

Estudio químico y mineralógico de morteros de restauración aplicados a areniscas del Eoceno de Gipuzkoa utilizadas en la construcción de edificios

Chemical and mineralogical study of restoration mortars applied to the Eocene sandstones of Gipuzkoa used for building construction

J.A. Ibáñez-Gómez (*), I. Yusta (*), F. García-Garmilla (*), M. Cano (**), I. Rodríguez-Maribona (**), K. Beraza (***) y S. Garín (***)

(*) Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencias. Dpto. Mineralogía y Petrología, Ap. 644, 48080-Bilbao. E-mail: npbibgoj@lg.ehu.es, nppyuari@lg.ehu.es y nppgagaf@lg.ehu.es

(**) Labein, Cuesta de Olabeaga 16, 48013-Bilbao. E-mail: cano@labein.es

(***) TEUSA TECPROPASA EUSKADI, S.A. Paseo de Los Olmos 14, 20016-San Sebastián. E-mail: teusa@adegi.es

ABSTRACT

We have chemically and mineralogically analysed four commercial mortars (A, B, C and D) and a fifth one (synthesised by Teusa) by means of X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques. The mortar A is an amorphous arid-free alite-mortar, whereas the B and C are composed by quartz, alite and calcite. The mortar D is particularly special because of its composition of calcite and zincite together with minor amounts of quartz. The establishment of the precise chemical and mineralogical composition of mortars is an essential tool to enlighten the suitability of each type of mortar when applied to a particular rock for building. Most mortars have alite, quartz and calcite, appearing portlandite after 28 days of hardening. The low cristallinity of the mortar A, together with its chemistry suggests the presence of pozzolan. The mortars B and C have variable amounts of quartz as arid, being the C enriched in Ti, which appears as rutile. Probably the presence of Ti is to color the product. Mortar D is enriched on zincite that becomes simonkolleite after hardening, most probably due to reaction with the binding liquid that is added. The Teusa mortar has been synthesised in four different varieties by modifying the proportions of high-Ca lime, white cement and grey cement. All the four varieties recorded the quartz as the main component together with alite, portlandite and calcite.

Key Words: Eocene sandstones, mortars, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, building restoration.

Geogaceta: 30 (2001), 223-226

ISSN: 0213683X

Introducción

La aplicación de morteros, sea con fines de junteo, revoco o reposición de volúmenes, plantea problemas de envergadura a la hora de evaluar el comportamiento del conjunto mortero/roca a medio y largo plazo. Las modificaciones de carácter químico y mineralógico se producen a escala del propio mortero conforme avanza su tiempo de fraguado, y, posteriormente, en la interfase mortero/roca que deberá subsistir intacta al paso del tiempo y la acción de los agentes atmosféricos degradantes (agua, hielo, humedad y contaminación). Existe hoy día un amplio abanico de productos en el mercado, pero poco se ha hecho de cara a evaluar su adecuación a cada tipo de roca. Las areniscas del Eoceno de Guipúzcoa (Igueldo) constituyen una litología de vital importancia en la construcción de los

edificios que configuran los ensanches respectivos de Bilbao y San Sebastián, por poner tan solo dos ejemplos. Muchos sillares construidos en esta litología han sufrido con el tiempo diversas patologías entre las que destacan pérdidas de volumen por disolución, generación de costuras, descamación, colonización vegetal, etc. En muchos casos, no ha sido posible recuperar la roca original, por lo que se ha estudiado la posibilidad de reponerla, bien con nuevos sillares de piedra natural, o bien con piezas elaboradas en morteros compatibles con el conjunto de la construcción.

La composición química y mineralógica de los productos comerciales que hemos analizado es sumamente compleja, y no tan parecida entre unos y otros morteros como en un principio podría suponerse. Dado que la propia dinámica de «marketing» impide lógicamente conocer

en detalle la formulación de los morteros, se hace imprescindible caracterizar de modo detallado los diferentes productos que podrían aplicarse a las areniscas eocenas antes de tomar decisiones cuyas consecuencias podrían provocar daños irreversibles en el material pétreo constructivo.

Conocidos los rasgos petrográficos de la arenisca de Igueldo (García-Garmilla, 1998, 1999), así como su respuesta ante los diferentes ensayos de laboratorio (Zalbide *et al.*, 1998; Rodríguez-Maribona *et al.*, 1999) y el comportamiento de los morteros potencialmente aplicables a ellas (Cano *et al.*, 2000), se ha procedido a determinar con precisión la composición química y mineralógica de los diferentes tipos de mezcla y de los productos fraguados de los principales morteros comerciales disponibles en el mercado, así como del mortero de Teusa, elaborado

En polvo	SiO2	Al2O3	Fe2O3t	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cl	ZnO	pf
A	35,69	15,99	3,01	0,017	1,08	35,93	0,41	2,17	0,464	0,078	—	—	4,26
B	74,16	2,11	0,37	0,004	0,29	17,57	0,1	0,84	0,183	0,036	—	—	5,35
C	79,36	2,8	0,64	0,018	0,4	9,95	0,21	0,75	4,939	0,043	—	—	2,43
D	3,23	0,87	0,68	0,113	0,37	33,81	—	0,02	0,055	0,013	0,04	22,02	31,68
TEUSA	75,33	0,95	0,63	0,002	0,18	18,66	0,03	0,12	0,059	0,015	—	—	3,25
Fraguados													
A	31,98	16,12	2,66	0,016	0,97	30,54	0,42	1,96	0,428	0,065	—	—	15,17
B	74,33	2,14	0,3	0,003	0,28	14,98	0,05	0,71	0,186	0,034	—	—	8,36
C	77,63	2,71	0,56	0,014	0,3	8,54	0,2	0,65	4,328	0,035	—	—	5,76
D	3,32	0,49	0,53	0,086	0,29	26,17	—	0,08	0,041	0,018	8,5	22,29	39,56
TEUSA	71,56	1,09	0,58	0,002	0,13	17,46	0,04	0,1	0,051	0,02	—	—	8,9

En polvo	A	B	C	D	TEUSA
Cuarzo		Si	Si		Si
SiO2		*****	*****	.	*****
Alita	Si	Si	Si		Si
Ca3SiO5	*****
Calcita	Si	Si	Si	Si	Si
CaCO3	*****	.
Zincita				Si	
ZnO				***	
Aluminato	indicios		indicios		
Tricálcico					
Rutilo			Si		
TiO2			.		
Fraguados					
Cuarzo		Si	Si	Si	Si
SiO2		*****	*****	.	*****
Portlandita	Si	Si	Si		Si
Ca(OH)2	*****	.	.		.
Calcita	indicios	Si	Si	Si	Si
CaCO3		.	.	*****	.
Simonkolleita				Si	
Zn5(OH)8Cl2·H2O				***	
Rutilo			Si		
TiO2			.		

Tabla I.- a) Composición química de los morteros comerciales y el de Teusa. (% en peso, el contenido en Fe se ha expresado como Fe₂O₃ total; pf=pérdida por calcinación); b) Mineralogía de los morteros comerciales y el de Teusa (los puntos indican la abundancia relativa del mineral).

Table I.- a) Chemical composition of the Teusa and commercial mortars (weight %, the Fe content is expressed as total Fe₂O₃; pf= loss on ignition); b) Mineralogy of the Teusa and commercial mortars (dots mean relative abundance).

por la propia empresa y que se encuentra actualmente en fase de experimentación (Yusta e Ibáñez-Gómez, 2000).

Metodología

Los cuatro morteros comerciales de restauración (A, B, C y D) se presentan en forma de polvo, material idóneo para el análisis químico y mineralógico. No se han considerado en estos análisis los posibles ligantes sintéticos que se añaden a las mezclas, dado que las técnicas analíticas empleadas no son las apropiadas a este efecto. Para establecer las oportunas comparaciones, se ha estudiado el mortero preparado habitualmente por la empresa Teusa, así como nuevas mezclas modificadas de dicho mortero formuladas añadiendo diferentes proporciones de cal y cemento, que pretenden obtener productos de fraguado con propiedades mecánicas semejantes a las que muestran los morteros comerciales.

El control del quimismo de los cuatro morteros comerciales y los formulados

por la empresa Teusa en su rutina habitual de trabajo se ha realizado mediante la técnica espectrométrica de fluorescencia de rayos X, que permite analizar de manera cuantitativa un amplio espectro de materiales (rocas, minerales, cerámicas, sedimentos, refractarios, etc.), siendo muy extendida su utilización en laboratorios de investigación, procesos de control de calidad en la industria, monitorización de contaminación, etc. Los análisis se han realizado en el Dpto. de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad del País Vasco con un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda Philips PW1480, dotado con un tubo dual Sc/Mo, siete cristales analizadores (PX4, PX1, PE, GE, LIF200, LIF220, CUARZO), detectores de flujo gaseoso (Ar-CH4) y de centelleo y cambiador de muestras automático.

Las muestras se molieron en un molino Retsch oscilante de discos de widia hasta conseguir un tamaño de grano impalpable (<60 µm). El polvo obtenido,

una vez secado en una estufa Memmert ULM500, se mezcló con el fundente Spectromelt A12 de la casa Merck en proporciones aproximadas de 5:1, para posteriormente preparar perlas de vidrio borado en un microhorno de inducción (Perladora Peri'X2).

Para el calibrado de las rectas de regresión se han utilizado patrones internacionales de rocas y minerales entre los que se incluyen las materias primas utilizadas comúnmente en la fabricación de morteros (rocas carbonatadas, arenas de cuarzo, etc.). Una descripción más detallada del método puede consultarse en Yusta (1994). Como un buen número de las materias primas utilizadas en los morteros contienen CO₂ o H₂O (calcita, portlandita) y con el fin de ajustar adecuadamente los análisis para posteriormente calcular la mineralogía normativa, se ha determinado la pérdida por calcinación de todas las muestras midiendo la pérdida de peso experimentada por un gramo de muestra tras permanecer una hora a 1000°C en un horno.

Los análisis mineralógicos se han llevado a cabo por difracción de rayos X con un difractor de polvo Philips con las siguientes condiciones de barrido: ángulo de inicio (°2q) = 2, ángulo final (°2q) = 70, ángulo de salto (°2q) = 0,02, tiempo de medida = 1 seg.

La mineralogía normativa de las muestras se ha calculado tomando como punto de referencia los análisis químicos, la mineralogía determinada por difracción de rayos X y las composiciones estequiométricas de las distintas fases cristalinas presentes. Las proporciones calculadas pueden mostrar un cierto margen de error relacionado con las siguientes causas: a) presencia de fases amorfas que

En polvo	Calcita	Alita	Portlandita	Cuarzo	Zincita	Simonkolleita
A	9,7	35,6				
B	12,2	12,5		70,3		
C	5,5	8		76,9		
D	72			3,2	22	
Fraguados						
A	9,7		33,2			
B	12,2		10,8	74,3		
C	5,5		7,2	77,6		
D	46,7			3,3		30,2

Tabla II.- Mineralogía normativa de los morteros comerciales (% en peso).

Table II.- Normative mineralogy of the commercial mortars (weight %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	pf
Arena sílicea	97,13	0,9	0,09	0,001	0,08	0,19	0,19	0,02	0,031	0,022	0,4
Cem. blanco	20,71	2,93	0,22	0,004	0,34	61,25	0,01	0,22	0,074	0,036	8,23
Cem. Portland	18,96	5,11	3,42	0,058	0,92	60,29	0,18	0,83	0,219	0,058	6,59

Tabla III.- a) Composición química de las materias primas utilizadas en el mortero de Teusa; b) Mineralogía de las materias primas utilizadas en el mortero de Teusa.

Table III.- a) Chemical composition of the raw material used for the Teusa mortar; b) Mineralogy of the raw material used for the Teusa mortar (dots mean relative abundance).

impiden asignar el quimismo a una fase concreta; b) se asume que prácticamente no se ha formado calcita en el proceso de fraguado, por lo que el aumento en pérdida por calcinación en los morteros fraguados se atribuye a la presencia de agua en la portlandita; y c) presencia en altas proporciones de fases como la zincita o la simonkolleita (mortero D), no habituales en un mortero-tipo; en estos casos, la matriz difiere bastante de las utilizadas en el calibrado de los programas analíticos, por lo que los valores obtenidos para el Zn (~22%) y Cl (~8%) deben considerarse como semicuantitativos.

Composición química y mineralógica de los morteros comerciales y de TEUSA

La Tabla Ia y Ib muestran la composición química y mineralógica de los morteros comerciales y el de TEUSA, tanto en polvo como fraguados tras 28 días. La Tabla II ilustra la mineralogía normativa de los morteros A, B, C y D. En función de la mineralogía principal y del quimismo, los morteros estudiados pueden clasificarse en tres grupos:

Morteros de cuarzo-alita-calcita

La mineralogía principal del mortero de Teusa (cuarzo, calcita, alita) es similar a la de los morteros comerciales B y C. Además, el mortero C posee Ti bajo la forma de rutilo, problemático con la finalidad de actuar como colorante. De este grupo, el mortero de TEUSA es el más rico en alita y, por lo tanto, en cemento. Tras 28 días de fraguado se encuentra en estos morteros predominantemente cuarzo, calcita y portlandita.

Mortero amorfo con alita

A diferencia del grupo anterior, el mortero A carece de cuarzo como árido síliceo y apenas tiene calcita, predominando la alita. Sin embargo, el espectro de este mortero indica que su matriz es de muy baja cristalinidad, por lo tanto, rica en materia amorfa. El análisis químico

muestra que este mortero es el más rico en alúmina (16%), álcalis, Fe y Mg, pero no se han encontrado minerales que correspondan a este quimismo, de lo cual se deduce que tales elementos se encuentran en estado amorfo. Este hecho apunta la posibilidad de que el mortero A incorpore puzolana, un material vítreo de origen volcánico o industrial que es rico en sílice y en los elementos químicos que precisamente destacan en este mortero. Tras 28 días de fraguado se encuentra en él casi exclusivamente portlandita.

Mortero de zinc

El mortero D es muy diferente de los demás estudiados, ya que se compone mayoritariamente de calcita y zincita acompañadas por cuarzo en menos de un 5%. Tras 28 días de fraguado se encuentra predominantemente calcita y simonkolleita junto con un poco de cuarzo. Dado que los minerales iniciales carecen de cloro cabe preguntarse acerca del origen de éste para constituir simonkolleita. El origen de este elemento quizás sea el ligante líquido sintético que el fabricante indica añadir y que, aunque no se ha analizado, muy bien podría contener polímeros de cloro que durante el fraguado modifican no sólo las propiedades físicas sino también la mineralogía en el sentido comentado.

Modificaciones en el mortero de Teusa

Se han experimentado cuatro variantes del mortero de Teusa mezclando un 70% de arena sílicea con un 12% de cemento (blanco y/o gris Portland) y un 18% de cal comercial (calcita y portlandita). Estas cuatro variantes se han denominado TCAL (12% de cemento blanco), TCEM-1 (12% de cemento gris), TCEM-2 (6% de cemento blanco y 6% de cemento gris) y TCEM-3 (9% de cemento blanco y 3% de cemento gris). En todos los casos, la mineralogía global es la misma, es decir, cuarzo mayoritario acompañado de alita, portlandita y calcita. Tras un fraguado de 28 días los mine-

	Arena Sílicea	Cem. blanco	Cem. Portland	Col. Rojo	Col. Ocre
Cuarzo	Si				
SiO ₂					
Goethita					Si
FeC(OH)					
Hematites					Si
Fe ₂ O ₃					
Alita		Si	Si		
Ca ₃ SiO ₅		*****	*****		
Calcita		Si	Si		
CaCO ₃		*****	*****		
Aluminato Tricálcico		indicios	indicios		
Cal		indicios	indicios		
CaO					
Browmillerita			indicios		
Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅					
Yeso		indicios	indicios		
CaSO ₄ ·2H ₂ O					

rales encontrados son cuarzo, portlandita y calcita. La Tabla IIIa y IIIb muestran el quimismo y mineralogía de las materias primas utilizadas por Teusa; mientras que la Tabla IVa y IVb presentan la composición química y mineralógica del mortero de Teusa (en polvo y fraguado tras 28 días), tanto del convencional como la obtenida para las nuevas formulaciones.

Al comparar los datos mineralógicos y químicos de las mezclas secas y sus correspondientes productos fraguados se observa que son prácticamente idénticos, existiendo como variación más significativa un incremento en el valor de la pérdida por calcinación, que varía desde un 7% al 11% en las muestras fraguadas. Este dato es compatible con el aumento de portlandita que se genera durante el fraguado del cemento.

Conclusiones

Los datos presentados anteriormente nos permiten obtener las siguientes conclusiones:

1) La mezcla de componentes minerales utilizada en el mortero de Teusa tiene una composición básica de cuarzo-calcita-alita, y es muy semejante a la encontrada en los morteros comerciales de restauración B y C.

2) El mortero comercial A posee compuestos de muy baja cristalinidad, sospechándose la inclusión de material puzolánico junto con la alita.

3) El mortero D en polvo mezcla principalmente calcita y zincita, pero la adición de un ligante sintético genera la fase clorurada simonkolleita. Este hecho pone de relevancia el importante papel que pueden llegar a tener los aditivos sintéticos en las propiedades finales de los morteros de restauración.

4) La adición de cal comercial al mor-

En polvo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	pf	Suma
TEUSA	75,33	0,95	0,63	0,002	0,18	18,66	0,03	0,12	0,059	0,015	3,25	99,2
TCAL	73,34	0,46	0,36	0,001	0,11	17,83	0,02	0,05	0,048	0,016	7,14	99,4
TCEM1	72,8	0,88	0,94	0,007	0,22	18,12	0,06	0,14	0,065	0,017	6,82	100,1
TCEM2	71,38	0,83	0,72	0,005	0,16	18,82	0,03	0,1	0,057	0,013	7,1	99,2
TCEM3	72,4	0,69	0,66	0,003	0,16	18,68	0,02	0,09	0,052	0,015	6,5	99,3
Fraguados												
TEUSA	71,56	1,09	0,58	0,002	0,13	17,46	0,04	0,1	0,051	0,02	8,9	99,9
TCAL	69,28	0,47	0,41	0,001	0,12	18,04	0,04	0,04	0,043	0,024	11,9	100,3
TCEM1	69,42	0,9	0,75	0,006	0,21	17,8	0,04	0,08	0,056	0,016	11	100,2
TCEM2	68,53	0,56	0,57	0,004	0,14	18	0,07	0,06	0,053	0,014	11	99
TCEM3	68,92	0,45	0,44	0,001	0,14	17,69	0,07	0,07	0,042	0,015	11,3	99,2

En polvo	TCAL	TCEM-1	TCEM-2	TCEM-3	TEUSA
Cuarzo	Si	Si	Si	Si	Si
SiO ₂	*****	*****	*****	*****	*****
Alita	Si	Si	Si	Si	Si
Ca ₃ SiO ₅	**	**	**	**	**
Portlandita	Si	Si	Si	Si	Si
Ca(OH) ₂	**	**	**	**	**
Calcita	Si	Si	Si	Si	Si
CaCO ₃	*	*	*	*	*
Fraguados					
Cuarzo	Si	Si	Si	Si	Si
SiO ₂	*****	*****	*****	*****	*****
Portlandita	Si	Si	Si	Si	Si
Ca(OH) ₂	***	***	***	***	***
Calcita	Si	Si	Si	Si	Si
CaCO ₃	*	*	*	*	*

Tabla IV.- a) Composición química del mortero de Teusa convencional y de sus cuatro variantes (% en peso, el contenido en Fe se ha expresado como Fe₂O₃ total; pf=pérdida por calcinación); b) Mineralogía del mortero de Teusa y de sus cuatro variantes (los puntos indican la abundancia relativa del mineral).

Table IV.- a) Chemical composition of both the conventional and the four varieties of the Teusa mortar (weight %, the Fe content is expressed as total Fe₂O₃; pf=loss on ignition); b) Mineralogy of the Teusa mortar and its four varieties (dots mean relative abundance).

tero de Teusa sólo modifica la mineralogía global de la mezcla inicial introduciendo portlandita, sin afectar a la mineralogía final.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno Vasco a través del Proyecto de Investigación UE 99/15.

Referencias

Cano, M.; Rodríguez-Maribona, I.; Espina, S. y Porro, A. (2000): *Caracterización y selección de nuevos morteros de*

restauración para los monumentos. LABEIN (no publicado). Bilbao, 88 pp.

García-Garmilla, F. (1998): *Proyecto de Restauración de la fachada principal de la Casa del Almirante Oquendo (San Sebastián).* Estudio Petrológico. UPV/EHU (no publicado). Leioa, 196 pp.

García-Garmilla, F. (1999): *Proyecto de Restauración de la fachada meridional del Palacio de la Excma. Diputación Foral de Gipuzkoa (San Sebastián).* Estudio Petrológico. UPV/EHU (no publicado). Leioa, 156 pp.

Rodríguez-Maribona, I.; Zalbide, M.; García-Garmilla, F.; Ibáñez-Gómez,

J.A. y Garín, S. (1999): *Materiales de Construcción*, 49, 19-30.

Yusta, I. (1994): *Boletín de la SEM*, 17, 39-50.

Yusta, I. e Ibáñez-Gómez, J.A. (2000): *Estudio químico y mineralógico mediante técnicas de rayos X de nuevos morteros de restauración para los monumentos de piedra de la C.A.P.V.* UPV/EHU (no publicado). Leioa, 62 pp.

Zalbide, M., Rodríguez Maribona, I., Romero, C. y García Garmilla, F. (1998): *II Congreso Internacional de la Piedra / II International Congress on Stone.* Madrid, 9 pp.