectro de DRX de la muestra tratada a 750°C presenta las líneas de difracción características de la sepiolita anhidra aunque su intensidad ha disminuido con respecto a las muestras tratadas a 680°C. Así mismo se observa que el espectro presenta una línea base irregular que podría indicar la presencia de algún tipo de compuesto amorfo o de baja cristalinidad, hecho que justificaría además la señal exotérmica de 720°C. Esto se ve apoyado por los datos de diferentes autores.

Caillere (87) indica que a temperaturas próximas a los 700°C se produce la formación de una fase amorfa que considera intermedia entre la sepiolita anhidra y la enstantita. Müller y Kolterman (42), determinan que cuando la sepiolita se calienta a temperaturas comprendidas entre 600° y 800°C, se produce la formación de una fase amorfa a la difracción de rayos X, atribuida a un silicato magnésico ( $MgSiO_3$ ) mal ordenado. Por su

parte Fernández Alvarez (79), realiza un estudio de la sepiolita a diferentes temperaturas y determinan que a 750°C el difractograma de rayos X acusa la presencia de un compuesto con estructura cristalina muy poco ordenada. Este compuesto es un paso intermedio entre la sepiolita y la protoenstantita y enstantita.

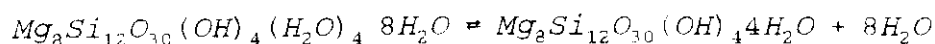
No existe sin embargo, ningún autor que detecte la presencia de esta fase intermedia a través de ATD/TG.

El espectro de DRX de la muestra tratada a 800°C indica la ausencia de las líneas de difracción del CaO, así como se observa la aparición de las líneas características de un silicato monocálcico, (CaOSiO<sub>2</sub>). Este compuesto se ha formado por la reacción en estado sólido entre el CaO y el cuarzo. En el ATD no se observa la señal exotérmica debida a la formación del citado compuesto, ya que se encuentra enmascarada por la señal endotérmica de 812°C. Esta señal se debe a la pérdida de los grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) unidos a los átomos de Mg. Estas moléculas de agua son las denominadas anteriormente H<sub>2</sub>O III. Inmediatamente después aparece una señal exotérmica a 836°C debida a la formación de enstantita.

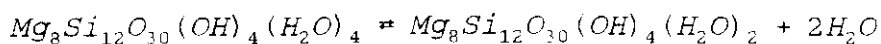
El espectro de DRX de la muestra tratada a 1000°C presenta las líneas de difracción características de la enstantita y de un silicato cálcico magnésico denominado diopsido y cuya fórmula estructural es CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Todo ello nos indica que se ha producido una reacción en estado sólido entre la enstantita y el silicato monocálcico, formándose la fase diopsido.

A continuación se presenta un esquema de los procesos, tanto de deshidratación como de la posterior formación de enstantita que se producen cuando la sepiolita se somete a tratamiento térmico.

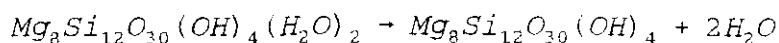
\* Etapa I. Pérdida del agua higroscópica producida a 97°C.



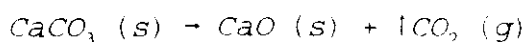
\* Etapa II. Se produce a 285°C, y origina la pérdida de 2 moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación y el plegamiento de la sepiolita.



\* Etapa III. Producida a 474°C, origina la pérdida de 2 moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación y formación de la sepiolita anhidra.

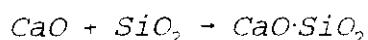
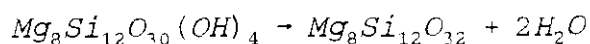


\* Etapa IV. Descomposición del carbonato presente en la muestra en el intervalo de temperaturas comprendido entre 640° y 705°C.

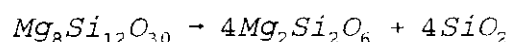


\* Etapa V. Formación de una fase amorfa a 720°C

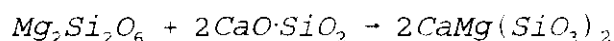
\* Etapa VI. *Deshidroxilación de la sepiolita y formación del silicato monocálcico a la temperatura de 812°C.*



\* Etapa VII. *Formación de enstantita a 836°C.*



\* Etapa VIII. *A temperaturas superiores a 836°C se produce la formación de la fase diopsido*



La caracterización de la muestra, se complementa con la determinación de la longitud de la fibra de sepiolita a través de TEM y su carácter puzolánico. Con respecto al primero, señalaremos que el tamaño de las fibras oscila entre 2 y 3 micras. Estos valores son algo superiores a los atribuidos por Martín Vivaldi y Roberston (88) que indican que las fibras de la sepiolita de Vallecas tienen una longitud que oscila entre 0.2 y 2 micras.

El carácter puzolánico de la sepiolita, se determina en la Figura 24 en la que se observa, que tanto el valor de los  $\text{OH}^-$ , como del  $\text{CaO}$  se encuentran por debajo de la curva, lo que permite afirmar que la sepiolita no presenta carácter puzolánico y por tanto su adición al mortero, no producirá este tipo de reacciones

en el mismo.

## VI.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIOS BASICOS Y NEUTRO

### VI.2.1.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN H<sub>2</sub>O

Las pequeñas modificaciones producidas en las concentraciones de Ca, Mg y Si tanto en los residuos sólidos (Figura 25), como en los líquidos de filtrado (Figura 26), indican que la sepiolita comercial estudiada es una arcilla estable en medio de pH=7.

Sin embargo, a pesar de esta estabilidad, la presencia de sepiolita en agua durante 28 días, produce pequeñas modificaciones estructurales, fundamentalmente en lo que se refiere a las moléculas de agua de coordinación presentes en la misma.

El aumento de pH del medio hasta el valor de 8 indica que se ha producido un incremento de la concentración de grupos OH<sup>-</sup>. Ello puede ser debido a la hidrólisis parcial de los grupos hidroxilo de los silanoles externos. Sin embargo, este hecho se produce en pequeña proporción ya que en el espectro IR de la Figura 27 no se observan modificaciones en la banda de vibración de los grupos Si-OH.

En dicha Figura 27 se observa que la intensidad de la banda de absorción debida a las moléculas de agua de coordinación que hemos denominado Tipo I<sub>a</sub> (3628 cm<sup>-1</sup>), disminuye con el tiempo de tratamiento. En el mismo sentido, se observa una modificación del perfil de la curva de ATD de la muestra en contacto con agua durante 28 días (Figura 30), en el rango de temperaturas 200-600°C, región en la que se produce la pérdida de las moléculas de agua de coordinación. De manera que se produce una caída brusca de la pendiente de la línea, perdiéndose las dos señales debidas a las moléculas de agua. Por otra parte, en el TG de la muestra

se observan dos pérdidas de peso debidas a las moléculas de agua Tipo  $I_a$  y  $I_b$ .

Estos hechos nos indican que se producen pequeñas modificaciones en la estructura más externa de la molécula de sepiolita, lo que podría justificar la disminución producida en la superficie específica de la muestra a las diferentes edades (Figura 28). Por otra parte, debemos tener en cuenta que la sepiolita estudiada es una muestra comercial que presenta un 22% de impurezas de las que también se determina la superficie específica. El hecho de que se solubilize un 0.015% de Ca, indica que una pequeña parte de las impurezas se ha disuelto y por lo tanto su superficie específica también se ha modificado, lo que podría justificar las modificaciones en la superficie específica de las muestras.

En conclusión, la disminución en la superficie específica de la muestra comercial de sepiolita después de mantenerla 28 días en agua, se deben tanto a las modificaciones estructurales experimentadas por la sepiolita, como a la disolución parcial de las impurezas que la acompañan.

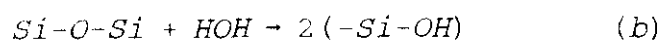
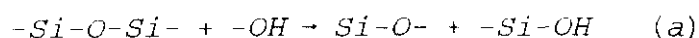
La longitud de la fibra de sepiolita tratada 28 días en agua (0.58 micras) es ligeramente inferior a la de la sepiolita inicial (0.88 micras)

#### **VI.2.2.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

El pH de la disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilizada tiene un valor de 12.6. Se sabe (46), (89) que a pH superiores a 9 la viscosidad de la sepiolita en un medio fluido, disminuye bruscamente por la adsorción de grupos  $\text{OH}^-$ , que hacen que la molécula sea totalmente negativa, predominando sobre ella las fuerzas de repulsión electrostática, lo que origina roturas en la molécula.

Por otra parte, en medios fuertemente básicos, es conocido que las estructuras macroaniónicas de tetraédros de silicio y aluminio, en compuestos arcillosos y amorfos, son inestables ya que sufren un proceso de hidrólisis o disolución parcial o total. En el análisis de los residuos sólidos se observa una disminución en los contenidos de Si (Figura 31), que justifica las roturas de grupos silanoles.

Los mecanismos de ruptura de las redes de silicatos en medio básico, pueden transcurrir de las siguientes maneras (90):



En ambos casos el ataque es hidroxílico-hidrolítico y la diferencia reside en el tipo de disolución, siendo en (a) congruente y en (b) incongruente. A través de ambos mecanismos se produce una fijación de grupos  $\text{OH}^-$  por los enlaces Si-O-Si rotos. La bajada en el valor del pH (de 12.6 a aproximadamente 11) de las disoluciones, como consecuencia de la introducción de sepiolita en medio de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , puede estar indicando que se ha producido esa disolución parcial de algunos tetraedros de silicio con fijación de  $\text{OH}^-$  y por lo tanto la bajada del pH.

Así mismo, esto se ve apoyado por la espectroscopía IR (Figura 32), ya que es la absorción situada hacia  $3720 \text{ cm}^{-1}$  y debida a las vibraciones de los grupos Si-OH, la que experimenta un ensanchamiento de la banda de los espectros de las muestras mantenidas en la disolución básica. La existencia de nuevos enlaces Si-OH justificaría el ensanchamiento observado en esa absorción.

En la Fotografía 4 en la que se presentan fibras de sepiolita tratadas 28 días en la disolución, pueden confirmar el

hecho de que las fibras han sufrido roturas.

Al igual que en el caso de la sepiolita tratada en agua, la curva de ATD de la muestra tratada en la disolución durante 28 días (Figura 33), presenta una modificación de su perfil en la región 200-600°C, de manera que se pierden las dos señales endotérmicas que aparecen en esa región en la sepiolita inicial y en su lugar se produce una bajada de la señal.

Cuando la muestra ha sido tratada 28 días en la disolución, las pérdidas de peso correspondientes a las moléculas de agua Tipo  $I_a$  y  $I_b$  son algo similares a las producidas en la sepiolita inicial, lo que indica que en este caso las modificaciones estructurales llevan asociadas unas pequeñas pérdidas del agua de coordinación.

Este hecho unido a las modificaciones en las intensidades de las bandas de absorción de las moléculas de agua Tipo  $I_a$ , indican que se producen fundamentalmente modificaciones en la superficie externa de la sepiolita (Figura 28). El aumento de superficie específica se puede justificar por la formación de cristales muy pequeños de calcita, debido a que la disolución de  $\text{Ca(OH)}_2$  utilizada, experimenta en pequeña medida un proceso de carbonatación (datos confirmados por DRX y espectroscopía IR).

De cualquier manera, las modificaciones se producen en muy pequeña medida, por lo que podemos considerar, que la sepiolita es un material estable en el medio agresivo de la disolución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

### VI.2.3.- ESTABILIDAD DE LA SEPIOLITA COMERCIAL EN MEDIO NaOH

Las pequeñas modificaciones producidas en las variaciones de las concentraciones de Si y Mg de los residuos sólidos (Figura 34) de las muestras tratadas en medio NaOH, indican que se ha producido un proceso de hidrólisis de algunos

de los tetraedros de silicio que forman la estructura de la sepiolita. Este proceso se produce en medios fuertemente básicos, y ya ha sido discutido en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

La bajada de pH producida cuando las muestras son tratadas en dicha disolución, confirman las roturas macroaniónicas de los tetraedros de silicio que ya se han comentado se producen en los medios fuertemente básicos. Este hecho además, viene confirmado por la espectroscopía IR, ya que en la Figura 35 se observa un ensanchamiento de la banda de vibración debida a los grupos Si-OH.

En la Fotografía 5 en la que se presentan las fibras de sepiolita después de 28 días de tratamiento, muestran que las fibras son más pequeñas.

La disminución de la intensidad de la banda de vibración a  $3627 \text{ cm}^{-1}$  de la muestra tratada en la disolución durante 28 días, junto a la menor pérdida de peso producida en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $134^\circ$  y  $334^\circ\text{C}$ , indican que se ha producido una pequeña pérdida de las moléculas de agua de coordinación Tipo  $I_a$ .

Al igual que en medio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en este medio básico también se produce modificación en la forma de la curva de ATD en la región de temperaturas en la que se produce la pérdida de las moléculas de agua de coordinación ( $200$ - $600^\circ\text{C}$ ) (Figura 36). Este hecho junto a la modificación de las bandas de vibración de las moléculas de agua Tipo  $I_a$  confirman las modificaciones producidas en la superficie externa de la muestra, lo que justifica los cambios producidos en la superficie específica de la muestra (Figura 28).

VI.3.- *BIOCIDAS*VI.3.1.- *SULFATO CUPRICO PENTAHIDRATADO*

El sulfato cúprico utilizado es un material de elevada pureza, tal y como se desprende del análisis mineralógico realizado a través de DRX y espectroscopía IR, en los que solamente se detecta  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

La especie estable del sulfato de cobre a valores de pH básicos, es la brochantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ). Es conocida la actividad biocida de la brochantita, utilizada con dichas propiedades en las mezclas que se denominan "caldo bordelés" (sulfato cúprico y cal); y "caldo borgoñón", (sulfato cúprico y carbonato sódico) (91).

La impregnación de la sepiolita se realizó por adición de la arcilla a una disolución diluida de sulfato cúprico de pH 4.8.

Cuando se añade sepiolita en agua, la disolución toma valores de pH básico, (Apartado V.2.1. de los Resultados). Por ello al adicionar la arcilla sobre la disolución anterior del sulfato cúprico, se producirá un aumento del pH de la misma, alcanzándose los valores a los que es estable la brochantita. Estos datos quedan confirmados por el espectro de DRX de la sepiolita impregnada con sulfato cúprico, en el que se observan las líneas de difracción tanto de la sepiolita como de la brochantita.

La sepiolita retiene el 98.8% del cobre al cabo de 30 minutos y al cabo de 24 horas el 99.46%, lo que indica que es un proceso rápido ya que la primera media hora se retiene prácticamente todo el cobre. Esto es debido a que el proceso de impregnación se realiza sobre sepiolita activada, de manera que la capacidad de retención es mayor.

La brochantita retenida sobre la sepiolita es bastante

estable, ya que al cabo de 24 horas de ser sometida a un proceso de desorción, aún se mantiene un 93% de Cu sobre la arcilla.

Del espectro IR en lámina soportada, de la muestra a 25°C, se deduce que la presencia de brochantita en la sepiolita, modifica la estructura externa de la misma, ya que disminuye la intensidad de la banda del agua Tipo I<sub>a</sub>, y se produce un ensanchamiento de la banda de vibración debida a los grupos SiOH externos.

Corma et al. (82) indican que cuando la sepiolita está intercambiada con cobre, éstos iones sustituyen a los iones magnesio octaédricamente coordinados, que ocupan las posiciones extremas de cada una de las unidades básicas de seis tetraédros de silicio (Figura 91). Estos Mg completan su coordinación octaédrica con dos moléculas de agua. Este intercambio iónico (de Mg por Cu), se manifestaría en el espectro por la disminución de la banda de vibración del agua Tipo I<sub>a</sub>, y la aparición de una nueva banda debida a la vibración de las moléculas de agua unidas a los iones cobre. En los espectros IR en lámina de las muestras estudiadas, se observa la disminución de la banda de vibración del agua Tipo I<sub>a</sub>, pero no la aparición de una nueva vibración, por lo que en estas muestras de sepiolita impregnada con sulfato cúprico, no se produce la sustitución del Mg por el cobre.

La aparición de una señal endotérmica en la curva de ATD a la temperatura de 220°C de la muestra de sepiolita con cobre, unido al hecho de la desaparición de la banda de vibración de las moléculas de agua Tipo I<sub>b</sub> en la sepiolita con Cu retenido tratada a 200°C, confirman los datos presentados por Corma et al. (82), en los que indica que el agua de coordinación de la sepiolita con cobre se pierde antes que en la sepiolita normal. Estos autores señalan que a 200°C esta sepiolita con cobre, pierde dos de las cuatro moléculas de agua de cristalización, e incluso parte de las otras dos.

De los resultados obtenidos en este trabajo, podemos

concluir que la presencia de brochantita en la sepiolita produce la pérdida de las moléculas de agua de cristalización denominadas Tipo  $I_b$ , que son las que en la sepiolita normal se pierden a mayor temperatura, mientras que se mantienen, aunque no en su totalidad, las moléculas de agua Tipo  $I_a$ . Al haberse perdido las dos moléculas de agua Tipo  $I_b$ , en la muestra de la sepiolita tratada a  $300^{\circ}\text{C}$ , no aparece la banda de vibración del agua Tipo  $I_c$ .

Las muestras de sepiolita impregnadas con sulfato cúprico pentahidratado, inhiben el crecimiento de las algas y cianobacterias inoculadas. En lo que respecta a los hongos, señalar que sí se produce crecimiento, e incluso la extracción por parte de los microorganismos del Cu.

#### VI.3.2.-PENTACLOROFENOL

La elevada pureza (99%) del pentaclorofenol comercial utilizado se comprueba a través de DRX y espectroscopía IR en las que no se detecta la presencia de componentes minoritarios.

El pentaclorofenol en medio básico, experimenta la pérdida del protón, dando lugar a la formación de la sal cálcica, que mantiene las propiedades biocidas, tal y como se comprueba por el no crecimiento de microorganismos en las diferentes ensayos realizados sobre las probetas.

En la Figura 54 se observa que el pentaclorofenol presenta menor reflectancia después del tiempo de exposición a la radiación solar. En lo que respecta a la sepiolita tanto con pentaclorofenol, como sin él, al final de los 159 días de exposición, ambas muestras presentan la misma pérdida de reflectancia, que es menor que la experimentada por el pentaclorofenol sólo. Esto nos indica que al encontrarse el biocida retenido en la sepiolita, la descomposición del pentaclorofenol por la luz, y por tanto la pérdida de color y de sus propiedades biocidas, se ve retardada.

La retención del biocida en la sepiolita se realiza en su mayor parte en las primeras edades, hecho perfectamente claro si se considera que la sepiolita se adiciona a la disolución previamente activada en caliente.

Debido a la insolubilidad del biocida en agua, su desorción es pequeña, incluso después de 24 horas de tratamiento.

El pentaclorofenol inhibe el crecimiento de todos los microorganismos inoculados, tanto si son algas, hongos o cianobacterias. De ahí que se haya seleccionado como el biocida más adecuado para su impregnación en la sepiolita y la posterior adición al mortero.

### VI.3.3.- CLORURO DE TRIFENILESTAÑO

El cloruro de trifenilestaño utilizado es un material estable en el medio básico estudiado, tal y como puede desprenderse del análisis de los espectros tanto de DRX como IR, en los que no se observan modificaciones apreciables en cuanto a las líneas de difracción o a las bandas de absorción de los espectros correspondientes.

El cloruro de trifenilestaño queda retenido en la sepiolita sin que ésta experimente modificaciones importantes en su estructura.

La desorción en agua del biocida retenido en la sepiolita se produce fundamentalmente al inicio del proceso, y en pequeña medida debido a la baja solubilidad del cloruro de trifenilestaño en agua.

Cuando la sepiolita está impregnada con el biocida, no se produce el crecimiento de las cianobacterias inoculadas. Con respecto a los hongos estudiados, el proceso de colonización de las muestras se ve ligeramente retardado.

## VI.4.- MORTEROS DE CAL

## VI.4.1.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN EL PROCESO DE CARBONATACION DE LOS MORTEROS DE CAL

La influencia de la sepiolita en el proceso de carbonatación se evaluó mediante tres parámetros:

- a) Tiempo necesario para alcanzar peso constante.
- b) Contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre (sin carbonatar).
- c) Contenido de  $\text{CaCO}_3$  en el mortero.

En la Figura 62 se representa la evolución con el tiempo del peso del mortero. De esta figura podemos extraer las siguientes consideraciones:

Los morteros que llevan incorporada sepiolita alcanzan un peso final superior al de los morteros sin dicho mineral. Este aumento de peso es mayor al aumentar el porcentaje del mismo en el mortero. Esto es debido a las propiedades absorbentes y adsorbentes de la sepiolita, ya que ésta es capaz de de retener agua en sus canales zeolíticos internos y grupos silanoles externos.

Al aumentar la cantidad de sepiolita presente en el mortero, el tiempo necesario para alcanzar el peso constante también aumenta. En el caso del mortero sin sepiolita, su carbonatación total se alcanza a los 10 días, mientras que para el mortero con 5% de sepiolita, la carbonatación se alcanza a los 15 días. Por lo tanto, la presencia de sepiolita en el mortero retarda ligeramente el proceso de carbonatación de la cal en el mismo.

Vénuat y Alexandre (92), indican que la velocidad de carbonatación del hormigón de cemento portland a temperatura ambiente depende de la humedad relativa. Cuando estos valores son superiores al 85% o inferiores al 40%, la velocidad de la reacción de carbonatación disminuye rápidamente. Cuando la

humedad relativa es superior al 85%, la etapa controlante de la reacción desde el punto de vista cinético, es la difusión hacia el interior del material del  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua presente en la red porosa del mismo. En el caso en el que la humedad relativa sea inferior al 40%, la etapa controlante de la reacción es la disolución del  $\text{CO}_2$  en el agua presente en el material. La velocidad de carbonatación es máxima cuando se encuentra entre el 50 y 70% de humedad relativa.

El hecho de que la velocidad de carbonatación de la cal en el mortero disminuya al aumentar el contenido de sepiolita se debe principalmente a que dicho mineral es capaz de retener (por adsorción o absorción) una gran cantidad de agua, bien a través de sus canales zeolíticos o por sus grupos silanoles externos. Esto supone que al aumentar el contenido de sepiolita en el mortero, disminuye la cantidad de agua libre en el sistema poroso del mismo, lo que origina que la etapa controlante en el proceso de carbonatación de los morteros sea la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se puede disolver en dicha agua.

Los ensayos se realizaron con una humedad relativa del 50%, en esta situación, al disminuir el contenido de agua libre, es decir, al aumentar el porcentaje de sepiolita en el mortero, también disminuye la disolución de  $\text{CO}_2$  y por tanto la velocidad de carbonatación del mortero también es menor.

Al cabo de 35 días, se comprobó que todas las probetas habían alcanzado peso constante, y se estimó que el proceso de carbonatación había terminado. Ello fue confirmado con los análisis del  $\text{CaO}$  libre, (valores recogidos en la Tabla XVIII) ya que en ningún caso éstos superan el 0.15%.

De estos resultados, se puede concluir que la sepiolita retrasa ligeramente el tiempo necesario para la carbonatación total del mortero, no influyendo, sin embargo, en el contenido total de  $\text{CaCO}_3$  presente en el mismo.

**VI.4.2.- INFLUENCIA DE LA SEPIOLITA EN LAS PROPIEDADES FISICAS, MECANICO-RESISTENTES Y LA ADHERENCIA DE LOS MORTEROS DE CAL**

Los morteros de cal en general (3), (9), se caracterizan por una elevada porosidad y un tamaño de poro (mesoporo) que oscila entre 20 y 500 Å lo que origina materiales con bajas resistencias mecánicas y elevadas permeabilidades que le hacen especialmente susceptibles al ataque por diferentes medios agresivos.

Los morteros de cal estudiados en este trabajo, con porcentajes de sepiolita iguales o inferiores al 5%, presentan unas resistencias mecánicas (Tabla XX) que no superan el valor de 6MPa, una porosidad accesible al agua cercana al 30%, y una densidad de 1.8 g/cm<sup>3</sup>, por lo que su comportamiento está claramente identificado con el de los morteros de cal tradicionales. Valores similares de resistencia, porosidad, y densidad aparente han sido determinados por otros autores para morteros de cal de procedencia romana (93), lo que indica que la presencia de sepiolita en tales porcentajes en el mortero, no modifica estas propiedades en el mismo.

La resistencia de los morteros está íntimamente relacionada con la cantidad de ligante presente en los mismos (94). En los morteros estudiados, la cantidad de CaCO<sub>3</sub> presente (Tabla XIX), es similar en todos los casos, y algo inferior al 25% en peso. Esto de nuevo confirma el hecho de que el mortero presenta un comportamiento similar al mortero de cal tradicional.

El mortero preparado con un 10% de sepiolita, requiere una mayor adición de agua, para favorecer su amasado, por ello, el valor de la porosidad accesible (Tabla XX) al agua es algo superior a la que presentan los morteros con menores adiciones de sepiolita, mientras que el valor de la densidad aparente es algo menor al que presentan los otros morteros. No se observan modificaciones en el valor de la resistencia, ya que como hemos

indicado anteriormente, depende además del contenido de  $\text{CaCO}_3$ , que para estos morteros es similar al valor de los mismos con menor contenido de sepiolita.

Claramente, la presencia de sepiolita en porcentajes superiores al 5%, modifica las propiedades de los morteros de cal, por lo que no se trabajará con morteros cuyo porcentaje de sepiolita sea superior al 5%.

En lo que respecta a las propiedades hídricas del mortero, se determinó el coeficiente de absorción de agua por capilaridad ( $\text{kg/m}^2$ ) sobre probetas cúbicas de 3.5 cm de lado. Estos valores aparecen recogidos en la Tabla XXII, en la que se observa que la presencia de sepiolita en el mortero, en concentraciones que no superan el 5%, no modifica dicho coeficiente. Este parámetro está relacionado con la distribución y tamaño de poros accesibles al agua por capilaridad, es decir, sin que el proceso se lleve a cabo bajo ninguna presión externa. En este tipo de morteros, hemos señalado anteriormente que la sepiolita no modifica su porosidad accesible al agua, por lo que tampoco se modificará el coeficiente de absorción de agua por capilaridad.

En lo que respecta a la desorción (Figura 66), los morteros con mayor porcentaje de sepiolita, requieren mayor tiempo para perder el agua retenida, ello es debido a la elevada capacidad de adsorción/absorción de la sepiolita. La presencia de sepiolita en el mortero en un porcentaje del 1%, prácticamente no influye en el proceso de desorción.

El ensayo de adherencia de las teselas sobre los morteros, nos da valores de la fuerza necesaria para arrancar la tesela de la matriz del mortero. Estos valores (Tabla XXIII) son similares para los dos morteros estudiados, sin sepiolita y con 5% de la misma. Dichos valores son en ambos casos de  $7 \text{ Kp/cm}^2$  lo que indica que la presencia de sepiolita en el mortero de cal, no modifica la adherencia de las teselas al mismo.

En la Figura 63 se presenta el tiempo de escurrimiento del mortero en función de la cantidad de sepiolita añadida al mismo. Se observa que para un mismo porcentaje de sepiolita añadido al mortero, al aumentar la relación agua/(cal+árido), el tiempo de escurrimiento disminuye. Esto se debe al hecho de que al aumentar la cantidad de agua, el contenido de agua libre es mayor, y por lo tanto la viscosidad del mortero disminuye.

Por otra parte, para una relación fija de agua/(cal+árido), al aumentar el porcentaje de sepiolita, el tiempo de escurrimiento aumenta, indicando que también lo hace la viscosidad del mortero. Así al ir aumentando el contenido de sepiolita, debido a su elevada capacidad de absorción, disminuye el contenido de  $H_2O$  libre y por lo tanto aumentará la viscosidad del mortero. Este aumento de viscosidad se produce hasta que se alcanza una viscosidad tan alta que impide la trabajabilidad del mortero.

Con respecto a las propiedades reológicas, las curvas de la Figura 63, presentan una tendencia similar, de manera que se pueden ajustar a una misma ecuación matemática del tipo:

$$y = 0.5a_0 [1 + \operatorname{erf}[(x-a_1)/a_2\sqrt{2}]]$$

donde  $y$  es el tiempo de escurrimiento;  $x$  es el porcentaje de sepiolita añadida al mortero;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  son los coeficientes de ajuste de la curva y  $\operatorname{erf}(u)$  es una función de error definida de la siguiente manera:

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \frac{1}{e^{-u^2}} du$$

Las curvas ajustadas para cada relación agua/(cal+árido) se presentan en las Figuras 93, 94, 95 y 96. Los parámetros de ajuste  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  se recogen en la Tabla XXXI.

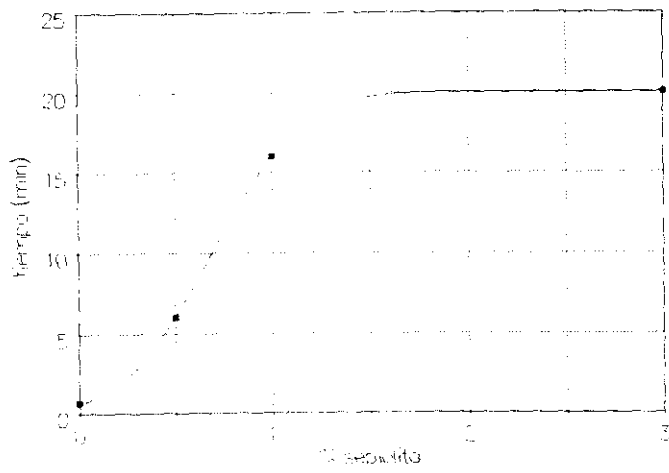


Figura 93

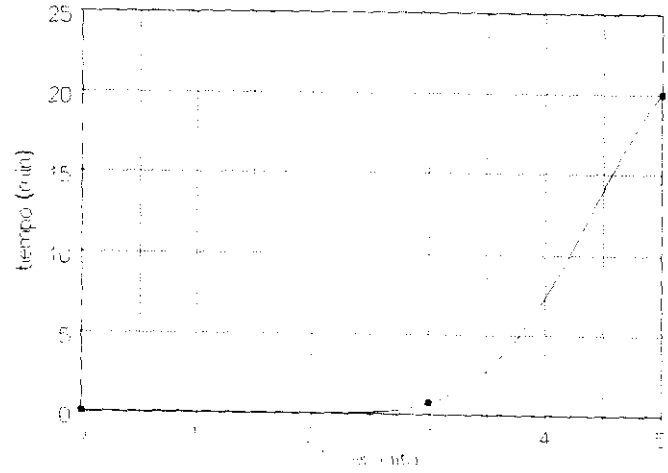


Figura 94

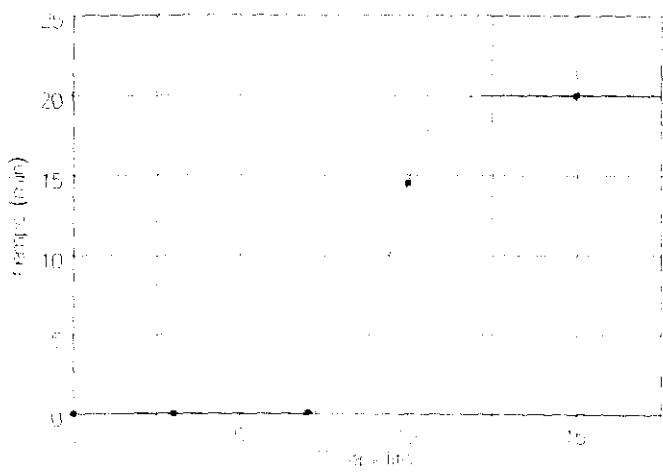


Figura 95

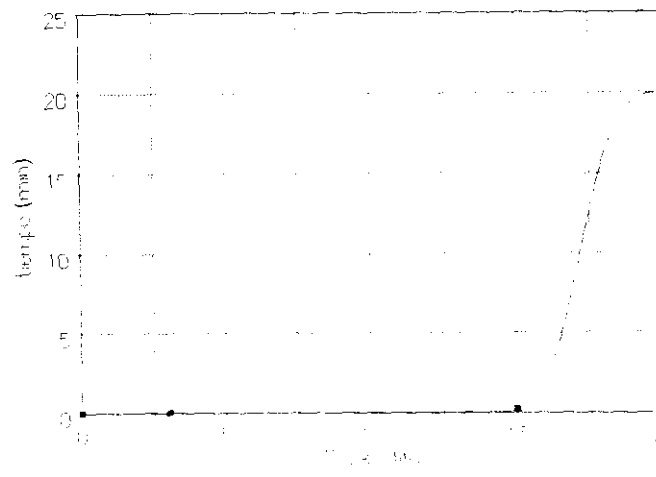


Figura 96

Los parámetros de ajuste  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  se recogen en la Tabla XXXI.

Tabla XXXI  
Valores de los coeficientes  $a_i$  para la relaciones  
agua/(cal+árido)

agua/(cal+árido)	$a_0$	$a_1$	$a_2$
0.23	20.01	0.69	0.37
0.30	25.11	4.39	0.73
0.40	20.00	9.46	9.46
0.52	17.19	17.19	17.19

En las Figuras 93-96, se presentan las curvas ajustadas, y se observa que presentan un mínimo ( $P_{min}$ ) y un máximo ( $P_{max}$ ), valores recogidos en la Tabla XXXII.

El valor mínimo  $P_{min}$  corresponde a la cantidad crítica de sepiolita a partir de la cual la viscosidad del mortero aumenta bruscamente. El valor máximo  $P_{max}$ , corresponde a otro valor crítico de la sepiolita a partir del cual la pasta es tan viscosa que no se puede trabajar.

Tabla XXXII  
Valores máximo y mínimo de las curvas de ajuste

agua/(cal+árido)	$P_{min}$	$P_{max}$
0.23	0.15	0.69
0.30	3.36	4.39
0.40	8.17	9.46
0.52	15.83	17.19

La sepiolita se presenta en forma de fibras, de manera que cuando se produce una vibración en la disolución, se forma una red de elevada viscosidad y aunque el contenido de  $H_2O$  libre sea elevado, el efecto de la orientación de la sepiolita predomina. Cuanto mayor es la relación agua/(cal+árido), más tiempo se necesita para formar la red de partículas de sepiolita, por ello al aumentar la relación agua/(cal+árido), el  $P_{max}$  es mayor.

En la Figura 97 se presenta la relación que existe entre el valor de  $P_{min}$  y la relación agua/(cal+árido) para el mortero. En esta figura se muestra que la relación es lineal, de manera que es posible para un mortero 3/1 (árido/cal) con una relación agua/(cal+árido) conocida, calcular la cantidad mínima de sepiolita que se debe añadir al mortero para conseguir una óptima trabajabilidad.

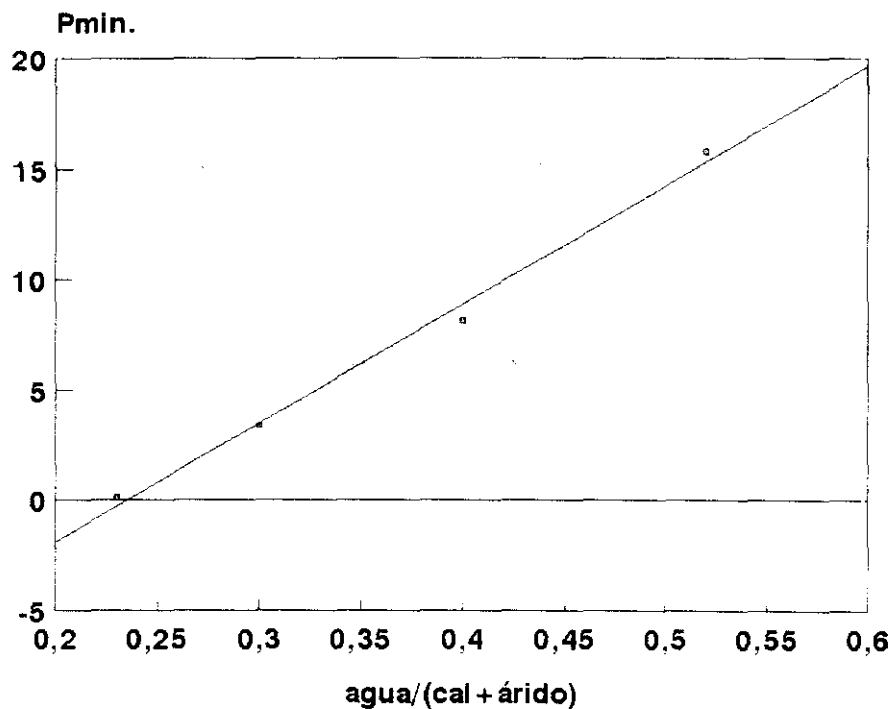


Figura 97

Podemos por tanto afirmar, que la presencia de sepiolita en el mortero modifica las propiedades reológicas del mismo, pudiéndose modificar la cantidad de agua y sepiolita adicionada en función de la viscosidad que se desea obtener.

**VI.5.- COMPORTAMIENTO DE LOS MORTEROS FRENTE A AGENTES AGRESIVOS****VI.5.1.- ENSAYOS EN CAMARAS****VI.5.1.1.- CAMARAS CON GASES AGRESIVOS****\* CAMARAS CON AMBIENTES DE NO**

En general se producen pequeños aumentos de peso debidos a la formación de sales (nitritos y nitratos), que quedan retenidas en el mortero.

En el estudio del pH de las disoluciones que contienen las sales solubles en agua (Tabla XXIV), se observa que cuando el mortero contiene sepiolita, las disoluciones presentan pH más elevados, alcanzando valores próximos a 11, salvo en el caso del mortero con sepiolita y biocida, cuyo pH es cercano a 9. Cuando se añade sepiolita en agua, el pH de la disolución alcanza un valor próximo a 11, lo que justificaría el aumento de pH de las disoluciones de las sales solubles en agua del mortero con sepiolita. Esto es debido al proceso de hidrólisis sufrido por los iones silicato externos (silanoles) presentes en la estructura de la sepiolita, cuando se encuentran en medios básicos (proceso que ya ha sido discutido en el estudio de la estabilidad de la sepiolita en medios básicos y neutros). Con respecto al mortero que tiene 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), cuando ésta se pone en contacto con agua, se observa un comportamiento hidrófobo de la misma, así como que el pH de la disolución resultante, alcanza un valor próximo a 9. Esto probablemente se deba a la formación de una capa de solvatación que recubre a la sepiolita que lleva retenido el biocida. Dicha capa se produce por la presencia del biocida, ya que este material presenta una baja solubilidad en agua. Esta capa impide, parcialmente, el proceso de hidrólisis que sufre la sepiolita, y por lo tanto el pH de la disolución toma valores próximos a 9.

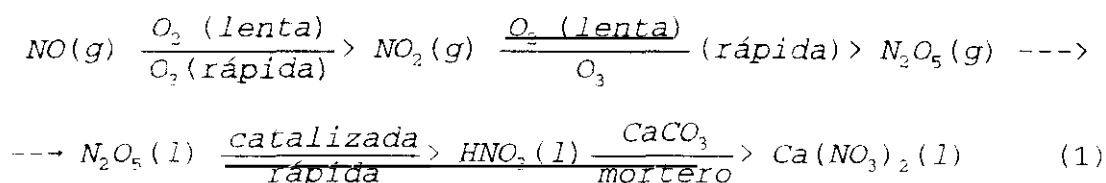
Sobre las muestras extraídas de las cámaras, se realizaron análisis mineralógicos a través de DRX y espectroscopía IR. El contenido de sales es tan pequeño con respecto al volumen total de muestra, que ninguna de las dos técnicas detecta su presencia. Por ello se realizó un pequeño raspado superficial de las probetas que fue analizado a través de espectro IR. Martínez-Ramírez (95), presenta un estudio a través de dicha técnica de varios nitratos alcalinos y alcalinotérreos, presentes en morteros de cal y piedras dolomíticas, determinando la posibilidad de detectarlos en concentraciones muy bajas, a través de la banda de vibración característica de los grupos  $\text{NO}_3^-$  que aparece a la frecuencia de  $1387 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda, no se detectó en ninguna de las muestras sometidas al medio NO, lo que confirma la baja concentración de dichas sales en las muestras analizadas (Figura 67).

Las variaciones de peso experimentadas por las probetas son tan pequeñas que se pueden considerar dentro del propio error de la medida.

A continuación se interpretan los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de los morteros en las distintas cámaras y ambientes de NO.

### 1.- Ausencia de agua y de oxidante (Ambiente NO)

Las reacciones que se producen en este ambiente, se consideran que transcurren de acuerdo al siguiente esquema:



En este ambiente agresivo en el que no existe ni oxidante

ni agua, la etapa controlante es la oxidación en fase gaseosa del NO (g) a NO<sub>2</sub> (g).

El hecho de que se detecten bajas concentraciones de nitritos y nitratos (Figura 68), indican que la reacción descrita anteriormente, se está produciendo en pequeña medida.

Las cámaras trabajan en condiciones de elevada humedad relativa (84%), lo que puede producir la formación de una película de agua de pequeño espesor, alrededor de 2 nm (22) sobre la superficie de la probeta. En estas condiciones, no se descarta que en dichas probetas se produzca, aunque en pequeña proporción la disolución del NO (g), y la posterior formación de los ácidos, que daría lugar a la formación de los iones nitritos y nitratos detectados en las sales solubles en agua.

Los hechos conjuntos de que no se detecte la presencia de ningún tipo de sal a través de DRX, IR y SEM/EDX; unido a las bajas concentraciones de iones detectadas en las sales solubles en agua, confirman la baja agresividad del ambiente NO hacia los morteros estudiados. Por otra parte, debemos destacar el hecho de que la presencia de sepiolita en los mismos, no modifica el comportamiento de los morteros frente a este ambiente agresivo.

## 2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante

### (Ambiente NO+O<sub>3</sub>)

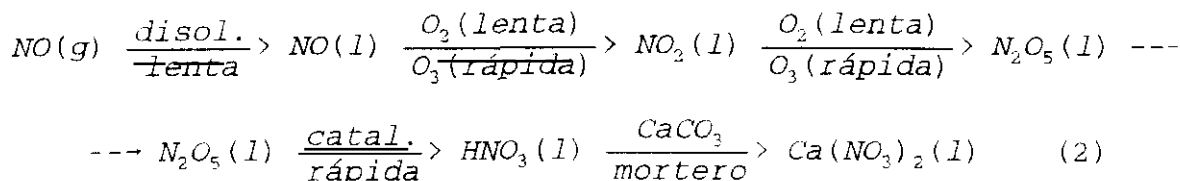
En este ambiente debido a la existencia del oxidante, la reacción de oxidación en medio gaseoso del NO, transcurre de manera rápida, por lo que la etapa controlante será la conversión del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g) a HNO<sub>3</sub> (g), (ver esquema (1)).

Al igual que en el ambiente anterior, se detectan en los morteros, concentraciones bajas de nitratos y nitritos (Figura 68, por lo que podemos afirmar que la presencia de ozono, no aumenta la agresividad del ambiente NO hacia este tipo de morteros.

De nuevo, la presencia de sepiolita no modifica el comportamiento de los morteros.

### 3.- Presencia de agua y ausencia de oxidante (Ambiente NO+H<sub>2</sub>O)

Cuando sobre las probetas se adiciona diariamente pequeñas cantidades de agua, se crean las condiciones favorables para que se disuelva el NO(g). En estas condiciones el esquema de las reacciones que tienen lugar es el siguiente:



La etapa controlante del proceso es la oxidación en medio acuoso del NO (aq) a NO<sub>2</sub> (l).

La baja solubilidad del NO (g) en agua, 5.34 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup>, justifica las pequeñas concentraciones de sales presentes en los morteros.

En la Figura 70 se muestra la concentración total de iones nitrito y nitrato presentes en los líquidos de lavado superficial y en las sales solubles en agua de los morteros expuestos al ambiente de NO+H<sub>2</sub>O. Se observa que las concentraciones de dichos iones presentes en los líquidos de lavado superficial de las muestras, son superiores a las concentraciones de iones en las sales solubles, lo que indica que la mayoría de las sales formadas durante el ensayo, son arrastradas en el proceso de lavado superficial.

Los morteros con sepiolita y biocida, presentan unas concentraciones superiores de nitratos (Figura 69), lo que indica que en cierto modo son más vulnerables al medio agresivo NO+H<sub>2</sub>O.

Esto se interpreta como debido a que el pentaclorofenol puede estar actuando como catalizador bien en la reacción de oxidación del NO a NO<sub>2</sub> o de la de conversión del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aq) a HNO<sub>3</sub> (aq).

En la Figura 96 se presenta la concentración total de iones (suma de nitritos y nitratos), analizados tanto en las sales solubles en agua como en los líquidos de lavado superficial para este tipo de morteros, en los cuatro ambientes estudiados. Dichas concentraciones en el ambiente NO+H<sub>2</sub>O son superiores a las determinadas en los medios NO+O<sub>3</sub> y NO, lo que indica que la presencia de agua en el ambiente de la cámara aumenta la agresividad hacia este tipo de morteros.

ppm totales presentes en las sales solubles y en los líquidos de lavado en las cámaras de ambiente de NO

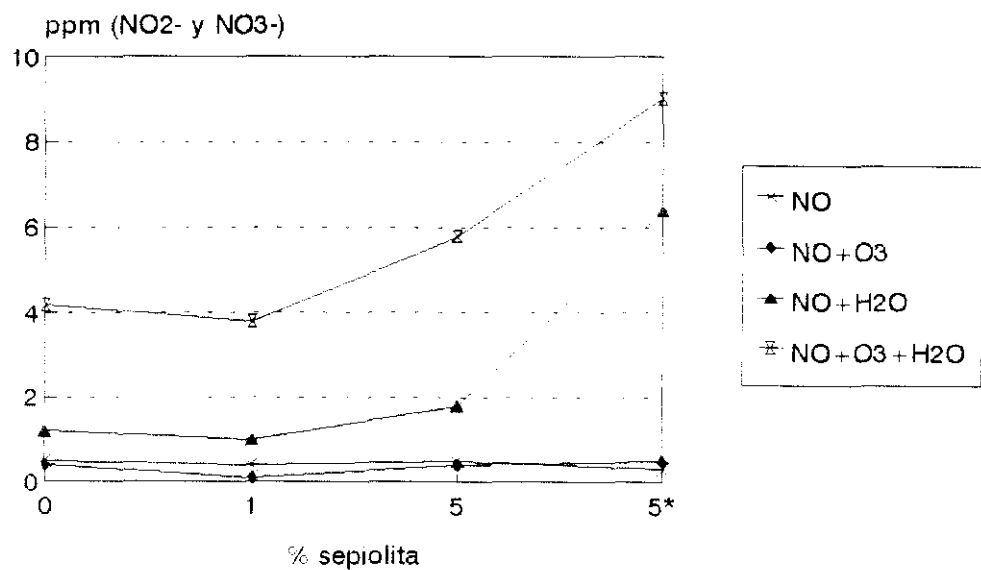


Figura 98

Por otra parte el hecho de que en medio con agua las concentraciones de sales detectadas son superiores a las del medio sin oxidante, confirman que la etapa controlante es la oxidación del NO (l) a NO<sub>2</sub> (l).

#### 4.- Presencia de agua y oxidante

##### (Ambiente NO+O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O)

En este ambiente la etapa controlante es la conversión del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aq) a HNO<sub>3</sub> (aq) (Ver esquema 2).

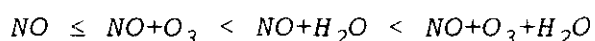
El comportamiento de los morteros en este ambiente agresivo es similar al anterior, aunque las concentraciones de sales formadas son superiores, lo que indica su mayor agresividad. Como se desprende de la Figura 72, en la que se representan las concentraciones de iones (nitritos y nitratos) en las sales solubles y en los líquidos de lavado superficial, la mayoría de las sales formadas se arrastran en el proceso de lavado de la superficie de las muestras. Este hecho confirma el que no se detecten nitratos en el análisis mineralógico de las muestras realizados a través de DRX y espectroscopía IR.

Este ambiente, sin embargo, es más agresivo que los anteriores, ya que las concentraciones totales de nitritos y nitratos determinados como la suma de los anteriores en las sales solubles y en los líquidos de lavado superficial de las muestras son superiores al resto de los ambientes. Este hecho se observa en la Figura 98.

De nuevo se observa que la presencia de biocida en el mortero, aumenta la agresividad del medio hacia los morteros, lo que podría deberse al efecto catalizador de dicho compuesto en la reacción controlante.

Como resumen del comportamiento de los morteros en las cámaras con NO, se presenta la Figura 98 en la que se muestran las concentraciones conjuntas de iones nitrito y nitrato,

determinadas tanto en los líquidos de lavado superficial, como en las sales solubles para los cuatro tipos de morteros estudiados, y los cuatro ambientes agresivos de las cámaras. De dicha figura, se puede extraer el siguiente orden de menor a mayor agresividad, para estos morteros:



La presencia de oxidante, prácticamente, no modifica la agresividad del ambiente NO hacia estos morteros. Sin embargo, la existencia de agua, sí tiene un mayor efecto negativo sobre ellos. Esto indica que la presencia de O<sub>3</sub> acelera la oxidación, del NO a NO<sub>2</sub> pero la etapa verdaderamente controlante del proceso es la disolución del NO (g) a NO (l). Estos datos confirman los presentados por (22), en los que afirma que la reacción de oxidación es lenta, excepto en el caso en el que exista algún catalizador en el medio. Por otra parte, estos autores señalan que debido a la baja solubilidad del NO en agua, éste puede incluso ser arrastrado por el líquido de lavado superficial de las muestras antes que disolverse en el mismo. La presencia conjunta de oxidante y agua, acelera el proceso de formación de nitratos, ya que tanto la etapa de disolución, como la de oxidación se encuentran favorecidas.

La presencia de sepiolita en el mortero en una concentración de 5%, y la presencia de biocida retenido en la misma, hacen que el mortero sea más vulnerable al ataque del ambiente agresivo, sobre todo cuando existe aporte adicional de agua al mismo. Esto se interpreta como que la sepiolita y el pentaclorofenol actúan como catalizadores de las reacciones.

\* CAMARAS CON AMBIENTES DE NO<sub>2</sub>

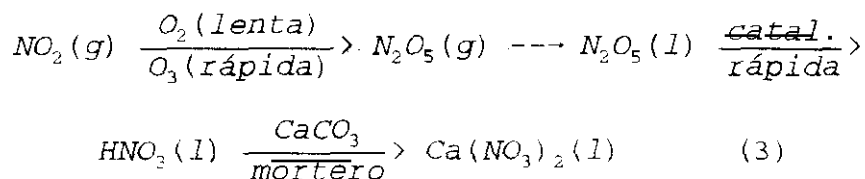
Las muestras expuestas en ambientes de NO<sub>2</sub> experimentan en todos los ambientes estudiados, pérdidas de peso. Esto indica que las sales formadas se han desprendido de la matriz del mortero. Las pérdidas de peso, no sobrepasan en ningún caso el 1%, lo que

indica la pequeña cantidad de sales formadas, así como la baja agresividad de este medio para los morteros estudiados.

Las variaciones del pH que presentan las sales solubles en agua (Tabla XXV) son similares a las producidas en medio NO, lo que indica que la adición de sepiolita al mortero aumenta su pH, pero la presencia del biocida lo disminuye debido al carácter hidrófobo e insoluble del mismo. Ambos procesos ya se han explicado para los morteros sometidos a ambientes de NO.

**1.- Ausencia de agua y oxidante**  
**(Ambiente NO<sub>2</sub>)**

En estas condiciones de trabajo, la reacción transcurre de acuerdo al siguiente esquema:



Siendo la etapa controlante del proceso la oxidación en medio gaseoso del NO<sub>2</sub>(g) a N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g).

Las bajas concentraciones del ión nitrato (Figura 73), junto a la ausencia de nitritos y al hecho de que no se detectan sales ni en el análisis microestructural ni en el mineralógico, indican que este ambiente es poco agresivo hacia este tipo de morteros. Ni la presencia de sepiolita, ni la de sepiolita con pentaclorofenol, modifican la resistencia de los morteros hacia estos ambientes agresivos. Por lo que se concluye que este ambiente no es lo suficientemente agresivo para provocar el deterioro de los morteros estudiados.

**2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante**  
**(Ambiente  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ )**

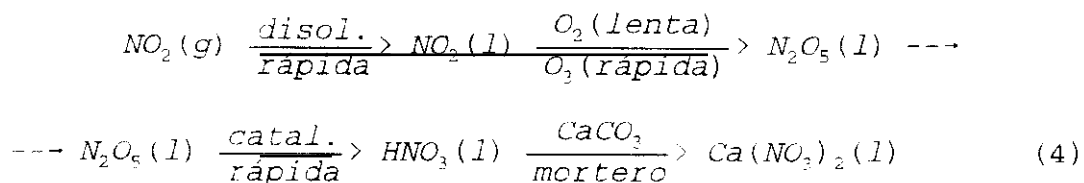
En presencia de oxidante, la etapa de oxidación en medio gas transcurre de manera rápida, por lo que la etapa controlante será la conversión en medio gaseoso del  $\text{N}_2\text{O}_5$  (g) a  $\text{HNO}_3$ , de acuerdo al esquema (3).

La presencia de oxidante en el ambiente, no modifica la agresividad del mismo hacia los morteros, ya que las concentraciones de sales determinadas, son similares a las presentes en ambiente  $\text{NO}_2$ . Es decir, es un ambiente poco agresivo para los morteros desarrollados.

La composición de los morteros estudiados, es decir, la presencia de sepiolita o sepiolita con pentaclorofenol, no influye en el comportamiento de los morteros frente al medio agresivo.

**3.- Presencia de agua y ausencia de ozono**  
**(Medio  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )**

Debido a la existencia de agua en el ambiente, la reacción en este caso se produce de acuerdo al siguiente esquema:



La etapa controlante del proceso es la oxidación en medio acuoso del  $\text{NO}_2$  (l) a  $\text{N}_2\text{O}_5$  (l).

La baja agresividad del ambiente queda patente por las bajas concentraciones de ion nitrato detectadas. El mayor contenido de sales en los líquidos de lavado superficial con respecto a las

sales solubles en agua (Figura 75), indican que las sales formadas son arrastradas en el proceso de lavado superficial de las muestras.

De acuerdo a las concentraciones de sales determinadas tanto en los líquidos de lavado como en las sales solubles, podemos afirmar que la presencia adicional de agua en el ambiente, no modifica la agresividad del mismo hacia este tipo de morteros. Por otra parte, ni la sepiolita ni el biocida, modifican el comportamiento de todos los morteros en este ambiente agresivo.

#### 4.- Presencia de agua y oxidante

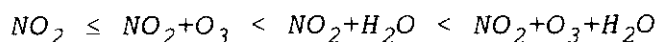
##### (Ambiente $\text{NO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )

En presencia de oxidante y agua, podemos considerar que las reacciones transcurren de acuerdo a los dos esquemas presentados anteriormente (3) y (4). En ausencia de otros catalizadores, la etapa controlante del proceso, en ambos casos, será la hidrólisis del  $\text{N}_2\text{O}_5$  (aq) a  $\text{HNO}_3$  (aq).

La mayoría de las sales formadas se han arrastrado en el proceso de lavado de la superficie externa (Figura 77). De ahí que no haya sido posible detectarlas ni en el análisis mineralógico ni en el microestructural al que fueron sometidos los morteros.

Este ambiente en el que se considera la acción conjunta de oxidante y agua, es el más agresivo para los morteros estudiados en las cámaras con ambiente de  $\text{NO}_2$ , ya que las concentraciones de sales determinadas son superiores a los otros ambientes.

En la Figura 99 se representan las concentraciones conjuntas de nitritos y nitratos presentes en las sales solubles en agua y en los líquidos de lavado superficial de las muestras en los cuatro ambientes de las cámaras de  $\text{NO}_2$ . De dicha gráfica, podemos establecer como orden de agresividad el siguiente:



ppm totales presentes en las sales solubles y en los líquidos de lavado en las cámaras de ambiente de NO

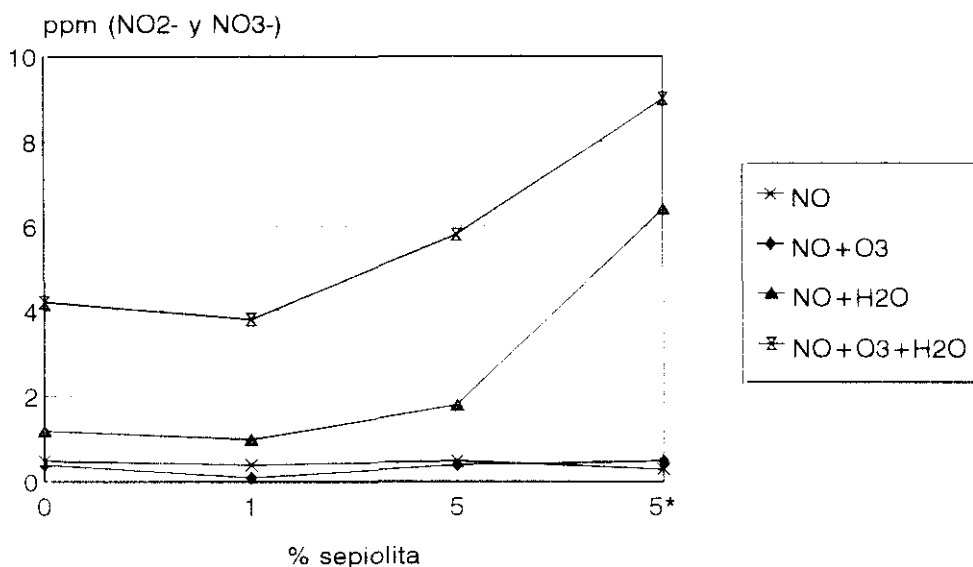


Figura 99

En estas cámaras de  $\text{NO}_2$ , el orden de agresividad creciente es idéntico al encontrado en las cámaras de NO. De manera que es en el ambiente en el que se da la presencia conjunta de oxidante y agua, el que presenta una mayor agresividad hacia los morteros estudiados. Esta mayor agresividad se refleja en la mayor formación de nitritos y nitratos solubles.

Las principales diferencias entre las cámaras con ambiente de NO y de  $\text{NO}_2$ , son:

1.- En todas los ambientes de las cámaras de  $\text{NO}_2$  las concentraciones de sales formadas sobre los morteros son inferiores a las presentes en los ambientes de las cámaras de NO,

(Ver Figuras 98 y 99). Esto permite afirmar que para estos materiales el medio  $\text{NO}_2$  es menos agresivo que el  $\text{NO}$ .

2.- En los ambientes  $\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}+\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ , la presencia de sepiolita en el mortero hace que aumente la concentración de sales formadas. Este hecho no se observa en medio  $\text{NO}_2$ , por lo que podemos indicar la posibilidad de que la sepiolita favorezca la oxidación del  $\text{NO}$  en medio acuoso.

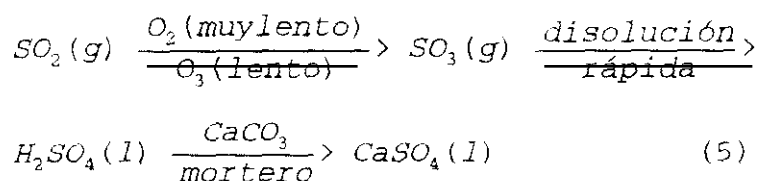
#### \* CAMARAS CON AMBIENTES DE $\text{SO}_2$

En cuanto a las variaciones de peso en este medio se producen ganancias, lo que indica la formación de una pequeña cantidad de sulfato cálcico, posiblemente como yeso ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que debido a su baja solubilidad en agua ( $0.24 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) queda, parcialmente, retenido en el mortero.

En este ambiente agresivo, también se produce una modificación del pH de las sales solubles en agua (Tabla XXVI), análogo al producido en los otros dos ambientes, ello se explica de la misma manera; la presencia de sepiolita aumenta el pH del medio debido a la hidrólisis sufrida por la misma en agua. El pH de las sales solubles en agua de los morteros con sepiolita y pentaclorofenol es del mismo orden que el de las sales solubles en agua de los morteros sin sepiolita, es decir, el biocida por su elevada insolubilidad en agua, impide la hidrólisis de la sepiolita.

#### 1.- Ausencia de agua y oxidante (Ambiente $\text{SO}_2$ )

En estas condiciones, el proceso transcurre mediante las siguientes reacciones:

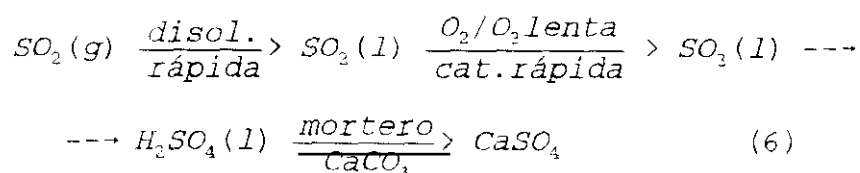


siendo la etapa controlante la oxidación en fase gaseosa del  $\text{SO}_2$  (g) a  $\text{SO}_3$  (g).

En las sales solubles en agua (Figura 78), el contenido de ion sulfato es superior al de los morteros iniciales, lo que justifica el aumento de peso de los mismos.

Al igual que en los casos anteriores, la humedad relativa del ambiente es muy elevada (84%), lo que origina la formación de una pequeña película de humedad (2nm) sobre la muestra. Teniendo en cuenta que la solubilidad del  $\text{SO}_2$  en agua es de 22.8 g/100 cc, se puede considerar que la cantidad disuelta es de  $4.6 \times 10^{-7}$  g. La pequeña cantidad de  $\text{SO}_2$  (l) formado, puede oxidarse a  $\text{SO}_3$  (l) en presencia de catalizadores. Estos catalizadores pueden ser las impurezas presentes en la sepiolita, por lo que la cantidad de sales solubles presentes en la muestra, aumentan con el porcentaje de sepiolita en el mortero.

Debido a la formación de esta película de agua y a la solubilidad del  $\text{SO}_2$  en agua, podemos considerar que el proceso transcurre de acuerdo a la reacción (5) y a la siguiente reacción:



Siendo en la reacción (6) la etapa controlante la oxidación en medio acuoso del  $\text{SO}_2$ .

Cuando el mortero presenta sepiolita en su composición, se produce un aumento en la concentración de sales formadas, debido a que la presencia de la arcilla en el medio de alguna manera cataliza la reacción de oxidación del  $\text{SO}_2$  en medio acuoso.

### 2.- Ausencia de agua y presencia de oxidante (Ambiente $\text{SO}_2 + \text{O}_3$ )

La reacción transcurre de acuerdo al esquema anterior (5), siendo en este caso, la etapa controlante la oxidación, aunque es más rápida que en el ambiente anterior en el que no existe oxidante.

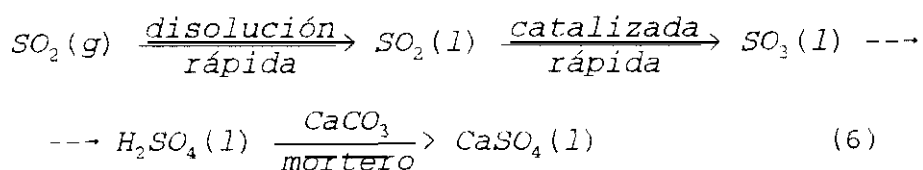
La elevada humedad relativa del ambiente (84%), produce la formación de una película de agua, en la que se puede producir la disolución del  $\text{SO}_2$ , de manera que el proceso también transcurra de acuerdo a la ecuación (6).

Las elevadas concentraciones de ion sulfato presentes en las sales solubles en agua del mortero sin sepiolita (20 ppm), (Ver Figura 78), se pueden justificar por el hecho de que la reacción (5) se produce en mayor medida que en el ambiente anterior, al existir oxidante.

En ambiente con oxidante, en los morteros con sepiolita se reduce la concentración de sulfatos formados, ya que la arcilla retiene el exceso agua y al ser el ambiente oxidante, se favorece el que la reacción transcurra a través de la ecuación (5), y se retarda la reacción (6). De cualquier manera se admite que parte del  $\text{SO}_2$  se disuelve en agua, aunque ésta reacción (6) se produce en menor medida que la oxidación en medio gaseoso.

### 3.- Presencia de agua y ausencia de oxidante (Ambiente $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )

El esquema de las reacciones que tienen lugar se pueden resumir en el siguiente esquema:



siendo la etapa controlante la oxidación en medio acuoso del  $\text{SO}_2$  (aq) a  $\text{SO}_3$  (aq).

En la Figura 80 se ve claramente que la concentración de iones sulfato presentes en las sales solubles en agua es inferior a la presente en los líquidos de lavado superficial de los morteros, lo que justifica que no se hayan detectado dichas sales por las técnicas de caracterización mineralógica utilizadas.

En la Figura 100, podemos observar, que en el mortero sin sepiolita la presencia de agua favorece la formación de sulfatos debido a la elevada solubilidad del  $\text{SO}_2$  en agua. En dicha figura podemos observar, además, que la presencia de sepiolita en el mortero hace que disminuya la concentración de sales presentes en el mismo. En presencia de la citada arcilla, se producen dos efectos en competencia: la absorción del agua libre por parte de la sepiolita y el efecto catalizador de la misma en la reacción de oxidación del  $\text{SO}_2$  (g). El primero de los efectos produce una disminución en el contenido de sales formadas, mientras que el segundo lo aumenta. Las concentraciones de sales analizadas, son menores a las presentes en el mortero sin sepiolita, pero próximas a las obtenidas en medio  $\text{SO}_2$  en el que predomina el efecto catalizador de la sepiolita. Ello nos hace suponer que la sepiolita en el mortero tiene un doble efecto por una parte absorbe el agua libre y por otra parte cataliza la reacción de oxidación.

En estas condiciones la presencia de pentaclorofenol en el mortero, prácticamente no modifica el comportamiento de los mismos frente al ambiente agresivo.

La presencia de agua en la cámara tiene en los morteros, un efecto similar al de la presencia de oxidante, siendo el agua ligeramente más agresivo que el ozono.

ppm de ión sulfato en sales solubles  
y run-off de los morteros en "dry"

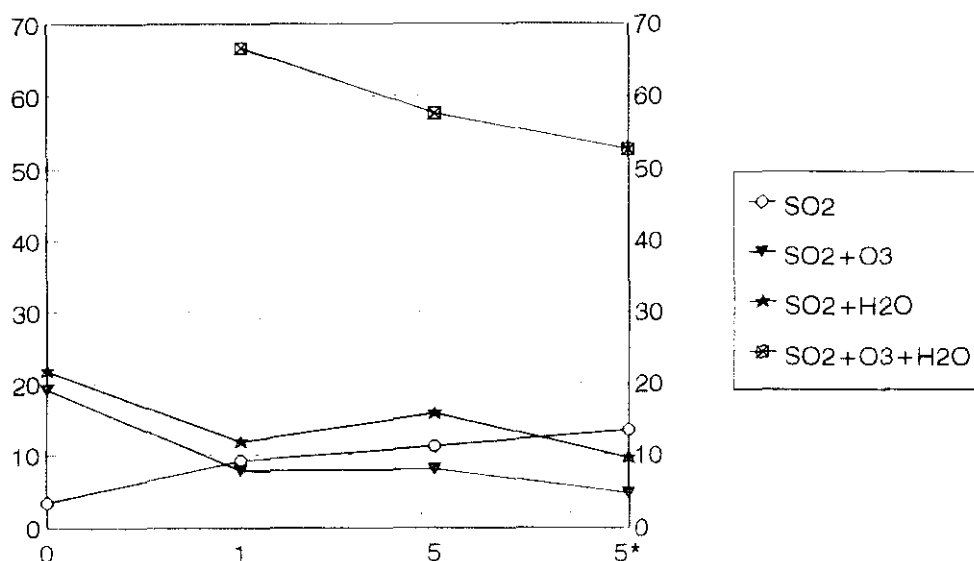


Figura 100

4.- Presencia de agua y oxidante

(Ambiente  $SO_2+H_2O+O_3$ )

En el ambiente en el que existe oxidante y agua, no hay una etapa claramente controlante del proceso, por lo que el contenido de sales formadas es elevado.

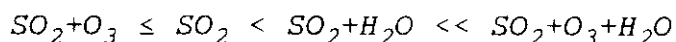
En lo que respecta a la determinación de las sales presentes en el mortero sin sepiolita, (Figura 100) debemos destacar el elevado contenido de sulfatos, lo que indica que la presencia de ozono y agua favorecen la reacción en este tipo de morteros. La

presencia de sepiolita en el mortero hace que disminuya la concentración de sales formadas, ya que disminuye el contenido de agua libre en el medio. Sin embargo, al no existir una etapa claramente controlante del proceso, las concentraciones de sales son cinco veces superiores a las determinadas en los otros ambientes.

Se observa que la acción conjunta de agua y oxidante produce sobre los morteros un efecto similar al que produce cada uno de los ambientes por separado, aunque el efecto es más agresivo, pues el contenido de sales formado es superior.

De la Figura 82 se desprende que en este medio la concentración de sales solubles en agua es superior a la de los líquidos de lavado superficial, lo que justifica el aumento de peso de las probetas.

En base a la concentración de sales determinadas para este tipo de morteros (Figura 100), podemos establecer el siguiente orden de agresividad de menor a mayor:



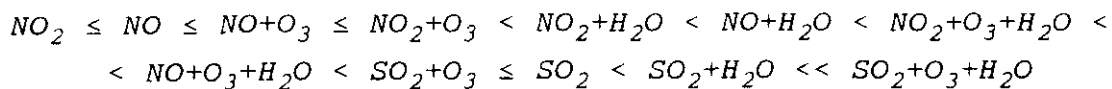
El ambiente más agresivo hacia estos morteros es aquel en el que existe la acción conjunta de oxidante y agua. La presencia sola de  $\text{O}_3$ , no es tan relevante como la de agua solamente, lo que indica la mayor importancia de las etapas de disolución frente a las de oxidación.

En lo que respecta a la presencia de sepiolita en el mortero, podemos afirmar que modifica el substrato sobre el que se produce la reacción retardándola. Únicamente señalar que en ausencia de agua y oxidante el substrato tiene un efecto contrario al de los ambientes con agua y/o oxidante.

La presencia de pentaclorofenol en el mortero, no modifica sustancialmente el comportamiento del mortero frente a los

ambientes agresivos.

Sobre los morteros estudiados, el orden de agresividad de todos los ambientes de menor a mayor es el siguiente:

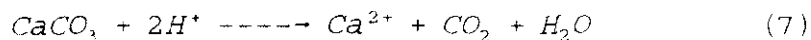


#### VI.5.1.2.- CAMARAS DE DISOLUCIONES ACIDAS

##### \* Disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En los líquidos de lavado superficial se analizaron los contenidos de Ca y Mg (Figuras 84 y 85). La concentración de calcio, nos indicará que se ha producido la disolución parcial del CaCO<sub>3</sub> del mortero de cal; mientras que la presencia de magnesio indica que se ha producido la disolución parcial de la sepiolita.

En las condiciones de trabajo de estas cámaras, el agente agresivo está en medio acuoso, por lo que la reacción transcurrirá de manera relativamente rápida, de acuerdo a la siguiente reacción:



El pH de los líquidos de lavado superficial desde las primeras edades toma valores próximos a 8 (Figura 83), lo que indica que se está produciendo la reacción anteriormente señalada, entre el carbonato cálcico del mortero y la disolución agresiva. Esto viene corroborado por el hecho de que se produce un aumento en el contenido de calcio presente en los líquidos de lavado superficial de las muestras, tal y como queda reflejado en la Figura 84.

En la Figura 84 se observa que el contenido de Ca presente en los líquidos de lavado superficial aumenta para los morteros con 1 y 5% de sepiolita, debido a su mayor capacidad de retención de agua, por la presencia de sepiolita en el mismo. Ello indica que estos morteros han sufrido un proceso de ataque y disolución del  $\text{CaCO}_3$  ligante, superior al observado en los morteros M0 y M5\* Con respecto al mortero que lleva adicionado sepiolita con el biocida retenido, como ya hemos indicado anteriormente, su solubilidad y capacidad de retención de agua son menores.

La cantidad de Mg presente en los líquidos de lavado superficial es relativamente baja (Figura 85), aumentando ligeramente con la presencia de sepiolita en el mortero. Esto indica que la sepiolita resiste bien el ataque del ambiente agresivo.

La concentración de iones sulfato presente en las sales solubles es muy inferior a la determinada en los líquidos de lavado superficial de las muestras, lo que indica que la mayoría de las sales formadas se arrastran en las etapas de lavado. Estos datos se confirman con los estudios microestructurales de las muestras, en los que no se detecta la presencia de sales ni en el interior, ni en el exterior de las probetas.

#### \* Lluvia ácida

El pH de los líquidos de lavado superficial de las muestras (Figura 87) disminuye a lo largo del ensayo, acercándose al valor del pH de la disolución inicial ( $\text{pH}=3.5$ ), lo que indica que la reacción (7) se va produciendo cada vez en menor medida.

En dicha figura se observa que el mortero que presenta en su composición un 1% de sepiolita, sigue manteniendo el pH próximo a 7, por lo que en este mortero la reacción se sigue produciendo. Esto se ve apoyado por el mayor contenido de calcio presente en los líquidos de lavado superficial de dicho mortero (Figura 88).

El pH de los líquidos de lavado superficial del mortero con 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH) presenta un valor próximo al inicial, lo que indica que en este medio la reacción (7) es prácticamente nula; tal y como se comprueba en el análisis de los líquidos de lavado superficial en los que el contenido de calcio se mantienen prácticamente constante (Figura 88).

Los contenidos de magnesio presentes en los líquidos de lavado superficial son muy bajos, no superando los 0.7 ppm en ningún caso, lo que de nuevo confirma la estabilidad de la sepiolita en estos ambientes agresivos (Figura 89).

En lo que respecta a las sales solubles en agua, los contenidos tanto de ion nitrato como de ion sulfato son muy bajos, lo que indica que las posibles sales formadas no quedan retenidas en el mortero, sino que son arrastradas en el proceso de lavado. Estos datos son corroborados por el análisis mineralógico de las muestras en el que no se detectan sulfatos ni nitratos ni en la superficie exterior ni en la de fractura de las muestras analizadas.

El estudio microestructural realizado sobre las muestras tampoco detecta la formación de ningún tipo de compuesto salino, lo que confirma el hecho de que han sido arrastradas en el proceso de lavado.

La presencia de sepiolita en los morteros los hace más susceptibles de ataque frente a esta disolución agresiva. Señalar además, que para el mortero con 5\*% (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), el medio denominado "lluvia ácida", al cabo de los 65 días de exposición es poco agresivo para el mortero.

#### **VI.5.2.- ENSAYOS HIELO/DESHIELO**

El aspecto externo de los morteros de cal con sepiolita y biocida (Fotografía 10 y 11), no se ha modificado después de someterlos a los 25 ciclos de hielo/deshielo.

Las propiedades físicas y mecánicas de los morteros sometidos a los ciclos de hielo/deshielo, prácticamente no se ven modificadas por la presencia de sepiolita o sepiolita con biocida (Ver Tablas XXVII y XXVIII).

Es conocida la gran vulnerabilidad de los morteros de cal hacia los ciclos de hielo/deshielo, por lo que el hecho de que estos materiales hayan resistido bien los 25 ciclos, y sus propiedades se mantengan prácticamente inalterables, supone un avance tecnológico importante hacia los nuevos morteros de cal con sepiolita y biocida. Destacar además que en los morteros M5\* con sepiolita y biocida, no se produce el crecimiento de los microorganismos inoculados.

### VI.5.3.- CRISTALIZACION DE SALES

#### VI.5.3.1.- CRISTALIZACION EN MEDIO NaCl

Las probetas sometidas a la cristalización de cloruro sódico, experimentan pequeñas pérdidas de peso, probablemente producidas en el proceso de lavado al que se someten para eliminar el exceso de sales que hay en las mismas.

El comportamiento de los morteros sometidos a la cristalización de NaCl, es similar al que presentan los morteros iniciales, no modificándose su comportamiento por la presencia en el mismo ni de sepiolita, ni de sepiolita con pentaclorofenol. Únicamente destacar el hecho de que en los morteros M5\*, se produce el crecimiento de los hongos inoculados, aunque no se produce el crecimiento de las cianobacterias. Indicar que se han realizado ensayos (96) de crecimiento de microorganismos en ambientes con concentraciones de cloruro sódico próximas a 2M, detectándose el crecimiento de dichos microorganismos en los citados ambientes. Esto nos hace pensar que en nuestro caso probablemente no se eliminó totalmente el exceso de sal lo que favoreció el crecimiento de los microorganismos.

VI.5.3.2.- CRISTALIZACION EN MEDIO  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

La formación del sulfato sódico decahidratado según Doehne (97) se produce de acuerdo al siguiente esquema:

1.- Formación de una película de sulfato sódico decahidratado sobre el anhidro, que en presencia de agua, produce la formación de cristales grandes del decahidrato.

2.- La disminución de la humedad relativa en el medio, origina la deshidratación del decahidrato, produciendo cristales de sulfato anhidro de tamaño inferior a una micras (cristales submicro).

3.- Sucesivos cambios de humedad relativa en el medio, favorecen el equilibrio entre los cristales (submicro) del sulfato anhidro y el sulfato decahidratado.

4.- Un exceso de agua líquida desplaza el equilibrio hacia la formación de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que por eliminación del agua, producirá la formación de cristales de 10-100  $\mu\text{m}$  del decahidrato.

Según este autor, los cristales formados de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , tienen un tamaño final que oscila entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ . El mortero de cal presenta un tamaño medio de mesoporo  $10^3 \text{ \AA}$ , que equivale a 0.1  $\mu\text{m}$ . El tamaño del precipitado final del sulfato decahidratado, según el autor anteriormente señalado (98), oscila entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , tamaño superior al de los poros del mortero.

En el caso de los morteros M0, M1 y M5\*, se interpreta que el agua queda retenida en el sistema poroso, y cuando se forma el decahidrato, se produce la rotura de la matriz del  $\text{CaCO}_3$ , lo que justifica las pérdidas de peso producidas en los morteros M0, M1, M5\*, próximas al 11% (Tabla XXX).

En el caso del mortero con 5% de sepiolita (M5), el exceso

*de agua será absorbido por la misma, impidiendo de alguna manera, la disolución de los cristales submicro de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (etapa 4) para la posterior precipitación de cristales mayores del sulfato decahidratado. Por ello se forman cristales de menor tamaño, que a su vez producen una menor rotura de la red del material, siendo en este caso la pérdida de peso próxima al 6%, inferior a la producida en los otros morteros.*

*Destacar el hecho de que en este caso en los morteros M5\* no se produce el crecimiento de ninguno de los microorganismos estudiados.*

## **VII.- CONCLUSIONES**

**VII.- CONCLUSIONES**

Las principales conclusiones originales que se pueden extraer de los resultados obtenidos en el presente trabajo son:

1.- En lo referente al estudio realizado sobre la sepiolita, podemos destacar lo siguiente:

1.1.- Las transformaciones químicas producidas en el tratamiento térmico de la sepiolita con un 22% de impurezas (cuarzo, calcita, mica) se han estudiado a través de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial-termogravimétrico. Dichos estudios han permitido establecer que las temperaturas a las que se producen las transformaciones son las siguientes:

- \* 97°C para la pérdida del agua higroscópica.
- \* A 285°C se produce el plegamiento de la sepiolita.
- \* La formación de la sepiolita anhidra se produce a 474°C.
- \* A 720°C se produce la formación de una fase amorfa.
- \* La deshidroxilación de la sepiolita se produce a 812°C.
- \* A 836°C se forma la enstantita.

1.2.- La utilización de las técnicas anteriormente señaladas ha permitido además identificar tres tipos de moléculas de agua de coordinación, estables a diferentes temperaturas, y fácilmente distinguibles a través de espectroscopía IR.

\* Moléculas de agua de coordinación Tipo I<sub>a</sub>. Son aquellas cuyos grupos OH<sup>-</sup> vibran en el infrarrojo a la frecuencia de 3628 cm<sup>-1</sup>, se pierden a 285°C y su pérdida produce el plegamiento de la estructura de la sepiolita.

\* Moléculas de agua de coordinación Tipo I<sub>b</sub>. En estas moléculas los grupos OH<sup>-</sup> vibran a 3557 cm<sup>-1</sup>. Se encuentran presentes en la sepiolita inicial. Cuando la muestra se pliega,

éstas moléculas cambian de entorno y pasan a ser las que denominamos moléculas de agua Tipo  $I_c$ .

\* Moléculas de agua de coordinación Tipo  $I_c$ . Son las moléculas de agua de coordinación presentes en la sepiolita plegada. La frecuencia de vibración en el infrarrojo de sus grupos  $OH^-$  es  $3605\text{ cm}^{-1}$ . Su pérdida a  $474^\circ\text{C}$  produce la formación de la verdadera sepiolita anhidra.

1.3.- La presencia en la muestra de sepiolita de calcita y cuarzo como impurezas, ha originado la formación a  $812^\circ\text{C}$  de un silicato monocálcico. A  $836^\circ\text{C}$  dicho compuesto ha reaccionado con la enstantita presente, dando lugar a la formación de un silicato cálcico magnésico denominado diópsido.

1.4.- La sepiolita es un material poco soluble en agua destilada-desionizada ( $\text{pH}=7$ ), aunque experimenta pequeñas modificaciones en la superficie externa de su estructura después de 28 días de contacto con dicho medio.

1.5.- La sepiolita (78% de pureza) tratada en medios básicos experimenta procesos de hidrólisis superficial que originan pequeños cambios estructurales superficiales, fundamentalmente en los grupos  $SiOH$  externos y en las moléculas de agua de coordinación Tipo  $I_a$ . Estas modificaciones llevan asociadas pequeños cambios morfológicos tales como la disminución de la longitud de la fibra de sepiolita y la variación de la superficie específica de la muestra.

1.6.- Se han establecido las condiciones óptimas de impregnación de la sepiolita con los biocidas. Inicialmente la muestra se activa calentándola a  $175^\circ\text{C}$ , posteriormente se adiciona a la solución del biocida y se mantiene en agitación durante media hora. En estas condiciones, la sepiolita retiene un 8.7% de brochantita y un 3% de pentaclorofenol.

2.- De los estudios realizados en cuanto a la caracterización de los morteros de cal se pueden extraer las siguientes conclusiones:

2.1.- La cantidad óptima de sepiolita a adicionar al mortero de cal con relación árido/ligante 3/1 y agua/(cal + sepiolita)= 0.86, es del 5% en peso. Con dicha relación, el mortero de cal con sepiolita mantiene las propiedades y características del mortero de cal tradicional.

2.2.- La velocidad de carbonatación del mortero disminuye al aumentar el contenido de sepiolita presente en el mismo. Ello es debido a que la sepiolita retiene el exceso de agua libre que existe en el sistema poroso, evitando la disolución del CO<sub>2</sub> en dicha agua, siendo esta etapa la controlante de la velocidad del proceso de carbonatación.

2.3.- La adición de sepiolita al mortero de cal modifica el comportamiento reológico del mismo. Se ha establecido una función matemática que permite conocer dicho comportamiento en función de la sepiolita adicionada. Dicha función viene representada por la siguiente ecuación:

$$y = 0.5a_0[1 + \operatorname{erf}[(x-a_1)/a_2\sqrt{2}]]$$

donde  $y$  es el tiempo de escurrimiento;  $x$  es el porcentaje de sepiolita añadida al mortero;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  son los coeficientes de ajuste de la curva y  $\operatorname{erf}(u)$  es una función de error definida de la siguiente manera:

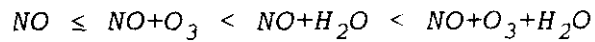
$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \frac{1}{e^{-u^2}} du$$

A partir de esta ecuación se obtienen los valores máximos y mínimos de sepiolita a partir de los cuales se producen

modificaciones bruscas en la viscosidad del mortero.

3.- Con respecto al comportamiento de los morteros sometidos a agentes agresivos externos, podemos extraer lo siguiente:

3.1.- En las cámaras con ambiente de NO, se puede establecer el siguiente orden de agresividad de menor a mayor:

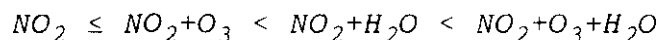


Mientras que la presencia de oxidante en el medio, no parece tener un efecto negativo sobre los morteros, la presencia de agua y fundamentalmente la de agua junto con oxidante sí presentan un efecto negativo sobre los morteros expuestos a ambientes agresivos en las cámaras con ambiente de NO.

En este medio se determina además que la etapa controlante en ausencia de oxidante es la oxidación del NO a NO<sub>2</sub>, mientras que en medio con O<sub>3</sub> la etapa controlante es la conversión del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a HNO<sub>3</sub>. En presencia de agua las reacciones transcurren en medio acuoso y en ausencia de agua en medio gaseoso.

La sepiolita y el pentaclorofenol parece tienen un efecto catalizador sobre la reacción de oxidación del NO, por lo que los morteros con 5% de sepiolita y con 5%\* de (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH) son más vulnerables al ataque de dicho medio.

3.2.- En las cámaras con ambiente de NO<sub>2</sub>, el orden de agresividad de mayor a menor se puede establecer de la siguiente manera:



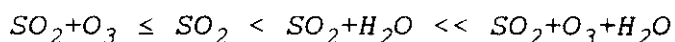
Son de nuevo la presencia conjunta de agua y oxidante en la cámara los que presentan un efecto más agresivo sobre los morteros.

Las etapas controlantes son: en ausencia de oxidante, la

oxidación del  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_3$  y en presencia de oxidante, la conversión del  $\text{N}_2\text{O}_5$  en  $\text{HNO}_3$ . Las reacciones transcurren en medio gaseoso cuando no existe aporte adicional de agua, y en disolución cuando existe agua en el medio.

Este medio es menos agresivo que el anterior, no observándose que la presencia de sepiolita tenga un claro efecto catalizador.

3.3.- Cuando las probetas se encuentran en ambiente de  $\text{SO}_2$ , el orden de agresividad de los medios hacia los morteros es el siguiente:



La presencia conjunta de agua y oxidante, hace que el medio sea muy agresivo, y que no exista una etapa controlante del proceso. Este hecho, sin embargo, no se observa en presencia sólo de oxidante o de agua de manera que, en ausencia de agua, la etapa controlante es la disolución del  $\text{SO}_3$ ; y en ausencia de oxidante la etapa controlante es la oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ .

La elevada capacidad de retención de agua por parte de la sepiolita disminuye el porcentaje de agua libre presente en el medio, lo que hace que su agresividad hacia los morteros estudiados sea menor.

3.4.- Las propiedades de los nuevos morteros de cal con sepiolita permanecen inalterados después de 25 ciclos de hielo/deshielo, hecho de relevante importancia, ya que los morteros de cal tradicionales, se caracterizan por su baja resistencia a las heladas.

3.5.- Los morteros de cal con sepiolita sometidos a la cristalización de  $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  presentan comportamientos similares a los de los morteros tradicionales, no existiendo diferencias sustanciales entre ambos.

4.- Finalmente los morteros de cal con relación árido/ligante 3/1 y con un 5\*% en peso de (sepiolita+Cl<sub>5</sub>C<sub>6</sub>OH), son resistentes al ataque de los siguientes microorganismos:

Algas:

Friedmania israeliensis; Muriella Terretris; Klebsormidium flaccidum;

Hongos:

Aspergillus niger; Ulocladium atrum; Englyodontium album; Ulocladium atrum; Mucor sp.; Botryotrichum piliferum;

Cianobacterias:

Gloeotheca sup.

5.- El nuevo mortero de reparación tiene como principal aplicación la utilización en medios en los que la causa de deterioro más importante sea el crecimiento de microorganismos. Las ventajas de este nuevo mortero frente a los ya existentes en el mercado son las siguientes:

- Facilidad de manejo y aplicación de la mezcla.

- El biocida se encuentra retenido en la arcilla, evitándose el contacto directo y los posibles problemas derivados de la toxicidad propia de este tipo de compuestos.

- Los procesos de extracción y reposición del nuevo mortero, son sencillos, lo que hace que las posteriores reparaciones se realicen en condiciones favorables tanto para el substrato como para los posibles materiales adosados sobre el mortero.

## **VIII.- BIBLIOGRAFIA**

## VIII.- BIBLIOGRAFIA

1.- I. Holmström, (1992). Encuentro Europeo-Patrimonio Histórico Artístico y Contaminación. Madrid, 27-35.

2.- L. Lazzarini y M. Laurenzi Tabasso, (1988). "Il restauro della pietra". Ed. Cedam, Padova.

3.- V. Furlan, (1990). "Causes, mechanisms and measurement of damage to mortars, bricks and renderings". Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones. Pavia, 148-159.

4.- M.T. Blanco-Varela, (1992). "Deterioro de materiales artificiales II". Curso: La humedad como patología reciente en la edificación, realizado en Madrid por el Colegio de Aparejadores y Arquitectos Técnicos y el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja".

5.- R. Malinowski, (1981). "Ancient Mortars and Concretes-Durability Aspects". Symposium of Mortars, Cements and grouts used In the Conservation of Historic Buildings, celebrado en Roma.

6.- D. Gaspar, (1993). "Morteros de Yeso, Cal y Cemento. Durabilidad y Aplicaciones en Restauracion". I Encuentros Nacionales "Eduardo Torroja" sobre Investigación Científica y Patrimonio Arquitectónico.

7.- B. Induni; L. Induni, (1991). "Using Lime" . Resúmenes de EUROLIME, Karlsruhe.

8.- Comité Europeo de Normalización (CEN). CEN/TC 125 N 32

9.- P. R. Rossi-Dori (1992). *Materiaux et Constructions*, 23, 235-238.

10.- Norma UNE 80-501-93. Cales para construcción. Parte I: Definiciones y especificaciones. Parte II: Métodos de ensayo

11.- I. Mc. Caig, (1991). "The Smeaton Project". Development and Manufacturing of Lime for Preservation of Monuments, EUROLIME, Karlsruhe.

12.- M. Mehlmann, (1991). "Das Institute für Kalk-und Mörtelforschung e.V. in KÖl". Development and Manufacturing of Lime for Preservation of Monuments, EUROLIME, Karlsruhe.

13.- C. V. Jessen, (1991). "Lime Mortars". Development and Manufacturing of Lime for Preservation of Monuments, EUROLIME, Karlsruhe.

14.- M. Wingate, (1991). "An Introduction to Building Limes". Development and Manufacturing of Lime for Preservation of Monuments, EUROLIME, Karlsruhe.

15.- Z. Lewin, (1981). "X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis of conventional mortars". Symposium of Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings, celebrado en Roma.

16.- L. B. Sickels, (1981). "Organics vs. Synthetics: Their use as additives in mortars". Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings, Symposium celebrado en Roma.

17.- W. García Camaño (1990). "Pinturas al exterior en revestimientos sobre fachadas". Curso "Revestimientos de fachadas", celebrado en Toledo.

18.- A. Macías, J. de Frutos; M.T. Blanco; F. Puertas, (1992). "The deterioration of mortars in Toledo's Cathedral: studies on thermal and hygric expansion. 7<sup>th</sup> International Congress on deterioration and conservation of stone. Lisboa.

19.- D.H. Everett (1981). "The Thermodynamics of frost damage to porous solids". *Transt. Faraday Society* 57, 1541-1551.

20.- B. Fitzner, R. Snethlage, Veber. "Zusammenhänge zwischen Salzkristallisationsdruck und Porenradienverteilung". *GP newsletter* 3, 13-24.

21.- A. Arnold and K. Zehnder, (1990). "Salt weathering on monuments". *Workshop: Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones, Pavia (Italy)*.

22.- S.J. Haneef; J.B. Johnson; C. Dickinson; G.E. Thompson and G.C. Wood, (1992). "Effect of dry deposition of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones". *Atmospheric Environment*, 26A Nº16, 2963-2974.

23.- B.B. Polynov, (1945). "Premiers stades de la formation des dols sur roches massives cristallines". *Trad. Pochovovedenie* 7, 327-338.

24.- E.A. Fitzpatrick, (1971). *Pedology*. "A systematic approach to soil science". Oliver and Boyd, Edinburg.

25.- Duchaufour, (1977). *Ph. pedology* (English ed. translated by T.R. Patón (ed.), Allen and Unwin, London.

26.- M. Robert; J. Berthelin, (1986). Capítulo XII "Role of Biological and Biochemical Factors in Soil Mineral Weathering", *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, SSSA Spec. Pub. nº17. Ed. Soil Science Society of America.

27.- K. Hempel, (1978). "The biological pack". *Preprints of the Int. Symp. UNESCO-RILEM, Paris, nº 7.6*.

28.- K. Hempel y G. Hempel, (1979). "Il degrado e le fasi del restauro". In "La porta della Carta-I restauri", catálogo della muestra, a cura de S. Romano, M.B.C.A., Sopr. ai Beni Ambientali e Architettonici de Venezia, 33.

29.- R. Enninga, W.J. Bordes (1986). "Fungicides in latex paints", *Biodeterioration of Materials*, Vol.1, Ed. Elsevier, New York, 326-332.

30.- S.A. Boyd; M.D. Mikesell; Jiunn-Fwu Lee, (1989). "Chlorophenols in soils". Ed. Soil Society of America and American Society of Agronomy.

31.- W. Paulus and H. Genth (1983). "Microbicidal phenolic compounds. A critical examination", *Biodeterioration* 5, Ed. Oxley and Barry.

32.- J.M. Luzón Nogué (1989). "La Itálica de Adriano", Ed. Excma Diputación Provincial de Sevilla" 4ª Ed.

33.- F. Puertas; M.T. Blanco-Varela; A. Palomo; X. Ariño; J.J. Ortega-Calvo and C. Saiz-Jiménez, (1994). "Characterization of Mortars from the Mosaics of Itálica: Causes of Deterioration". III International Symposium the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin.

34.- Conclusiones del Symposium "Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings", celebrado en Roma (1981).

35.- P. Rota Rossi-Doria, (1986). "Mortars for restoration: basic requirements and quality control". *Materials and Structure*, 19, nº114, 445-448.

36.- A.M. Waldum, (1993). "Mortars for restoration of historic buildings". 2<sup>nd</sup> International EUROLIME Meeting, Copenhaguen.

37.- K. Trampedach, (1993). "Examination and Conservation of wall paintings, lime wash and lime mortars". 2<sup>nd</sup> International EUROLIME Meeting, Copenhagen.

38.- E.F. Gloker. (1874). *Synopsis*, Halle, p.190. In: A system of Mineralogy by J.D. Dana, 5<sup>th</sup> Edition, 1968, Trübner and Co., London, 456.

39.- K. Brauner and A. Presinger, (1956). "Struktur und Entstehung des Sepioliths". *Tschermarks Min. Petr. Mitt.*, 6, 120-140.

40.- J.M. Serratosa, (1978). "Surface properties of clay minerals (palygorskite and sepiolite)". *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford, Elsevier, 99-109.

41.- R. Barrer; N. Mackenzie; D. Macleod (1954). "Sorption by attapulgite. II. Selectivity shown by attapulgite, sepiolite and montmorillonite for n-parafines". *J. Phys. Chem.* 58, 568.

42.- K.P. Moller; M. Z. Kolterma, (1965). "Gas adsorption and structure of sepiolite  $Mg_8 (H_2O)_4 (OH)_4-(Si_{12} O_{30})_n H_2O$ ". *Anorg. Allgem. Chem.* 36, 341.

43.- J.A. Dandy, (1968). "Sorption of Vapors by Sepiolite". *J. Phys. Chem.* 72, nº1, 334-339.

44.- J.A. Dandy, (1971). "Zeolitic Water Content and Adsorptive Capacity for Ammonia of Microporous Sepiolite". *J. Chem. Soc. A*, 2383-2387.

45.- F. Temprano y R. Pérez Castells, (1981). "Productos reológicos basados en sepiolita". *Química e Industria*, 35, nº5, 467-470.

46.- J. Santorén; R. Pérez Castells y A. Alvarez, (1987). "Time-dependent rheological behaviour of sepiolite". Proc. 6<sup>th</sup> Meeting Eur. Clay Groups, Sevilla, 486-489.

47.- Y. Oguchi, (1978). JNP Kokai Tokkio Sho, 54-37105.

48.- Ioka, (1977a). JPN Kokai Tokkio Sho 54-37105.

49.- Kitayama and Wada (1980). JPN Kokai Tokkio Sho 57-102822.

50.- G. Alessandrini; R. Bugini; G. Dassu; L. Formica; L. Gremmo y R. Peruzzi. "Materials, deterioration and restoration of the Chioistro delle Rane in S. Maria delle Grazie, Milan".

51.- P. Mora y L. Mora, (1971). "Metodo per la rimozione di incrostazioni su pietre calcaree e su dipinti murati". Ist. de Fisica Tecnica dell'Universitá di Roma, C.N.R. Centro di studio cause di deperimento e metodi de conservazione delle opere d'arte. Publ. nº12, Roma.

52.- J. Ashurst, (1982). "Cleaning and Surface Repair", Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, Washington D.C.

53.- B.M. Fielden. "Conservation of Historic Buildings". Butterworths (Ed) London Chap. 24, "Cleaning, preservation and consolidating masonry", 333-343.

54.- G. Torraca, (1981). "Porous building materials. Materials Science for Architectural Conservation". ICCROM, Chapter 8, Conservation of Stone, 82-87.

55.- G. Amoroso; V. Fassina, (1983). "Stone Decay and Conservation Atmospheric Pollution, cleaning, consolidation and protection". Parte C 224-298.

56.- V. Fassina; F. Costa (1986). "Preliminary results of desalination of Ca'Pesaro brick masonry" 2<sup>nd</sup> International Colloquium of Materials Science and Restoration, 365-376.

57.- Joint Committee on Powder Diffraction Standard. (J.C.P.D.S.)

58.- P. Scherrer, (1918). *Göllinger Nachr.*, 2, 98.

59.- F. W. Jones, (1938). *Proc. Roy. Soc.*, 1. 166A, 16 (London).

60.- E.A. Rosaurer and R.L. Handy, (1961). Paper presented at Iowa Academy of Science Meeting, Simpson College, Indianola, Iowa, Apr. 14.

61.- L.E. Alexander, (1954). *J. Appl. Phys.*, 25 (2), 155-161.

62.- I. Langmuir, (1916). *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221.

63.- W.D. Wright, (1958). *The measurement of colour*, Ed. Hilger and Watts Ltd, London.

64.- Norma UNE 80-215-88. *Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico de cementos.*

65.- N. Fratini (1949). *Ann. Chim.*, 39, 41.

66.- Norma ASTM E104-85. *Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions.*

67.- Norma UNE 80-243-86. *Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol.*

68.- *Tentative Recommendations (RILEM), (1980). Recommended test to measure the deterioration of stone and to asses the effectiveness of treatment methods. Materiaux et Constructions, 13, nº75, 175-253.*

69.- *Norma Norma UNE 80-101. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas.*

70.- *Norma Francesa NF P 128-452. Mesure du temps d'écoulement des betons et des mortiers aux maniabilimètres.*

71.- *Norma UNE 83-822/92*

72.- *J.B. Johnson; S.J. Haneef; B.J. Hepburn; A.J. Hutchinson; G.E. Thompson and G.C. Wood (1990). "Laboratory exposure systems to simulate atmospheric degradation of building stone under dry and wet deposition conditions". Atmospheric Enviroment, 24A, Nº10, 2585-2592.*

73.- *Norma UNE 67-034-86. Tejas de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad.*

74.- *Norma ASTM C88-83. Standard test method for soundness of aggregates by use of sodium sulfate or magnesium sulfate.*

75.- *Norma UNE 80-106-86. Métodos de ensayo de cementos: Ensayos físicos. Determinación de la finura con el permeabilímetro Blaine.*

76.- *M.A. Bañares Muñoz y M. Del Arco Sanchez, (1989). Estudio de la interacción de sepiolita de Vallecas con DDT.II. Parámetros termodinámicos para la adsorción de DDT sobre la sepiolita. Agroquímica, Vol XXXIII N1-2, 14-23.*

77.- *R. Prost, (1975). "Infrared study of the interaction between the different kinds of water molecules present in sepiolite". Spectrochim. Acta, 31A, 1497.*

78.- J.L. Ahlrichs. C.J. Serna and J.M. Serratosa, (1974). "Structural Hydroxyls in Sepiolites". *Clays and Clay Minerals*, 23, 119-124.

79.- T. Fernández Alvarez, (1970). "Variación de la superficie específica de la sepiolita precalentada a diferentes temperaturas". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 9, nº4.

80.- C. Serna, J.L. Ahlrichs and J.M. Serratosa, (1974). "Sepiolite Anhydride and Crystal Folding". *Clays and Clay Minerals*, 23, 411-412.

81.- C. Serna; J.L. Ahlrichs and J.M. Serratosa, (1974). "Folding in Sepiolite Crystals". *Clays and Clay Minerals*, 23, 452-457.

82.- A. Corma, J. Pérez-Pariente and J. Soria, (1985). "Physico-Chemical Characterization of Cu<sup>2+</sup>-Exchanged Sepiolite". *Clay Minerals*, 20, 467-475.

83.- M. Nagata, S. Shimoda, and T. Sudo, (1974). "On dehydration of bound water sepiolite". *Clays and Clay Minerals*, 22, 285-293.

84.- H. Hayashi; R. Otsuka; N. Imai, (1969). "Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating". *Am. Mineralogist*, 53, 1613-1624.

85.- *Structure and Performance of Cements*. Ed. P. Barnes, Elsevier Science Publishing Co, Inc. (1983), 69-108.

86.- Butenuth, (1993). The conservation rates of industrial limestone and quick lime reaction. Indirect influence of the molar volumes of the solid phases. *Zement-Kalk-Gips*, 214-218.

87.- S. Caillere, (1936). "Thermal studies". *Bull. Soc. Fran. Miner.*, 59, 353-374.

88.- J.L. Martín Vivaldi and R.H.S. Robertson, (1971). *Palygorskite and sepiolite (The Hormites)*. J.A. Gard Ed. *Electron Optical Investigation of Clays*. Mineralogical Society, London, 225-276.

89.- F. Huertas; J. Linares; E. Barahona, (1989). "Reología de suspensiones de sepiolita y paligorskita". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 15, nº 4.

90.- F. Puertas, (1993). "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico". *Materiales de Construcción*, 43, nº229.

91.- Monografía de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid, nº25. "Química Biológica de los productos Fitosanitarios"

92.- M. Vénuat; J. Alexandre; (1977). *C.E.R.I.L.H.*, nº195.

93.- F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, J.J. Ortega-Calvo, X. Ariño, C. Saiz-Jimenez, (1994). *Decay of Roman and repair mortars in mosaics from Italica, Spain. The Science of the Total Environment*, 153, 123-131.

94.- J. Odter and M. Röbler, (1985). "Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated portland cement pastes. II. Effects of pore structure and of degree of hydration". *Cement and Concrete Research*, 15, 401-410.

95.- Memoria para optar al grado de licenciado de Sagrario Martínez Ramírez, (1990).

96.- V. Schostak; W.E. Krumbein, (1992). "Occurrence of extremely halotolerant and moderate halophilic bacteria on salt impaired wallpaintings". VII<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, 551-560.

---

97.- E. Dohene, (1994). "In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observations at high magnification using the enviromental scanning electron microscope". III International Symposium of the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Venice.

## **IX.- ANEXO**

## IX. - ANEXO

5- 553 FORTIFIED SYN				( ) Inorg-min *			
34.08565	100	18.02518	74	47.12774	42		
2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R
18.06518	74	55.25045	1	61.87962	3	110.54517	1
20.66343	20	59.29351	3	64.70866	11	118.21768	1
22.00561	100	62.52341	13	66.24112	2	121.19586	2
26.57487	5	64.21527	13	63.21314	12	123.17364	1
27.12774	12	64.78300	8	65.95268	5	126.77215	3
29.17533	30	65.67094	1	68.84586	7	130.23341	6
34.08100	21	69.02629	1	107.53417	4	142.77119	5

5- 586 CALCITE SYN				( ) Inorg-min *			
29.40065	100	39.40327	18	43.15517	18		
2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R
23.31856	12	57.42245	8	72.89476	2	95.00594	4
29.40065	100	58.07796	2	73.73373	1	96.24632	2
31.41698	3	60.67810	5	76.29453	1	97.74260	1 S
35.96661	14	60.98732	4	77.20697	2	99.18275	2
39.40327	18	61.34360	3	81.58516	3	102.34624	1 S
43.15517	18	63.07963	2	83.76952	3	102.95989	1
47.12774	5	64.69791	5	84.86728	1	103.96130	1
47.47686	17	65.58128	3	86.48844	1 S	104.08819	3
48.50980	17	69.21017	1	93.11584	1	105.90759	2
56.53793	4	70.25334	2	94.70164	3		

5- 581 QUARTZ SYN				( ) Inorg-min *			
26.64670	100	20.85006	22	50.17781	19		
2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R
20.85006	22	55.32314	2	77.67094	1	94.70164	1
26.64670	100	57.26020	1 S	79.75200	3	95.00594	1 S
26.94818	8	59.97974	7	80.14386	1	96.24632	1 S
27.07204	3	64.92379	1	81.14741	5	98.15428	1
29.17533	3	65.83610	1 S	81.51138	3	102.34624	1
29.17533	3	67.77210	5	83.84696	1	102.95989	1
29.17533	3	68.14011	7	85.02654	1 S	103.96130	1 S
29.17533	3	68.35199	8	87.49286	1 S	104.08819	1
29.17533	3	73.43212	2	90.84666	2	105.90759	1 S
29.17533	3	75.71851	2	92.92154	1 S		

29- 866:  $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  SEPIOLITE Inorg Min "

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
7.41815	100	26.66657	60	23.90548	15		
7.41815	100	26.66657	60	42.64331	2	59.93842	2
11.98304	4	28.13020	4	43.76314	2	62.02189	6
17.85861	2	29.75134	10	47.35087	4	64.69979	4
19.89721	10	33.53870	15	48.60931	4	66.13259	4
20.78415	4	34.36325	2	50.31864	4	68.62022	2
22.32368	2	35.15755	4	52.20338	2	69.86799	4
23.90548	15	40.19703	6	58.32817	6		

26-1227:  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$  Inorganic I

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
20.25624	100	8.74501	84	10.93040	74		
7.41815	15	*19.02911	15	*32.93101	25	*53.25428	25
8.74501	84	*20.25624	100 B	*35.34671	54	59.72289	15
10.93040	74	*22.79184	10	*38.80682	40	*60.41662	8
16.15765	15	*23.45992	10	39.43050	20	61.84039	25
17.20908	30	*28.77097	70	40.41103	30	*68.30087	25
17.83770	40	30.48128	54 B	47.63787	10	71.90077	30

19- 768:  $\text{MgSiO}_3$  ENSTATITE SYN Inorg Min \*

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
31.13887	100	28.13020	74	28.30940	50		
13.97757	4	39.21791	2	49.20346	2	62.52522	20
20.12532	20	39.53538	8	49.67160	2	63.22171	25
26.99377	10	40.09044	2	51.14390	6	65.80194	2
28.13020	74	40.43706	2	51.59964	2	67.04783	2
28.30940	50	42.81361	8	52.85247	6	67.30573	6
30.41820	2	43.21375	10	53.88312	2	72.30803	6
31.13887	100	43.99668	2	54.63551	2	72.95632	2
31.67699	8	44.11395	2	57.34286	2	73.43434	4
31.98145	2	44.76504	2	57.50544	2	74.90283	2
33.13257	8	44.97439	2	57.75053	2	74.96517	2
35.44161	18	45.73095	4	58.07961	4	85.10913	2
36.03982	8	45.85331	4	58.24514	2	93.70650	4
36.37867	10	46.40849	10	60.67984	4	94.70487	4
37.81317	2	48.20293	2	60.94475	14		

11- 854: CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> DIOPSIDE

Inorg Min \*

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
29.85483	100	35.48915	40	30.88307	30		
18.90205	1	40.97818	11	53.43823	1	64.31322	3
19.84850	3	41.85781	9	54.40833	1	65.48409	13
20.12532	3	42.33292	15	54.78765	5	66.23328	7
24.30162	3	42.84206	7	55.32469	5	67.25402	3
26.58996	11	43.53091	1	56.57932	25	68.19497	1
27.59724	25	44.29050	13	56.85897	5	69.86799	1
29.85483	100	44.91446	9	58.03832	3	70.75900	7
30.25047	25	45.09449	9	58.95623	3	70.98483	3
30.88307	30	46.03753	7	59.55127	3	71.61234	3
31.50401	1	48.87231	3	60.50416	1	73.43434	7
34.94580	20	49.57084	5	60.63585	9	73.85724	7
35.48915	40	49.73892	3	61.61462	11	75.02761	5
35.63209	30	50.21327	3	62.06739	1	76.16814	3
37.56223	3	51.38867	1	62.34146	3		
39.06553	15	52.06052	11	63.31547	1		
40.65314	13	53.21760	1	63.55085	1		

27-1064 WOLLASTONITE 1TR

( ) Inorg-Min

2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R
26.87728	100	23.21190	84	25.36409	74		
11.53490	25	36.23214	25	48.37924	2	62.80058	6
16.24630	8	38.44631	30	49.13565	2	67.30376	6
23.21190	84	39.09044	50	49.80497	3	68.29884	3
25.36409	74	40.78716	6	50.45112	11	68.94004	20
26.87728	100	41.30471	16	50.79533	4	69.92104	7
27.49858	13	43.29883	6	51.95225	34	70.14227	4
28.91172	60	44.82352	8	53.06968	14	76.81343	5
29.99935	30	45.72970	13	53.25280	17	81.87962	5
31.93696	5	47.34957	25	57.38183	8	82.10184	8
32.88548	30	47.95781	2	58.49305	3		
35.08591	44	48.34668	3	60.24036	20		

42 lines in pattern

Pattern accessed

8 times

11- 646:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  CHALCANTHITE SYN

Inorg Min \*

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
18.74378	100	23.95927	84	22.25478	60		
8.49831	5	27.34309	20	34.99275	7	42.19261	11
15.45198	34	28.03098	17	35.13396	3	42.55842	1
15.58337	20	29.15623	15	35.48915	5	43.01318	1
16.15765	54	29.25822	30	36.67137	5	43.35761	7
17.01176	9	29.97935	3	36.86767	7	44.05527	3
17.20908	25	30.75577	11	37.16389	40	44.52708	3
18.31949	10	31.03209	3	37.36258	9	44.70541	20
18.74378	100	31.18166	17	38.11634	9	44.97439	1
19.02911	20	31.50401	3	38.54972	5	45.24514	1
20.73436	13	31.65533	40	38.93597	3	45.48733	3
22.20318	11	32.06886	20	39.06553	5	45.76150	9
22.25478	60	32.55296	50	39.48291	3	46.12996	1
23.95927	84	32.88635	15	39.95760	3	46.62645	5
24.92148	7	33.31258	9	40.22372	1 S	46.97131	9
25.14252	20	33.62949	40	40.65314	3	47.44630	9
25.56954	7	33.94890	3	40.89668	3	47.70192	10
25.79411	17	34.71178	5	41.14167	10	48.08834	11
26.99377	60	34.87545	1	41.41563	1 S	48.25044	7

13- 398:  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  BROCHANTITE

Inorg Min "

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
35.58439	100	22.79184	84	33.42548	50		
11.33700	8	24.57393	1 S	34.08656	8	42.19261	10
13.86525	40	27.16806	1 S	34.45590	18	42.47371	2
15.03145	4	27.67576	2	35.58439	100	43.07040	2
16.24673	1 S	27.95178	40	36.40299	10	43.50198	8
16.53007	40	29.15623	1	36.50038	14	44.91446	8
17.20908	6	29.46297	1 S	37.11438	4	45.24514	2
17.54519	4	29.64812	1 S	37.66242	14	46.06833	8
17.97699	6	29.93780	1 S	39.14347	8	46.56406	6
18.58612	1 S	30.56555	20	39.45671	1 S	47.60587	4
20.25624	1 S	30.96816	2	39.74595	14	48.25044	4
20.88389	1 S	31.13887	1 S	40.84243	4		
22.79184	84	31.70547	4	40.95099	2		
24.37406	1 S	33.42548	50	41.19632	14		



26-1918- 0640155

Organic i

Angle	I	Angle	I	Angle	I	Angle	I
28.72957	100	33.33603	74	39.48350	54		
12.21635	5	26.56627	2	34.27061	20	45.06445	3
14.58665	5	27.34669	3	34.92233	3	45.57851	15
15.45198	10	28.52756	100	35.82346	15	46.25352	1
16.21702	5	29.05156	10	36.30983	5	47.57391	3
19.75125	5	29.48358	54	37.06492	5	48.51114	3
21.79259	1	30.46128	10	37.51222	10	50.08402	2
22.66995	5	31.37477	5	38.85843	10	51.24862	2
23.73603	14	31.63367	5	39.77254	5	52.85247	5
23.98419	10	31.80720	5	40.86954	10	54.94039	1
24.15713	10	32.39831	15	42.16460	3	56.93922	2
24.42848	25	32.86769	50	42.96462	5	57.62780	1
25.34419	15	33.22749	5	44.55675	5		

4- 777 LIME SYN

( ) Inorg-min \*

2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R	2-theta	I R
37.36158	100	53.84436	44	32.19947	34		
32.19947	34	67.30376	5	103.33255	9	147.68449	6
37.36158	100	79.65118	4	112.52830	3		
53.84436	44	88.52258	4	129.99333	4		
64.11942	10	91.49561	9	142.82103	5		

PORTLANDITE  
[Ca(OH)<sub>2</sub>]

3640s, sp  
3530sh  
ca. 3400sh  
1600w  
ca. 1430m, b doublet  
1090-50w, b  
ca. 870w  
650m  
450  
370  
320

CALCITE  
2[CaCO<sub>3</sub>]

2530-00  
1812-1792w  
1525?  
1435-10vs  
1087-78vw  
881-73s  
847sh  
713-10w  
325vs, b  
230s

α-QUARTZ  
3[SiO<sub>2</sub>]  
(Chalcedony, Chert and  
Novaculite)

ca. 1200vw, sh  
1172-70sh  
1150sh  
1090-76vs, b  
915vw  
805-796m } b doublet  
785-775m }  
697-2w, sp  
668vw  
522-03m, sh  
479  
462-50s  
390-60m doublet?  
257w

SEPIOLITE  
Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub> · 5H<sub>2</sub>O

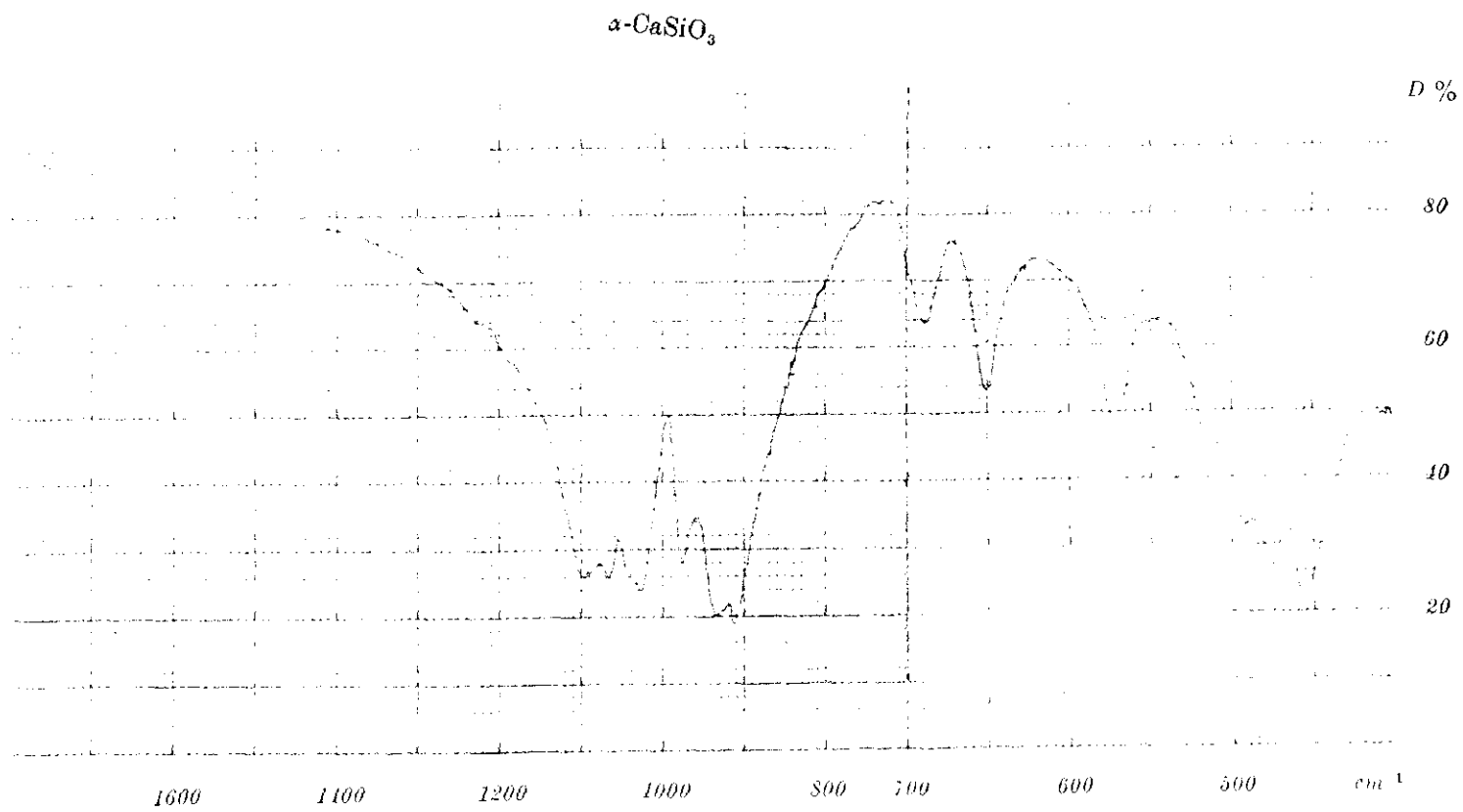
3690-40	872-65sh
3570	798-82b, sh
3440-10	685b, sh
1640-38w	640m
1200-1195sh	535sh
1120sh	475s
1072-63sh	443m, sh
1030-25vs	
1008-975m, sh	
890sh	

ENSTATITE  
10[MgSiO<sub>3</sub>]

1182w, sh	
1128-04sh	
1070-56vs	} var.
1020-10s, sh	
980-70sh	
942-28vs, b	588-85sh
908-02s (sh?)	562-57sh
877-52vs, b	535-26sh
763-58sh	505m, b, sh
745sh	460s, b
728-19sh	410m, sh
695-93m, sh	
655-647w, b	

DIOPSIDE  
4[CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]

1120-17sh	} vb	677-69m
1092sh		645-35m
1080-70vs		565-64sh?
983sh		520-12s, sh
970-65s		475s, b
930-22s, sh		405m?
870-62s		



CHALCANTHITE  
 $2[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

3250s, vb	630-12m	} doublet
2460m	595-84m	
2350sh	519w	
1650-20w	470m, vb	
1530vw		
1200-1190vs, sp	} vb triplet	
1150-20vs, b		
1090-70vs, b		
1020-00vs, sp		
980-62m, sp		
870m, b		
810-790m, b		
680-60m-s		

BROCHANTITE  
 $4[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$

3583
3564
3400
3382
3267
3180
1630vw
1430vw
1395vw
1185sh
1128vs
1119vs
} doublet
1095-88vs, sp
988m, sp
944m, sp
ca. 900sh
873s, sp
850s, sh
780m
734m
645m, sh
630m
607sh
602s
} doublet
513m, sh
487s
473sh
421s, b