




Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

TESIS DOCTORAL

**DESCRIPCIÓN Y EVOLUCIÓN
DE LAS FASES DE CARBONATO CÁLCICO
PRESENTES EN LOS ENLUCIDOS DE CAL EN PASTA
PINTADOS AL FRESCO**

DOCTORANDA
Luciana Pocostales Plaza

DEPARTAMENTO
Ciències de l'Antiguitat i l'Edat Mitjana

PROGRAMA
Doctorado Interuniversitario de Arqueología clásica
UAB-URV

DIRECTORES
Dra. Isabel Rodà de Llançà
Dr. José Luíís Prada Pérez

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
2015

Imagen de la portada:

Imagen: x400, XP(polarizador cruzado). Cristales de crecimiento sectorial en la superficie de un reemplazo de cal en pasta pintado al fresco.

Fotografía de la autora.

TESIS DOCTORAL

DESCRIPCIÓN Y EVOLUCIÓN DE LAS FASES DE CARBONATO CÁLCICO PRESENTES EN LOS ENLUCIDOS DE CAL EN PASTA PINTADOS AL FRESCO.

DOCTORANDA:

Luciana Pocostales Plaza.

DIRECTORES:

Dra. Isabel Rodà de Llançà.

Dr. José Luís Prada Pérez.

DEPARTAMENTO:

Aqueologia clàssica i Medieval.

PROGRAMA:

Doctorat Interuniversitari d'Arqueologia Clàssica.
UAB-URV.

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA.

Barcelona, Diciembre de 2015.

ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	9
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
PALABRAS CLAVE.....	13
1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	15
2. INTRODUCCIÓN.....	19
2.1. La pintura mural y el fresco.....	21
2.2. Descripción de la técnica al fresco: fuentes documentales.....	23
2.3. Descripción de la técnica al fresco paso a paso.....	24
2.3.1. Materiales.....	24
2.3.2. Herramientas.....	26
2.3.3. Ejecución del fresco.....	30
2.3.3.1. Preparación del muro.....	30
2.3.3.2. Ejecución de las capas de enlucido/ <i>reenlucido</i>	32
2.3.3.3. Pintado al fresco.....	34
3. LA CAL EN PASTA: MATERIA PRIMA DE LA TÉCNICA AL FRESCO.....	37
3.1. La cal para la construcción.....	39
3.2. El ciclo de la cal.....	41
3.2.1. Fases del ciclo de la cal: procesos y reacciones químicas.....	42
3.2.1.1. De la piedra caliza a la cal viva: la importancia del sistema de calcinación.....	42
3.2.1.2. De la cal viva(Q) a la cal hidratada(CL90): la importancia del sistema de apagado.....	44
3.2.1.3. De la cal en pasta al enlucido: puesta en obra.....	50
4. ANTECEDENTES: ESTUDIOS PREVIOS SOBRE PINTURAS AL FRESCO.....	53
4.1. La pintura al fresco de Némesis. Un ejemplo de época romana.....	56
4.2. Las pinturas al fresco de Sant Miquel de Cruïlles. Un ejemplo de época románica.....	61
4.3. Pintura al fresco de probetas experimentales.....	66
4.3.1. Pintura al fresco de una probeta experimental. envejecida -2 años-. Análisis mediante SEM-EDS.....	69
4.3.2. Pintura al fresco de probetas experimentales. Observación organoléptica: 0-24h.....	69
5. PROCEDIMIENTOS.....	73
5.1. Objetivos de la experimentación.....	75
5.2. Materiales utilizados para la confección de las probetas.....	76
5.2.1. La cal en pasta.....	76
5.2.2. El árido.....	77
5.2.3. El agua.....	77
5.2.4. El pigmento.....	78

5.2.5.	El soporte.....	79
5.2.6.	Las herramientas.....	79
5.3.	Confección de las probetas.....	80
5.3.1.	Condiciones de ejecución y curado de las probetas.....	80
5.3.2.	Técnica de confección de las probetas.....	80
5.4.	Condiciones para la extracción de muestras.....	83
5.4.1.	Establecimiento de la secuencia temporal.....	84
5.4.2.	Establecimiento de la metodología de extracción y embutición de muestras.....	90
5.5.	Equipos y métodos experimentales.....	92
5.5.1.	POM. Microscopio óptico petrográfico.....	93
5.5.2.	Procesamiento de imágenes de POM para contaje y medición de partículas con <i>ImageJ</i>	94
5.5.2.1.	Obtención de las imágenes para procesamiento de datos....	94
5.5.2.2.	Procesamiento de la imagen con <i>ImageJ</i>	96
5.5.2.3.	Procesamiento de datos obtenidos del contaje y medición de partículas.....	98
5.5.3.	SEM-EDS.....	99
5.5.3.1.	Criterios para el extracción de muestras.....	100
5.5.4.	FT-IR.....	100
5.5.4.1.	Criterios para el extracción de muestras.....	101
6.	RESULTADOS.....	105
6.1.	Caracterización de partículas mediante POM.....	107
6.1.1.	Descripción de la morfología y las propiedades ópticas de los materiales compositivos de la cal en pasta y de los enlucidos que se ejecutan con ella.....	111
6.1.1.1.	El hidróxido de calcio: la portlandita.....	114
6.1.1.2.	El carbonato cálcico.....	116
6.1.1.2.1.	Calcita.....	116
6.1.1.2.2.	Vaterita y aragonito.....	118
6.1.1.2.3.	Carbonatos cálcicos amorfos.....	120
6.1.2.	Ontogenia cristalina: desarrollo de la morfología y las propiedades ópticas de los materiales compositivos durante la secuencia temporal establecida.....	124
6.1.2.1.	Antes de la puesta en obra: partículas presentes en saco de cal en pasta.....	124
6.1.2.1.1.	El cristal superficial del agua de cal.....	124
6.1.2.1.2.	El agua de cal.....	126
6.1.2.1.3.	La cal en pasta.....	128
6.1.2.2.	Desarrollo de las partículas tras la puesta en obra.....	128
6.1.2.2.1.	Partículas presentes en la capa de enlucido.....	130
6.1.2.2.2.	Partículas presentes en la capa de <i>reenlucido</i>	132
6.1.2.3.	Desarrollo de las partículas del film durante el periodo de fresco.....	134
6.1.2.3.1.	Intervalo 1: 0 minutos.....	134
6.1.2.3.2.	Intervalo 2: 3-15 minutos.....	138
6.1.2.3.3.	Intervalo 3: 15-30 minutos.....	140
6.1.2.3.4.	Intervalo 4: 30-45 minutos.....	144

6.1.2.3.5.	Intervalo 5: 45-60 minutos.....	146
6.1.2.3.6.	Intervalo 6: 1-4 h.....	150
6.1.2.3.7.	Intervalo 7: 4-8 h.....	154
6.1.2.3.8.	Intervalo 8: 8-12 h.....	156
6.1.2.3.9.	Intervalo 9: 12-24 h.....	158
6.1.2.3.10.	Intervalo 10: 1 día-15 días.....	160
6.1.2.3.11.	Intervalo 11: 15-30 días.....	164
6.1.2.3.12.	Intervalo 12: 90 días.....	166
6.1.2.3.13.	Intervalo 13: 9 meses.....	166
6.1.2.3.14.	Intervalo 14: 3 años.....	168
6.1.2.3.15.	Intervalo 15: 8ñ.....	170
6.1.2.3.16.	Resumen de la ontogénesis cristalina presente en la superficie de un <i>reenlucido</i> pintado al fresco.....	172
6.1.2.4.	Desarrollo de las partículas del film sobre otros acabados..	174
6.1.2.4.1.	<i>Reenlucido</i> bruñido: 3 años.....	174
6.1.2.4.2.	Enlucido: 6 meses.....	174
6.1.2.4.3.	Ontogénesis cristalina según la técnica de ejecución.	176
6.2.	Resultados del conteo de partículas mediante POM-IMAGEJ.....	178
6.2.1.	Selección de las imágenes sobre las que realizar el conteo.....	178
6.2.2.	Parámetros seleccionados para el conteo, distribución de tamaños de partícula e intervalo de tiempo estudiado.....	179
6.2.3.	Distribución de tamaños de partícula.....	180
6.2.3.1.	Periodo inicial: 0-60 minutos.....	180
6.2.3.2.	Periodo de 0-24 horas.....	182
6.2.3.3.	Periodo de 24 horas-29 días.....	184
6.2.4.	Conclusiones sobre los resultados obtenidos mediante el conteo.....	186
6.3.	Caracterización de partículas mediante SEM-EDS.....	189
6.3.1.	Intervalo 1: agua de cal.....	190
6.3.2.	Intervalo 2: 0 minutos.....	192
6.3.3.	Intervalo 3: 5-15 minutos.....	196
6.3.4.	Intervalo 4: 15-30 minutos.....	198
6.3.5.	Intervalo 5: 30-60 minutos.....	200
6.3.6.	Intervalo 6: 2 horas.....	206
6.3.7.	Intervalo 7: 3 horas.....	208
6.3.8.	Intervalo 8: 11h horas.....	212
6.3.9.	Intervalo 9: 16h horas.....	218
6.3.10.	Intervalo10: 7 días.....	226
6.3.11.	Intervalo11: 160 días.....	228
6.3.12.	Conclusiones sobre los resultados obtenido mediante SEM-EDS.....	230
6.4.	FT-IR: Análisis de los espectros obtenidos en diferentes intervalos temporales.....	232
6.4.1.	Análisis de los resultados obtenidos mediante la integración de áreas de las bandas de absorción IR de las regiones asociadas al grupo hidroxilo versus las regiones asociadas al anión carbonático.....	242

6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	245
7. DISCUSSION AND CONCLUSIONS.....	257
8. BIBLIOGRAFÍA.....	267
9. INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	275
9.1. Figuras.....	276
9.2. Tablas.....	285
9. ANEXOS.....	287
9.1. Anexo 1. Ampliación de aspectos iconográficos de la pintura mural de la Némesis. Fragmento de la Tesina Doctoral <i>Estudi de la metodologia de recerca per la pintura mural romana: la Némesis de l'Amfiteatre de Tàrraco</i> . Luciana Pocostales. 2008.....	288
9.2. Anexo 2. Caracterización de la pintura mural de la Némesis de Tàrraco. Memoria resumida del informe realizado por Luciana Pocostales para el CRCBMGC. 2006.....	292
9.3. Anexo 3. Caracterización de la pintura mural de la Sant Miquel de Cruïlles(Girona). Memoria resumida del informe realizado por Luciana Pocostales para el CRCBMGC. 2005-6.....	313
9.4. Anexo 4. Porcentajes de distribución de tamaño de partículas.....	353
9.4.1. Parámetro: área.....	353
9.4.2. Parámetro: perímetro.....	360
9.4.3. Parámetro: diámetro máximo de Feret.....	366
9.5. Anexo 5. Tabla de integración de áreas de banda de los espectros realizados para esta investigación.....	374

AGRADECIMIENTOS.

La elaboración de una tesis doctoral es un proceso largo y muy complejo. Para llevar a término dicha labor es obvio que es preciso la ayuda y colaboración de muchas personas.

Aunque es imposible nombrarlas a todas, el agradecimiento no es menor por ello.

En primer lugar, como no podía ser de otra manera, todo mi agradecimiento a mi familia, Ángel, Aitana y Leo. Quiero agradecerles el apoyo, el amor y sobretodo su comprensión. Ha sido triste perderse algunos momentos especiales de la familia. Agradezco profundamente la paciencia que habéis demostrado. Todo el tiempo invertido en esta tesis era vuestro. Gracias.

Quiero agradecer también a mis padres su apoyo incondicional. A mi padre, que ya no está, le agradeceré siempre su amor por la lectura (entre otras muchas cosas), amor que me inculcó. A mi madre le agradezco que me haya enseñado lo más importante de esta vida: el amor y el perdón. A mi tío Graciano y a mi Abuela Felisa les agradezco que siempre me ayuden en todo, aunque ya no estén.

Quiero expresar mi gratitud a mis directores, Dra. Isabel Rodà de LLanzà y Dr. José Luís Prada Pérez. Me siento profundamente afortunada de haber contado con su dirección, dedicación y ayuda en tantos momentos que sería imposible recordarlos todos. Sin su inestimable dirección esta tesis no sería posible.

Quiero agradecer a Núria Guasch Ferré su impagable ayuda y consejo en temas de FT-IR y otras cuestiones científicas. También quiero agradecerle que me haya escuchado cuando necesitaba un hombro “doctorando” en el que, si no llorar, por lo menos desahogarse tras tantos esfuerzos.

También quisiera destacar mi agradecimiento a la Dra. Teresa Doménech Carbó, directora del Instituto Universitario de Restauración de Patrimonio de la UPV. Su asesoramiento en los complejos asuntos del FT-IR han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis. No puedo olvidar tampoco la ayuda brindada por Dra. Laura Osete, su amabilidad infinita.

Gracias a las dos por la acogida que nos brindasteis en Valencia.

No me olvido tampoco de los profesionales que trabajan en el Servei de Microscopia de la UAB, sin cuya colaboración muchas de las imágenes obtenidas para este estudio no habrían sido posibles.

Gracias al Centre de Restauració i Conservació de Bens Mobles de la Generalitat de Catalunya, donde inicié mi carrera profesional. Quiero agradecer especialmente a Pere Rovira, responsable de Pintura Mural, su confianza.

Gracias también a todos los centros en los que me formé y donde aprendí tanto: Escola Superior de Conservació y Restauració de Bens Mobles, Escola de Restauració de la Diputació de Barcelona, Facultad de BBAA y de Historia e Institut Gaudí de la Construcció. Debo decir que los años de formación los viví con

mucha felicidad y entusiasmo, tanto por mis compañeros como por el profesorado.

No puede faltar un agradecimiento a todos los colegas de profesión con los que he trabajado todos estos años. De ellos aprendí todo lo que no está ni en libros ni manuales.

Mi profundo agradecimiento a todos los albañiles y estucadores con los que aprendí el oficio y trabajé codo con codo. O más bien, llana con llana.

Quiero agradecer también la amabilidad y respuesta solícita que siempre he recibido de Cales Segarra y Hernández. Gracias Emilio.

No puedo despedirme sin dar las gracias a todos aquellos investigadores que me han ayudado a entender un poco mejor “la vida oculta” de la cal en pasta.

Con la sensación de olvidar a tanta gente, doy gracias a todos una vez más.

Luciana Pocostales Plaza

Diciembre de 2015.

RESUMEN.

La técnica al fresco, ejecutada con cal en pasta como material conglomerante, ha sido utilizada desde hace miles de años. No obstante, los procesos físico-químicos y cristalográficos que hacen posible la pintura al fresco han sido descritos de manera generalista como parte del proceso de carbonatación del propio enlucido. Al aproximarse a la técnica desde el punto de vista del pintor-estucador, se observa que la evolución del film superficial del fresco durante las horas del periodo de ejecución -periodo de entre 0-20 horas, aproximadamente- no es correlacionable con la evolución de los estratos que conforman el enlucido: su textura, rigidez y compacidad son particulares.

El motivo de esta tesis es investigar la formación y desarrollo de este film superficial. Para ello se ha recurrido a la caracterización de pinturas al fresco antiguas del periodo romano y románico y se han comparado con probetas experimentales de fresco. Mediante este proceso se ha observado la presencia de un film de aspecto geliforme en el conjunto de pinturas caracterizadas, tanto en las antiguas como en las probetas experimentales.

Para la caracterización, estudio de la formación y evolución de este film geliforme se ha realizado un conjunto de probetas experimentales de fresco que han sido estudiadas pormenorizadamente durante un intervalo temporal de 0-24 horas. Además, se han incluido muestras de días, meses y años con el objetivo de evaluar la evolución de este film en el tiempo.

La caracterización y observación de este film ha sido llevado a cabo mediante diversas técnicas analíticas: POM (microscopio óptico petrográfico), contaje y medición de partículas mediante tratamiento de imagen mediante el programa *IMAGEJ*, SEM-EDS (microscopio electrónico de barrido con análisis de rayos X) y FT-IR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier).

Cabe destacar que para el desarrollo de esta investigación se ha optimizado en sistema de extracción y embutición de muestras. Esta optimización se ha considerado novedosa y ha conllevado la obtención de una patente de procedimiento.

Las conclusiones indican que sobre la superficie de un enlucido/*reenlucido* pintado al fresco se desarrolla un gel amorfo compuesto por carbonato cálcico. Bajo este gel se sitúa una interfase en la que se desarrollan crecimientos cristalinos específicos, generados por una velocidad de crecimiento acelerada debido a una fuerte saturación, con fenómenos *split growth*. Esto es debido a la rápida evaporación del film acuoso creado durante la ejecución del fresco. Por debajo de esta interfase se encuentra la superficie del enlucido/*reenlucido* que aporta sustancias y partículas que transforman rápidamente la composición y evolución del film, que adquiere en poco tiempo la naturaleza de una dispersión coloidal.

La descripción y evolución de este film-gel tiene implicaciones en el campo de la investigación de la pintura al fresco, la investigación de la cal en pasta como material conglomerante y las metodologías de conservación y restauración de pinturas al fresco y pinturas murales en base a cal.

ABSTRACT.

The fresco technique, executed with lime putty as conglomerating material, has been used since thousands of years ago. However, the crystallographic and physico-chemical processes which make the fresco painting possible have been described in a general way, as part of the carbonation process of the intonaco itself.

When approaching the technique from the point of view of the painter-stucco plasterer, it has been observed that the evolution of the superficial film of the fresco painting during the hours of the execution period (period of 0-20 hours, approximately) does not correspond to the evolution of the stratum which form the intonaco: its texture, stiffness and compactness are specific.

The reason for this thesis is to investigate the formation and development of this superficial film. For this purpose, I have turned to the characterization of antique fresco paintings from the roman and romanesque periods, and I have compared them with experimental test tubes of fresco. Thanks to this process, it has been observed the presence of a film of geliform appearance in the whole of the characterized paintings, both in the antique paintings and in the experimental test tubes.

For the characterization and the formation study, as well as the evolution of this geliform film, a set of fresco experimental test tubes have been realized, and have been thoroughly studied during a time range of 0-24 hours. Moreover, samples of days, months and years have been included, with the aim of assessing the evolution of this film through time.

The characterization and the observation of this film have been carried out by means of different analytical techniques: POM (Petrographic Optic Microscope), count and measurement of particles through the treatment of images by means of the program *IMAGEJ*, SEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy with atomical X-ray Spectroscopy) and FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Please note that, for the development of this investigation, the system of detachment and vacuum forming of samples has been optimized. This optimization has been considered a novelty and has led to the securing of a process patent. This optimization has enabled the observation in detail of the morphological and crystallographical evolution of the pictorial film.

The conclusions show that, over the surface of an intonaco/*intonachino* painted as a fresco, it can be seen the development of an amorphous gel composed by calcium carbonate. Below this gel, there is an interface on which specific crystalline growths are developed and evolved. These are generated in supersaturated conditions, conditions that accelerate the speed of growing promoting *split growth* phenomena. Thanks to the fast evaporation of the aqueous film –water and pigment-. Below this interface, the intonaco/*intonachino* surface can be found, that contribute with particles that convert quickly the composition and evolution of the film as to be gradually transformed in a colloidal dispersion.

The description and evolution of this gel-film has consequences on the field of investigation of fresco painting, the investigation of lime putty as a conglomerating material, as well as the the preservation and restauration methodologies of fresco paintings and lime-based wall paintings.

PALABRAS CLAVE.

Castellano: cal en pasta, enlucido, pintura al fresco, carbonatación aérea, carbonato cálcico, gel, desarrollo cristalino.

English: lime putty, *intonaco*, fresco painting, aerial carbonatation, calcium carbonate, gel, crystalline development.

1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.

El estudio de pinturas murales antiguas tiene como objetivo fundamental su datación y su ubicación dentro del contexto histórico. Para ello se recurre a diversas fuentes de información. Las principales serían las siguientes:

- Estudio estilístico e iconográfico.
- Caracterización de materiales compositivos.

Los aspectos estilísticos e iconográficos son estudiados desde la perspectiva de disciplinas tales como la arqueología, la historia del arte y la iconografía mientras que su caracterización material se desarrolla a partir de la arqueometría, la geología, la química, la petrografía y otras disciplinas técnico-científicas.

Estos estudios multidisciplinarios e interdisciplinarios permiten la datación relativa y/o absoluta de las pinturas murales y la caracterización de sus materiales y técnicas de ejecución. La caracterización de estos materiales es fundamental para llevar a cabo las imprescindibles tareas de conservación y restauración.

Los estudios sobre la pintura al fresco suele estar enfocados a la descripción de la ejecución de pintura: descripción de la estratigrafía de la pintura, de las jornadas de ejecución, estudio del trazo, de la pincelada y su densidad, paleta de color, origen de los pigmentos... No obstante, la descripción de la técnica pictórica suele ser muy sencilla: pintura al fresco, pintura a la cal, pintura al seco con aglutinante al agua, pintura al seco con aglutinante al aceite, a la cera, al huevo, etc.

Sin embargo, las condiciones físico-químicas necesarias para la ejecución pictórica al fresco suelen describirse de manera muy simplificada o ni siquiera son descritas puesto que se dan por entendidas. Es decir: como fresco entendemos aquella pintura aplicada sobre un enlucido de cal en pasta acabado de tender sobre el que se ha pintado antes de que el enlucido haya carbonatado, de ahí su nombre de "fresco". No obstante, los procesos físicos, químicos y cristalográficos concretos que se desarrollan en la superficie de un enlucido de cal que está siendo pintado no se han descrito de manera pormenorizada.

La autora de este estudio ha podido aproximarse a la técnica de la pintura al fresco desde diferentes puntos de vista gracias a su trayectoria profesional. La formación como arqueóloga, y su desarrollo profesional como restauradora y maestra de cal le han proporcionado una perspectiva amplia sobre el tema.

A través de la arqueología se obtiene información sobre el origen de esta técnica y su evolución en el tiempo, su valor social, sus ámbitos de uso y estilos, la transformación de la paleta de color, las diferencias y similitudes entre las estratigrafías de frescos de diferentes épocas y otros muchos aspectos.

Mediante la experiencia en restauración se puede tomar conciencia de su resistencia y también de su fragilidad, en qué circunstancias se conservan en perfecto estado, qué condiciones le son realmente adversas, qué productos no se deben aplicar sobre un fresco y cuales sí son apropiados según las circunstancias. La proximidad material que conlleva la restauración de una pintura al fresco nos permite analizar en profundidad aspectos técnicos de la pintura: estructura de capas, jornadas de pintura generales y reservas menores, sinopias

y marcas por incisión para el encaje del dibujo. Como ejemplo de ello se incluye en los anexos parte de la tesina doctoral escrita por la autora.¹

La disciplina de restauración también comporta el estudio previo y caracterización de los materiales compositivos de la pintura al fresco. Mediante estas caracterizaciones se ha podido observar la estructura general que ha de tener cualquier fresco, sea de la época que sea.

Gracias al desarrollo de estudios previos y caracterización de los materiales compositivos se ha podido describir la morfología de las partículas que se dan en la superficie de un fresco -sea de la época que sea-. Esta morfología se ha comparado con la morfología de las partículas en la superficie de un enlucido de cal de similares características pero sin pintar. Se ha podido constatar que esta morfología no es plenamente coincidente, señal de que la técnica al fresco propicia un proceso diferente de curado para el enlucido.

Sumándose a estos conocimientos previos la experiencia como maestra de cal es la que permite una aproximación directa a la técnica de la pintura al fresco. Digo directa porque no es lo mismo describir un técnica que aplicarla. El fresco es una técnica que va más allá de lo puramente pictórico. Quiero decir con esto que el hecho de que el acto de pintar se desarrolle sobre un enlucido acabado de tender condiciona todo el trabajo pictórico-artístico. Y lo condiciona en términos de tiempo de trabajo, de técnica pictórica - i.e. la manera de utilizar el pincel- y la selección de los pigmentos, puesto que no todos los pigmentos minerales son estables en un medio tan alcalino -sobre el 11/12 pH durante el pintado para reducirse al 9-10pH durante el curado-.

¿Qué es lo que permite pintar al fresco? ¿Qué partículas están presentes en la superficie de un enlucido de cal para que sea posible el pintado? ¿Cómo evolucionan estas partículas para que el tiempo de pintado sea tan limitado? ¿Es diferente la morfología de las partículas de un enlucido sin pintar respecto de uno pintado?

A través de mi experiencia profesional como maestra de cal he podido tener la certeza de que el proceso de curado de un enlucido pintado no es el mismo que el del mismo enlucido sin pintar. ¿A qué se deben estas diferencias?. ¿Qué circunstancias se dan en la superficie del enlucido pintado que no se dan en el del mismo enlucido sin pintar?.

La explicación clásica de la pintura mural en términos de “carbonatación aérea” se me antoja generalista si observamos el material muy de cerca.

Y está es mi motivación: aproximarme en la medida de lo posible a la comprensión de los procesos que se desarrollan en la superficie de un enlucido de cal mientras es pintado. La aproximación a la comprensión de estos procesos puede tener repercusiones tanto en el ámbito de la restauración de las propias pinturas murales como en el conocimiento de la técnica y en especial del material *sine qua non* del fresco: la cal en pasta. Este material, en desuso actualmente, que está en proceso de recuperación y expansión.

¹ Tesina doctoral de Luciana Pocostales Plaza, *Estudi de la metodologia de recerca per la pintura mural romana: la Nemesi de l'Amfiteatre de Tàrraco*. 2008.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. La pintura mural y el fresco.

Aunque el término “fresco” -entendido como técnica artística- proviene del Renacimiento², su origen se remonta a miles de años.

Pese a que es durante la época romana donde la técnica al fresco se desarrolla de manera más profusa, su origen es anterior. Los vestigios más antiguos de pintura mural en base de cal -grasa o en pasta-³ se han encontrado en Çatal Hüyük, en Anatolia, datados sobre el 6.000 a.C. En la zona de Mesopotamia se encontró un horno de cal datado en el 2.500 a.C. La cultura egipcia hizo uso de la cal mezclada con yeso para las bases de algunas de sus pinturas murales pero no parece que se hayan encontrado frescos propiamente dichos.

A partir del 2.000 a.C. los ejemplos de la utilización de este material en pintura mural son más numerosos y se dan en diferentes culturas. Se encuentran restos de pintura al fresco en palacio asirio de Tel Barsib (Tel-Ahmar) datados en el s. XVIII a.C. En el palacio de Cnosos se hallan fantásticos frescos con sofisticados diseños que combinan motivos ornamentales con la recreación de diferentes escenas. Los frescos griegos más antiguos se encuentran en la casa de Cadmos en Tebas, con una cronología del 1.400 a.C. A través de la cultura griega llegó a la cultura etrusca y romana. Éstos últimos desarrollaron y difundieron profusamente esta técnica artística.

La gran aportación romana no es únicamente artística sino sobretodo técnica. Los romanos profundizaron en la manufactura de los materiales compositivos de los morteros y enlucidos. Optimizaron su calidad tanto en mejora del apagado como en cuestiones de dosificación y consiguieron mejores prestaciones mecánicas mediante el añadido de material hidráulico -puzolana, tejoleta, arcilla cocida⁴-. Este importante avance técnico está en la base de las grandes infraestructuras construidas durante el periodo romano, muchas de ellas en pie aún hoy. A ellos les debemos el *opus caementicium*.

El desarrollo de los morteros en el periodo romano repercute directamente en la ejecución y difusión de la técnica al fresco, como es obvio. A través de la expansión de la cultura romana esta técnica es difundida geográficamente y transmitida a los periodos posteriores.

Durante el periodo románico y gótico son conocidos muchísimos ejemplos de este tipo de pintura mural, de mayor o menor calidad técnica. Su época de mayor esplendor -sin contar el periodo romano- no puede ser otra que el Renacimiento. A este periodo debemos la obra ejecutada al fresco más famosa: las pinturas al fresco de la Capilla Sixtina de Miguel Ángel.

Durante el Barroco el fresco y el estuque se sigue practicando con profusión juntamente con los estuques de yeso y sus variantes mixtas de yeso-cal. Tanto el

² Del italiano *affresco*. Lajo Pérez, R.1990, pág. 35.

³ En el contexto mediterráneo. No se incluyen ejemplos de culturas indias o americanas.

⁴ Se han encontrado morteros de cal con tejoleta en los aljibes de Jerusalem, datados en el s. X a.C. Parece ser que los fenicios conocían las propiedades hidráulicas de estos morteros. Gárate (2002).

yeso como el yeso-cal permiten ejecutar volúmenes importantes, tan apreciados en aquel momento artístico.

Posteriormente la técnica al fresco sigue siendo practicada aunque entra en declive. Otras técnicas pictóricas son más valoradas, como por ejemplo la técnica al óleo o el temple. Durante el siglo XX es una técnica poco habitual en el mundo artístico. Transmitida fundamentalmente a través de artesanos y gremios, el advenimiento de la sociedad industrial relega la técnica prácticamente al olvido. Actualmente, es una técnica poco utilizada a nivel artístico hasta el extremo que su enseñanza no se contempla en todos los centros de formación artística. Ha quedado acotada básicamente al ámbito de la decoración y la restauración.

Este declive se debe a diversas razones. Si bien se puede afirmar con rotundidad que la técnica al fresco es la más perdurable de las técnicas pictóricas murales -debido a la naturaleza inorgánica de sus componentes-, también es cierto que es la que requiere más esfuerzo, precisión y sobretodo conocimiento del oficio. Esto sin tener en cuenta que el fresco tiene una paleta de color muy limitada y no se puede ejecutar sobre cualquier soporte. La autora de esta investigación ha impartido cursos para artistas que quieren realizar pintura al fresco. Muy pocas las han llevado a término debido a su complejidad.

En cambio, el desarrollo de la industria química -orgánica especialmente- ha permitido la obtención de toda una gama de productos que permiten la confección de pinturas murales de todo tipo, en términos de color, textura e incluso volumen. A demás, con estos productos se pueden pintar un mural sobre cualquier soporte, aplicando previamente el *medium*⁵ químico adecuado. Esta facilidad técnica promueve y facilita el cambio constante. En los periodos anteriores una pintura mural, fuese en el ámbito artístico o decorativo, estaba pensada para perdurar debido a su coste técnico y material. Actualmente esta perdurabilidad no tiene ningún sentido. Sólo el mundo de la restauración artística y arquitectónica intenta mantener y recuperar esas técnicas.

Si pensamos en el concepto de pintura mural en el s.XXI no nos viene nada a la cabeza. Sin embargo seguramente es la época histórica donde mayor profusión ha tenido. Si hay dudas sobre ello, pensemos en su mayor exponente técnico: los *graffiti*. Es más: se consideran una expresión artística libre -relativamente- de las presiones que la sociedad de consumo impone a la producción artística. La pintura mural del s.XXI no tiene pues ningún interés en perdurar, todo lo contrario. Lo efímero y lo cambiante son valores intrínsecos de este tipo de manifestación pictórica, siguiendo los valores de la sociedad post-industrial. De hecho, este tipo de pintura mural es tan efímera en concepción que su ejecución va siempre asociada a la obtención de una imagen fotográfica.

Que se no entienda esta reflexión como un juicio de valor. Esta reflexión nos muestra los motivos de porqué el fresco es hoy una técnica mural en desuso.

⁵ Dentro del ámbito artístico, se conoce como *medium* aquel material que aplicado sobre una superficie permite la adherencia de todo tipo de pinturas.

2.2. Descripción de la técnica al fresco: fuentes documentales.

La técnica al fresco es una técnica de factura compleja que requiere del conocimiento del oficio.

Contamos con diversas fuentes históricas de información sobre esta técnica desde la antigüedad. El objetivo de esta investigación no es el análisis de estas fuentes pero se considera importante nombrar los autores y obras más relevantes.

- **Teofrasto** (371-287 a.C.). Filósofo y botánico griego discípulo de Aristóteles. Nombrosas son las referencias a este autor en el mundo romano.
- **Vitruvio** (s.I a.C.). *De architectura*. En su Libro X describe la técnica del estuco y el mortero de cal y sus diferentes aplicaciones. Este autor referencia a Teofrasto.
- **Dioscórides** (50 d.C.). Médico griego que menciona los morteros y enlucidos de cal.
- **Plinio el Viejo** (s.I d.C.). En su *Historia Natural* describe la técnica del estuco y los morteros de cal. Referencia mucho a Vitrubio.
- **Cennino Cennini** (1.360-1.427 d.C.). Artista italiano que describe la técnica en su conocido *El libro del Arte*.
- **Andrea Palladio** (s.XVI). *Los cuatro libros de la arquitectura* (1.570). Venecia. Menciona aspectos de la manufactura propia de la cal.
- **Francisco Pacheco**. *Arte de la pintura, su antigüedad y grandeza* (1.649). Sevilla.
- **Antonio Palomino**. *El museo pictórico y escala óptica* (1.797). Madrid.

Las descripciones técnicas y usos de los morteros y enlucidos de cal relatados por estos autores son fuentes importantes de información a la hora de comprender y ejecutar un fresco. A su vez, nos ayudan a interpretar restos pictóricos antiguos. No obstante, la mayoría de estos autores no fueron artistas ni estucadores y sus descripciones no son muy precisas -a la hora de su puesta en práctica-.

Actualmente existen diversas publicaciones muy interesantes sobre el uso de la cal y sus aplicaciones. Destacamos aquí dos que nos parecen fundamentales:

- **Gárate, I.**, (2002): *Artes de la cal*. Madrid.
- **V.V.A.A.**, (1998): *Guía práctica de la cal y el estuco*. León.

La primera publicación versa sobre su historia y usos mientras que la segunda ofrece un manual detallado para la aplicación de las técnicas tradicionales a la cal. Este manual fue confeccionado por diversos profesionales del sector. En el desarrollo de esta tesis muchas de las figuras explicativas de la técnica se han extraído de este libro.

Teniendo en cuenta estas fuentes y la experiencia profesional de la autora, a continuación se describirá la ejecución de un fresco paso a paso.

2.3. Descripción de la técnica al fresco paso a paso.

La pintura al fresco no es únicamente un proceso artístico. Es más, el pintado es la parte más sencilla -si se es buen pintor/a-. Quiero decir con esto que el acto de pintar se puede ejercer sobre un enlucido seco, una tela, una madera u otro tipo de material sin tener la necesidad de controlar la confección del soporte. La pintura al fresco exige la preparación exhaustiva del soporte mural y velocidad en la ejecución del pintado. Es decir: requiere mucha planificación.

Durante mi trayectoria profesional he impartido cursos privados a diversos pintores y pintoras que querían conocer la famosa -por complicada- técnica al fresco. Al acabar los talleres algunos de ellos comentaban que todo el trabajo previo al pintado era tarea de albañiles. La respuesta es clara: todo aquel que quiera pintar un buen fresco debe prepararse su propio soporte. Sólo aquel que ha estado presente y activo en la preparación del soporte sabrá dónde el pincel se va a detener, dónde se puede hundir y en que zonas se debe aligerar o esperar para continuar la faena. Eso no significa que no pueda haber un ayudante o un albañil para las arduas tareas de tendido del mortero, pero las capas finales que reciben la pintura debe aplicarlas el artista o pintor, como dejó testimonio el propio Miguel Ángel durante la elaboración de los frescos de la Capilla Sixtina.

Conocer el comportamiento de cada zona del enlucido es vital para que la pintura se pueda ejecutar correctamente y no surjan problemas posteriores de conservación, como ha sucedido en algunas obras conocidas.

2.3.1. Materiales.

Los materiales necesarios para la confección de una pintura al fresco son pocos:

- cal.
- áridos de diferentes granulometrías.
- agua.
- pigmentos minerales estables en medio alcalino.

Todos estos materiales son inorgánicos.

Si el fresco puede llevarse a cabo se debe a las características físico-químicas de la cal. El término cal define un conjunto de productos derivados de la cocción de la piedra caliza. La tipología de cal específica que se utiliza para la ejecución de un fresco es la cal en pasta, también conocida como cal amarada - *grasello de calce* en italiano y *lime putty* en inglés-.

Este tipo de cal es de tipo aéreo⁶ y requiere un proceso específico de fabricación. Se presenta comercialmente en forma de pasta cubierta de agua, de textura algo más blanda que la mantequilla. No se puede confeccionar una pintura al fresco con otro tipo de cal. (Para no entorpecer el desarrollo de la descripción de la técnica, el proceso específico de fabricación de la cal en pasta y sus particularidades físico-químicas serán descritas minuciosamente en el capítulo 3, dedicado a la cal).

Es importante aclarar que la cal en pasta no se debe confundir con la pasta de cal. Ésta última se manufactura a partir de cal en polvo a la que se añade agua. La cal en pasta nunca se presenta en forma de polvo. Si se seca y queda pulverulenta, ya no es cal en pasta y este hecho no es reversible, aunque el producto sea sumergido en agua otra vez.

Los áridos puede ser de cualquier tipo mientras no contengan arcillas -producen expansión- y otros residuos industriales indeseables. Deben estar lavados y presentarse en la granulometría que sea la necesaria para la confección de los diferentes estratos.

La selección de un árido está condicionado fundamentalmente por criterios cromáticos y físicos. Normalmente para pintar al fresco se utiliza arena y polvo de mármol -blanco-. Esto se debe a diversos motivos.

Primero porque es blanco, color preferido por muchos como base de una pintura. No obstante, esta base blanca permite ser teñida en masa agregando pigmentos a la cal. Si el árido es claro no perturbará el color del pigmento elegido para la base de la pintura.

Segundo, el árido de mármol es anguloso, no es un canto rodado. Esta morfología de grano favorece el agarre entre estratos y por tanto mejora el comportamiento mecánico del conjunto de capas que conforman una pintura al fresco.

Los pigmentos deben ser minerales y estables en medio alcalino. Actualmente se dispone de un número importante de pigmentos aptos para este fin, tanto naturales como artificiales.

En cuanto al agua, existe un cierto mito sobre la necesidad de utilizar agua desionizada. Ésto no es necesario, es más, es ilógico teniendo en cuenta que en cuanto el agua entre en contacto con la cal en pasta se va a "ionizar" rápidamente. De hecho, la cal en pasta se comercializa cubierta de agua y este agua se suele decantar y reservar para utilizarla durante la confección del fresco. Esta cuestión del uso de agua desionizada seguramente proviene del mundo de la restauración de las pinturas murales, donde el agua desionizada se utiliza habitualmente en tareas de desalación, limpieza... Pero realmente basta con que el agua esté limpia y no contenga compuestos sulfurosos o de otro tipo que puedan reaccionar -negativamente- en presencia de los iones y compuestos presentes en la cal en pasta. El agua de consumo humano -agua corriente- es completamente apta.

⁶ Carbonata -endurece- en presencia del CO₂ del aire, no puede hacerlo bajo el agua. La cal hidráulica puede carbonatar debajo del agua.

2.3.2. Herramientas.

Las herramientas que se utilizan para la ejecución de un fresco son las propias del oficio de estucador, que son similares a las utilizadas en la construcción. Se podría decir que son una versión mejorada, más pulida y reducida de aquellas. La diferencia fundamental radica en el tamaño y el canto de la herramienta.

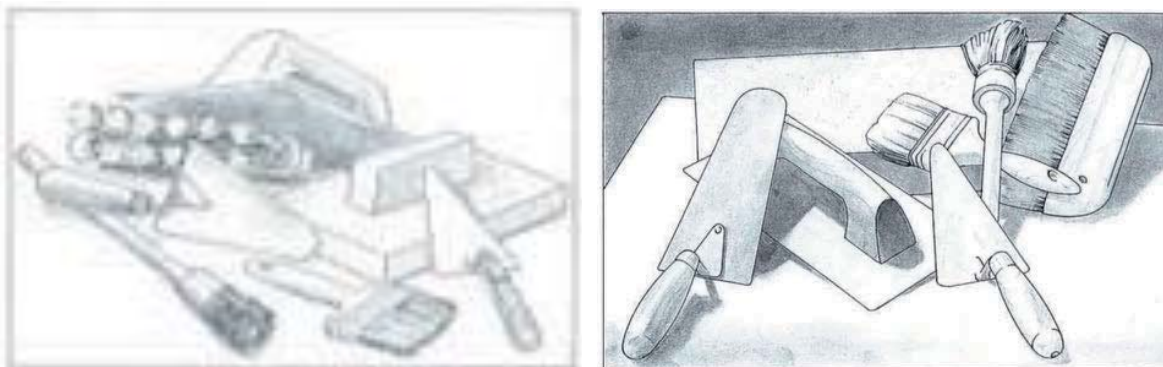


Figura 1. Herramientas de albañilería vs herramientas de estuque.
Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*.⁷

A continuación se describen las herramientas para la ejecución del enlucido sobre el que se ejecuta una pintura al fresco. Se han descrito en orden según se van utilizando en el transcurso de la ejecución.

Las llanas son diferentes para la capas con arena y las capas con polvo de mármol o cal sola. Las primeras son llanas de canto vivo y ángulo de 90°. Su empuñadura es cerrada para poder emplearla a dos manos si es necesario. Su tamaño suele ser más pequeño que las llanas utilizadas para la aplicación de morteros a base de portland u otros morteros de construcción. Se entiende que este tamaño menor se debe a que el mortero de cal en pasta necesita ser aplicado en capas más finas y aplicando más presión para favorecer el agarre, con lo que una llana demasiado grande no es conveniente.

El frastás o remolineador (figura 2 imagen derecha), es una herramienta que antes era de madera. Actualmente se comercializa en diferentes tipos de espumas -poliestireno extruido, porexpan...-. Tiene el tamaño y la forma de la llana cuadrada o en punta. Se utiliza únicamente cuando la mezcla que se está aplicando contiene arena. Sirve para regularizar la superficie plana del mortero acabado de tender: se tiende la pasta a llana y luego se pasa el frastás. Éste arrastra las pequeñas protuberancias de mortero y los granos de arena. Este material sobrante al ser arrastrado rellena las pequeñas oquedades que hayan quedado durante la aplicación a llana. Se podría decir que pule las imperfecciones del trabajo hecho a llana, optimizando el plano de trabajo.

El cepillo -o la escoba- es una herramienta que es necesaria para repasar la superficie de las magras. Al pasar esta herramienta, los granos de arena que no han quedado dentro de la capa magra se desprenden. Si no se realiza esta

⁷ V.V.A.A., 1998: pág 41, 69.

acción, al aplicar la siguiente capa estos granos son arrastrados e incluidos en la pasta. Si esta pasta ya no contiene arena, se produce un desagradable efecto de arañado de la superficie que no es nada conveniente.

La conocida como llana de estuque es una herramienta mucho más pequeña y fina para que pueda deformarse ligeramente al presionar el estuco. Los cantos están biselados y sus ángulos redondeados. El bisel evita la aparición de incisiones indeseadas en las capas finales y permite trabajar con la herramienta de canto. El ángulo redondeado evita que la herramienta se clave fácilmente en el enlucido y permite presionar puntos concretos sin clavarse en él. Su empuñadura suele ser abierta al ser una herramienta más pequeña.

El paletín de estucador (figura 2 imagen izquierda) se diferencia por su tamaño algo más pequeño que el de un paletín de albañilería. Tiene los cantos en bisel, la punta redondeada y en un ángulo menos agudo. El metal suele ser de más calidad y más grueso que el del paletín de construcción. Se utiliza para el acabado final en entrantes y salientes, para reparar pequeñas zonas y sellar los perímetros. El grosor del metal es necesario para la ejecución del estuco al fuego, técnica de estuque en la que el paletín de estucador es calentado sucesivas veces. El estuco al fuego es una técnica al fresco que se puede combinar con la pintura al fresco, como se explicará durante el desarrollo de este apartado.



Figura 2. En la imagen de la derecha se pueden ver diferentes paletas y paletines. Los dos pequeños corresponderían a los propios del estuque. En la imagen de la izquierda, se pueden ver diferentes frastases en la parte superior y llanas metálicas y de plástico en la parte inferior. Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*⁸.

La espátula de yesero (figura 3 imagen izquierda) es una herramienta que cuenta con dos pequeñas espátulas, una en cada extremo. Un extremo tiene forma de lágrima y el extremo opuesto es cuadrado. Permite trabajar sobre puntos concretos o de difícil acceso y hacer recortes si es necesario.

La navaja de estucador es una herramienta fundamental. Se utiliza para el recorte del enlucido durante la jornada y la limpieza del material sobrante en los perímetros del enlucido. La extracción de estos sobrantes es muy importante para evitar el inicio de craquelados en los bordes del enlucido. Todo aquel material que

⁸ V.V.A.A., 1998: pág 41, 69.

no es trabajado mediante presión generará problemas de craquelado, desplazado y otros defectos. Estos se acaban extendiendo y pueden generar el desprendimiento de fragmentos de enlucido. También se usa para recortar los dibujos en un enlucido esgrafiado.

Las brochas y paletinas -pincel plano grande- se utilizan para humectar las superficies que estén excesivamente secas. Pero sobretodo se utilizan para los lavados del enlucido y el *reenlucido*⁹. Como lavado se entiende la aplicación de una fina capa de agua cuando el enlucido/*reenlucido* están suficientemente endurecidos -la capa no se deforma-. Esta paletina debe ser de calidad, de pelo suave y bien ensamblado, para evitar la presencia de pelos sueltos adheridos a la superficie del acabado.

Los pinceles para pintar. Deben ser de suaves y de calidad para evitar que los finos pelos del pincel queden adheridos a la superficie. Su forma, tamaño y densidad dependerán de las necesidades y la técnica que precise aplicar el artista-pintor. También se pueden utilizar otros materiales como esponjas, telas húmedas u otros utensilios que puedan ser utilizados para pintar por tamponación. Suelen utilizarse en frescos que imitan mármoles -técnica de marmoleado- o para crear efectos por superposición de tonos.

Herramientas complementarias. Existe todo un conjunto de herramientas complementarias para poder ejecutar un fresco. Unas pueden ser necesarias para el planteamiento del dibujo: plantillas de dibujo, guiteros para trazar líneas, compases y otras herramientas de propias de la pintura y el dibujo, como la muñeca de estarcir¹⁰. Actualmente mediante el uso de proyectores se puede facilitar en gran medida todas las tareas propias del encaje de una pintura mural.

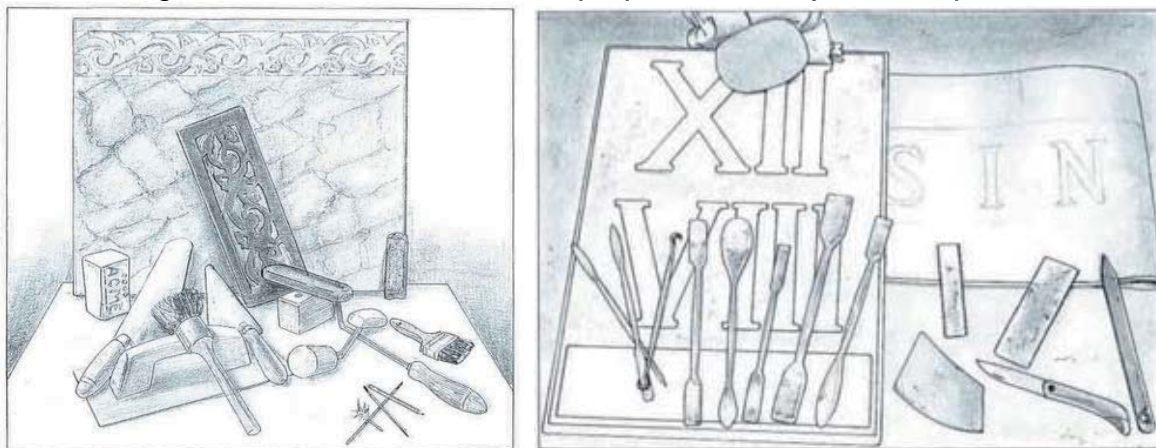


Figura 3. A la izquierda: plantillas, pastilla de jabón, compás, hierro de quemar y otras herramientas, apoyadas sobre una muestra de estuco al fuego esgrafiado. Derecha: diversos punzones, espátulas de yesero, garfios y herramientas de corte de esgrafiado sobre plantillas de dibujo. En la parte superior del dibujo se puede ver la muñeca de estarcir -saquito de tela con pigmento-. Imágenes del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*¹¹.

⁹ Finísima capa de cal sola aplicada como capa final. Se pone en cursiva puesto que el diccionario de la RAE no contempla esta palabra, aunque es muy utilizada en el argot del oficio.

¹⁰ La muñeca de estarcir consiste en un saquito de tela de trama no muy densa. Se rellena de pigmento. Al golpear sobre una plantilla de dibujo o un dibujo punteado, libera polvo de pigmento y el dibujo queda marcado sobre la superficie. Muchas veces, este dibujo estarcido es visible puesto que el pigmento queda atrapado en la superficie como la pintura al fresco.

¹¹ V.V.A.A., 1998: pág 62, 75.

Otras herramientas tienen que ver con versiones de la técnica al fresco, como lo es la pintura la fresco planchada al fuego. La técnica consiste en aplicar tinta de jabón¹² sobre el fresco acabado de hacer. Posteriormente se pasa un hierro caliente que produce una cristalización del jabón en la superficie. Mediante esta técnica se consiguen superficies hidrófugas, muy brillantes y resistentes. Debido a estas cualidades se suele aplicar en baños o zonas de mucho paso.

Para esta técnica se precisa jabón de sosa, una fuente de calor -carbón vegetal o estufa de butano suelen ser las más comunes-, hierros de quemar -hierros templados que tienen forma semicilíndrica con los que se presiona la superficie del enlucido o *reenlucido*- y paletín de estucador -conocido también como paletín de quemar-.

Ésta es una técnica poco conocida y aún menos ejecutada. La confección de un fresco es bastante compleja. Si añadimos el planchado al fuego, que es una técnica que físicamente es muy esforzada y necesita de mucha precisión -por no hablar de la alta temperatura ambiental que se genera durante su ejecución-, los motivos de la poca praxis de esta técnica son obvios. No obstante, hay muchos ejemplos de estuco al fuego que pasan desapercibidos. Muchas de las entradas, porterías y escaleras del Eixample, el Raval, el Born y el barrio de Gracia de Barcelona cuentan con arriaderos¹³ que están ejecutados con esta técnica. Normalmente su temática es decorativa: son frescos al fuego que imitan mármoles y, en muchos casos, presentan cenefas decorativas esgrafiadas en la parte superior, como se puede apreciar en la figura 4.



Figura 4. Confección de un estuco al fuego esgrafiado en la parte superior. Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*¹⁴.

Otras herramientas complementarias serían las propias de la albañilería: capazo, cubo, paleta, batidora, hormigonera, andamio y un largo etcétera.

¹² Conocida como tinta, se puede preparar de diferentes maneras. Esencialmente, el jabón de sosa se ralla y se cuece en agua hasta la ebullición. Posteriormente se filtran los nódulos e impurezas y se diluye. Esta dilución puede hacerse con agua o agua de cal, según el maestro. A continuación puede teñirse con pigmento o aplicarse sobre la superficie del enlucido o *reenlucido*.

¹³ Zócalo alto -sobre 1-1,20m- que protege habitualmente las partes bajas del muro en estradas y escaleras.

¹⁴ V.V.A.A., 1998: pág 41, 69.

2.3.3. Ejecución del fresco.

2.3.3.1. Preparación del muro.

Antes de ejecutar una pintura al fresco se debe preparar el soporte, en este caso el muro. A parte del ineludible lavado de la superficie¹⁵, la tareas de preparación del muro varían en función de la composición de éste. Hay que tener en cuenta dos aspectos fundamentales:

- Composición estructural del muro.
- Composición de la capa superficial del muro.

Se entiende como composición estructural del muro el material que lo conforma: sillería -*opus reticulatum*-, mampostería de piedra o mixta con material cerámico -*opus incertum*-, ladrillo macizo o hueco, rellenos de mortero, de yeso, de yeso-cal, bloque de hormigón y todas las combinaciones posibles que se dan en un paramento -antiguo o moderno-. Dentro de esta composición se incluirían canalizaciones de agua, entregas de elementos estructurales -vigas de madera u otro material de la estructura del edificio-, elementos metálicos y cualquier objeto que se haya incluido en un muro. La experiencia nos dice que pueden encontrarse desde restos de cerámica vidriada, fragmentos de esculturas de piedra, de madera, telas y otros materiales que pueden haber sido utilizados ocasionalmente como relleno. A todos estos materiales, más o menos antiguos, se les debe añadir todos aquellos incluidos en época moderna: tubos de PVC o similares, cementos sintéticos de todo tipo, resinas y un largo etcétera.

¿Porqué es importante conocer esta composición? Los morteros de cal, como todos los morteros, se aplican en agua. Las capas de enfoscado y enlucido¹⁶ de cal en pasta, base del fresco, son porosos -porosidad abierta- y transpirables, especialmente en fase húmeda. Por tanto permiten la transmisión de agua y vapor. Cuando esta humedad atraviesa las diversas capas y llega al muro, éste puede absorber parte de la humedad en función de su propia naturaleza. Este hecho físico es en parte responsable de la adherencia inicial del mortero de cal al muro, debido a la acción de absorción del agua por los capilares de material de soporte.

Esto quiere decir que el enlucido aplicado sobre un sillar de granito va a permanecer más tiempo húmedo que el enlucido aplicado sobre un relleno de yeso, puesto que el yeso es un material muy absorbente y el granito muy poco. En un muro de sillería, la superficie que corresponde al rejunte secará de manera diferente a la superficie que corresponde a la piedra. Si se observa una fachada después de un día de lluvia se puede “leer” toda la línea de rejuntos entre piedras o ladrillos.

¹⁵ Puede ser necesario la limpieza con ácidos en determinadas circunstancias.

¹⁶ Enfoscado: capas de cal y arena de textura rugosa. También se conocen como capas magras. Se considera un acabado sencillo. Las capas que se aplican sobre las de enfoscado son ya capas de enlucido, de acabado más fino. De manera general, se sobreentiende que un enlucido se ha dispuesto, necesariamente, sobre capas de enfoscado o capas magras. De igual manera, se considera que un *reenlucido* se ha dispuesto sobre un enlucido previo.

Esta conducta diferencial del enlucido de cal en pasta en función del material base tiene muchas implicaciones a la hora de pintar al fresco. Contra más heterogénea sea la composición del muro, más comportamientos diferenciales tendremos en la superficie del enlucido sobre el que se va a pintar. Y esto significa que en un intervalo temporal concreto se podrá pintar correctamente en unas zonas, pero en otras se necesitará mucha velocidad al pintar porque el secado se acelerará, mientras que habrá que esperar para que otras zonas consigan el estado óptimo para el pintado.

Para evitar este hecho muy inconveniente, si se dispone de medios y tiempo, se aplican capas de regularización del soporte o, como la hemos definido al principio de este apartado, capa superficial del muro. Esto es, se aplican capas sucesivas de enfoscado/capa magra. Estas capas funcionan como material amortiguador entre las capas de enlucido y el muro. Paralelamente su aplicación ayuda a corregir la posible irregularidad del plano del muro. Después de la ejecución de esta capa -o capas- de superficie, es conveniente dejarlas sin cubrir un mínimo de 30 días, para asegurar su secado o curado -cuanto más tiempo mejor-.

Estas capas de mortero rectifican en gran medida el comportamiento diferencial de la superficie, aunque no totalmente. Los trabajos posteriores de pintura se facilitan en gran medida con la aplicación de esta capa base, así como se mejora la calidad general del enlucido y su conservación. Como restauradora he podido intervenir en pinturas de técnica mixta (fresco/seco) que no presentaban esta capa de regularización. Incluso he podido aproximarme a pinturas que fueron ejecutadas sobre finas capas de cal y arena aplicadas directamente y de forma imprecisa sobre mampostería u *opus incertum* (Pinturas pre-románicas de Sant Pere Desplà, Arbúcies. Girona). No cabe decir que su conservación era parcial y muy deficiente.

Actualmente, la composición de la capa superficial del muro se suele ejecutar en cemento portland o morteros mixtos de portland-cal en pasta (conocidos como "morteros bastardos de cal") . El cemento portland tiene la virtud -en este caso- de transpirar menos y presentar mejor adherencia que el mortero de cal en pasta, y por tanto uniformiza en mayor medida el comportamiento diferencial de las capas posteriores.

Pero si se aplica el cemento portland como base de las capas de un fresco hay que controlar mucho la humectación de las capas posteriores, puesto que tiene el defecto -en este caso- de transpirar menos. Es decir: se necesita más tiempo de secado para superponer las diversas capas y por tanto la jornada de trabajo se alarga considerablemente. Esta ralentización es muy inconveniente puesto que el fresco se debe pintar el mismo día que se aplican las capas del enlucido. Para corregir este efecto negativo se suele aplicar como base una mezcla de cemento portland y cal en pasta.

Como puede deducirse de este último párrafo, no hay materiales mejores o peores que otros. Cada uno tiene su comportamiento y la selección de uno u otro hay que evaluarla según el contexto en el que se van a aplicar.

2.3.3.2. Ejecución de las capas de enlucido/*reenlucido*.

Antes de comenzar la descripción de las capas que conforman un fresco, se considera conveniente describirlas en términos de dosificación y terminología.

PINTURA	CATALÁN	ITALIANO	INGLÉS
REENLUCIDO 100% cal en pasta.	RELLISCAT	INTONACCINO	FINE STUFF
ENLUCIDO 75% cal : 25% arena fina/polvo.	LLISCAT	INTONACO	FINE PLASTER
INTERMEDIA 60% cal : 20% arena. 20% arena fina/polvo.	INTERMITJA
ENFOSCADO/CAPAS MAGRAS 50% cal : 50% arena.	MAGRES	ARRICIO	ROUGH CASTING PLASTER
SOPORTE			

Figura 5. Cuadro de dosificación con terminología en castellano. La tabla a la derecha muestra la terminología en catalán, italiano e inglés¹⁷.

La terminología que se incluye en este estudio es la más utilizada dentro de la zona geográfica en la que la autora ejerce profesionalmente. En castellano se pueden encontrar otras terminologías relativas a estas mismas capas.

Antes de iniciar la descripción de confección de las capas del enlucido es importante aclarar un término que se utilizará: el “lavado”. Cuando se menciona esta acción no se está refiriendo al hecho de lavar propiamente. Estos “lavados” consisten en aplicar agua limpia con un pincel o brocha de buena calidad sobre una capa acabada de tender pero que ya presenta una cierta consistencia.

Es decir, el agua que se aplica en los lavados es absorbida inmediatamente y no se desliza por la superficie -no chorrea-. La capa no sufre ninguna deformación por esta acción. El intervalo de tiempo que transcurre entre el tendido de la pasta y el lavado depende de diversas variables -tipo de soporte, grado de secado de éste, T^a y H.R. ambiental-, y se valora en minutos. Las capas a las que se les aplica agua son principalmente la capa de enlucido y *reenlucido*. Ocasionalmente se puede incluir la capa intermedia. Las capas magras suelen humedecerse de manera más grosera, por regado, aspersión o brocha.

Esta humectación se debe a que cuando se tiende la pasta, parte del agua que contiene es transmitida al soporte, empobreciendo la mezcla inicial. Esta pérdida de humedad puede provocar el agrietado en las capas que contienen arena gruesa o el craquelado de las capas que contienen arena fina -o polvo de mármol- o que están compuestas únicamente de cal. Este agrietado o craquelado es transmitido a la superficie. Para evitar este desagradable y perjudicial efecto, cada capa debe ser compensada por la pérdida de humedad. Este es el motivo de que se deba aplicar agua en superficie antes de la aplicación de la capa siguiente. En

¹⁷ Martínez, Rico (dir.), 2003.

el argot del oficio se explica diciendo que la capa tendida roba el agua de la capa de pasta que se está tendiendo.

ENFOSCADO/MAGRAS.

Dosificación: 1:1 (cal:arena). Espesor entre 5-8 mm.

Las capas magras se extienden sobre el soporte directamente. Su función es conseguir el mejor plano posible. El número de estas capas depende de la irregularidad del soporte. Lo más habitual es aplicar 2 estratos de capa magra. El estrato final es repasado con el frastás, para optimizar la superficie. Una vez pasado el frastás, cuando la pared es suficientemente resistente o “tira” -en argot - se pasa un cepillo o escoba para retirar los granos de arena sueltos en la superficie.

INTERMEDIA.

Dosificación: 3:1:1(cal:arena: arena fina). Espesor entre 1,5-2,5 mm.

Esta capa se aplica con el objeto de aumentar la reserva interior de humedad del enlucido a la vez que es un sustrato más homogéneo y plano para recibir la siguiente capa.

Aplicada la capa, esta se acaba con un suave frastasado, si se cree conveniente, sino se lava a pincel con agua. La capa intermedia es una capa propia de la técnica del esgrafiado. Esta técnica, también ejecutada al fresco, consiste en aplicar diversas capas de color una sobre otra. Posteriormente se realiza el esgrafiado -se hacen recortes sobre la capa final- con los motivos que se hayan seleccionado. Al vaciar el recorte, aparece la capa anterior, de otro color. Es pues un dibujo en bajorelieve como se puede ver en la figura 6.

ENLUCIDO.

Dosificación: 3:1 (cal:arena fina). Espesor entre 1mm.

Es una capa de acabado puesto que es suficientemente lisa y homogénea como para poder ejecutar una pintura que requiera precisión en dibujo.

REENLUCIDO.

Fina capa de cal en pasta sin árido. Espesor inferior a 0,5mm.

Es una capa opcional. Afina la superficie para el pintado.

Las capas de enlucido y *reenlucido* se aplican una seguida de la otra, sin dejar más que el espacio de tiempo mínimo para que la primera no se deforme durante la aplicación del reenlucido. Se confeccionan a partir de una misma cal que se divide en 2 partes: a una parte se le añade la arena fina/polvo de mármol -enlucido- y la otra parte se reserva para el *reenlucido*. Esto se hace así para que las dos capas tengan el mismo color -en el caso que estén teñidas en masa-. Se pueden confeccionar en dos tonos de un mismo pigmento para conseguir un efecto cromático difuminado, o en colores diferentes para crear un efecto multicolor (efectos conocidos como *veneciano*).

PINTADO AL FRESCO

Se ejecuta la pintura al fresco utilizando pigmentos minerales estables en medio alcalino. Estos pigmentos se aplican en suspensión en agua.



Figura 6. Ejemplo de la realización de un esgrafiado en fachada. El vaciado del recorte deja ver el color de la capa intermedia, en este caso de color violeta. Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*¹⁸.

A continuación se desarrollará en profundidad el concepto de pintura al fresco.

2.3.3.3. Pintado al fresco.

Como se ha venido desarrollando durante este apartado, la técnica de la pintura al fresco requiere que la superficie sobre la que se pinta se mantenga “fresca”. Definamos este estado de “fresco”:

- la superficie debe estar suficientemente húmeda para recibir las partículas de pigmento suspendidas en agua.
- la superficie debe estar suficientemente endurecida para no deformarse durante el pintado.

El estado húmedo de un enlucido tiene relación directa con el número de capas que se superponen. Es decir: a más capas superpuestas, más tiempo para realizar la pintura. Esto se debe a que el secado es más rápido cuantas menos capas se apliquen, como es lógico.

El periodo temporal en que el fresco es viable varía en función de la temperatura ambiente, la humedad relativa, el estado del soporte y otros muchos factores. En términos generales se podría decir que oscila entre 3-20 horas desde la aplicación del enlucido de cal.

Cuando el fresco es de dimensiones considerables, la aplicación de estas capas se realiza por jornadas. Las jornadas de fresco suelen ser identificables con luz rasante, puesto que las pastas de un día se superponen sobre las pastas del día anterior. La figura 7 muestra un dibujo de la realización de una pintura al fresco por jornadas. La figura tal muestra la superposición de las capas de enlucido por jornadas en una pintura al fresco románica.

¹⁸V.V.A.A., 1998: pág 41, 155.

También puede suceder que en el transcurso de una misma jornada, al artista-pintor no le de tiempo a ejecutar detalles concretos en una zona determinada del dibujo. Para solucionar este hecho, el artista-pintor puede recortar la última o últimas capas del enlucido/*reenlucido* -nunca las capas magras- cuando ya están demasiado secas. Entonces vuelve a aplicar la capa final y continua pintando. Pero es fundamental que lo realice durante la misma jornada, cuando la capa inferior está tierna y las bastas del enfoscado también.

Otra manera de ejecutar la pintura al fresco sería teniendo previsión de estas zonas de recorte con anterioridad. Es decir: se puede realizar reservas -zonas en las que no se aplican las últimas capas-. La figura 8 muestra la realización de un fresco por jornadas de reserva.

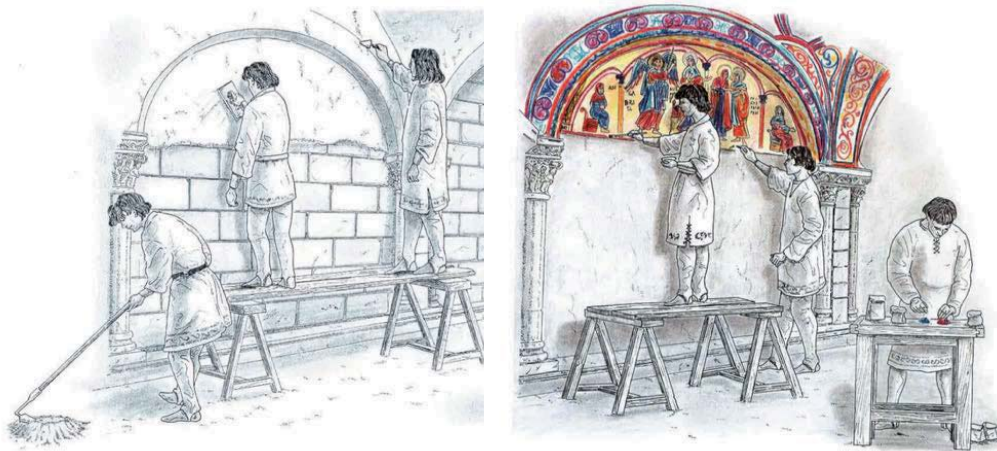


Figura 7. Ejemplo de realización de un fresco por jornadas.
Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*.¹⁹

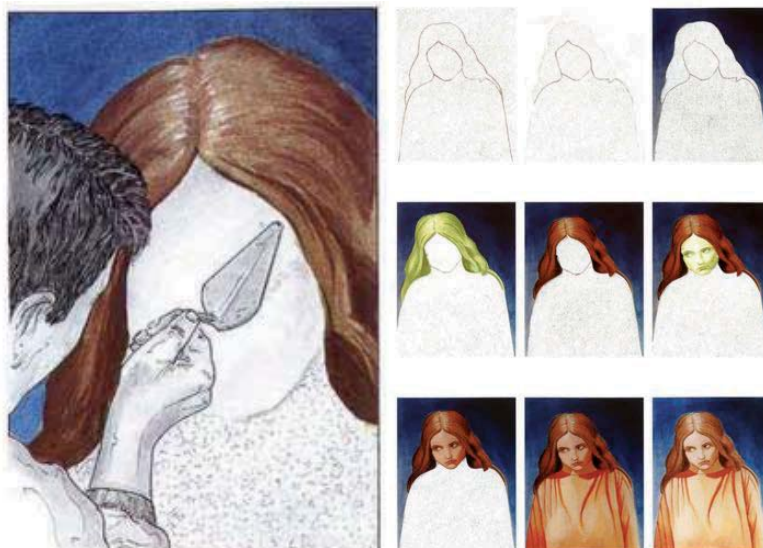


Figura 8. Ejemplo de realización de un fresco por reservas.

¹⁹V.V.A.A., 1998: pág 41, 11.

Imagen del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*.²⁰

En este apartado se ha realizado una descripción pormenorizada de la técnica de ejecución de un fresco. La base material de esta técnica es la cal en pasta. En el siguiente apartado se profundiza en la descripción de este tipo de cal, describiendo su proceso específico de fabricación y los aspectos físico-químicos que caracterizan a este particular material.

²⁰ V.V.A.A., 1998: pág 41, 203.

3. LA CAL EN PASTA: MATERIA PRIMA DE LA TÉCNICA AL FRESCO.

3.1. La cal para la construcción

El proceso de obtención del grupo de productos que conocemos genéricamente como cal es bien sabido y conocido como el “ciclo de la cal”. Según la pureza y morfología de la piedra de origen, el proceso de calcinación e hidratación posterior, se obtendrán productos químicamente similares pero con prestaciones físico-mecánicas bien diferenciadas. Señalemos el tipo de cal que se investiga en este estudio dentro del contexto general.

La cal se obtiene de la calcinación de la piedra caliza, materia prima fundamental. La piedra caliza se distingue por tener una composición donde el carbonato de calcio está en mayor proporción que el carbonato de magnesio, siendo el límite de la definición la proporción 1:1 entre ambos carbonatos. Según la composición química de la piedra de origen, el endurecimiento de la cal se producirá mediante unos mecanismos u otros. Estas diferencias determinan la definición de cada cal según 2 familias, las cales aéreas y las cales hidráulicas, siguiendo el siguiente esquema²¹:

CALES AÉREAS (CL/DL)

Son aquellas que se combinan y endurecen con el dióxido de carbono (CO₂) presente en el aire, sin tener propiedades hidráulicas. Están compuestas por diferentes proporciones de óxidos de calcio y/o hidróxidos de calcio y óxidos de calcio y magnesio y/o hidróxidos de calcio y magnesio. Se divide en dos tipologías según su pureza²²:

CALES CÁLCICAS (CL)

Cales de alto contenido en calcio (contenido en carbonato de magnesio inferior al 5%) que se subdividen en 3 grupos según su pureza:

CL 90

CL 80

CL 70

CALES DOLOMÍTICAS (DL)

Dolomía calcinada (contenido en carbonato de magnesio entre 5-30%²³) subdividida en 2 grupos según su pureza:

DL 85

DL 80

21 UNE -EN-459-1 Siglas en inglés: CL *calcium lime*/DL *dolomitic lime*/HL *hydraulic lime* y NHL *natural hydraulic lime*.

22 Contra mayor sea en contenido en carbonato cálcico mayor pureza.

23 En porcentajes superiores a 30 no se considera apta para la construcción.

CALES HIDRÁULICAS (HL/NHL)

Endurecen al mezclarse con agua e incluso por inmersión siendo la reacción con el dióxido de carbono del aire parte de ese endurecimiento. Este endurecimiento hidráulico se debe a que presentan en composición silicatos de calcio y aluminatos de calcio, cosa que no ocurre en las cales aéreas. En definitiva su endurecimiento se debe a un proceso mixto hidráulico-aéreo.

CALES HIDRÁULICAS

Cales de hidraulicidad variable²⁴según los siguientes grupos:

- HL / NHL 2
- HL / NHL 3,5
- HL / NHL 5

Este esquema señala la tipología CL 90 como la más pura de las cales aéreas, cuyas prestaciones la han hecho viable para los trabajos artísticos. Este tipo de cal se presenta comercialmente en varias formas²⁵:

CAL CÁLCICA (AÉREA) CL 90:

- **CAL VIVA (Q)**

Fundamentalmente compuesta por óxidos de calcio que en contacto con el agua reaccionan de manera exotérmica.

- **CAL HIDRATADA (S, S PL, S ML)**

Fundamentalmente compuesta por hidróxidos de calcio producidos por el apagado controlado de cal viva. Según se produce el apagado se obtiene productos física y morfológicamente muy diferentes:

- S** cal hidratada en polvo
- S PL** cal hidratada en pasta
- S ML** suspensión o lechada de cal.

El tipo de cal que se estudia en esta investigación es CL 90 S PL, conocida comúnmente como cal hidratada en pasta, cal en pasta o cal *amarada* (del catalán *calç amarada*).

Tanto la tipología como calidad del producto final viene marcado por el tipo de calcinación y apagado según se describe a continuación.

²⁴ El índice de hidraulicidad constituye la relación en peso de los silicatos, aluminatos y óxidos de hierro respecto al óxido de cal y de magnesio. Contra mayor es el número mayor es la hidraulicidad del material. Recursos en línea. Consultado 4/6/2015. [Hidraulicidad](#)

²⁵ Siglas en inglés: Q *quicklime*/SL *slaked lime*/S PL *slacked putty lime* y S ML *slaked milk lime*.

3.2. El ciclo de la cal

Se conoce como ciclo de la cal al conjunto de procesos físico-químicos que hacen posible que una piedra caliza natural se transforme en un mortero/enlucido fabricado artificialmente.

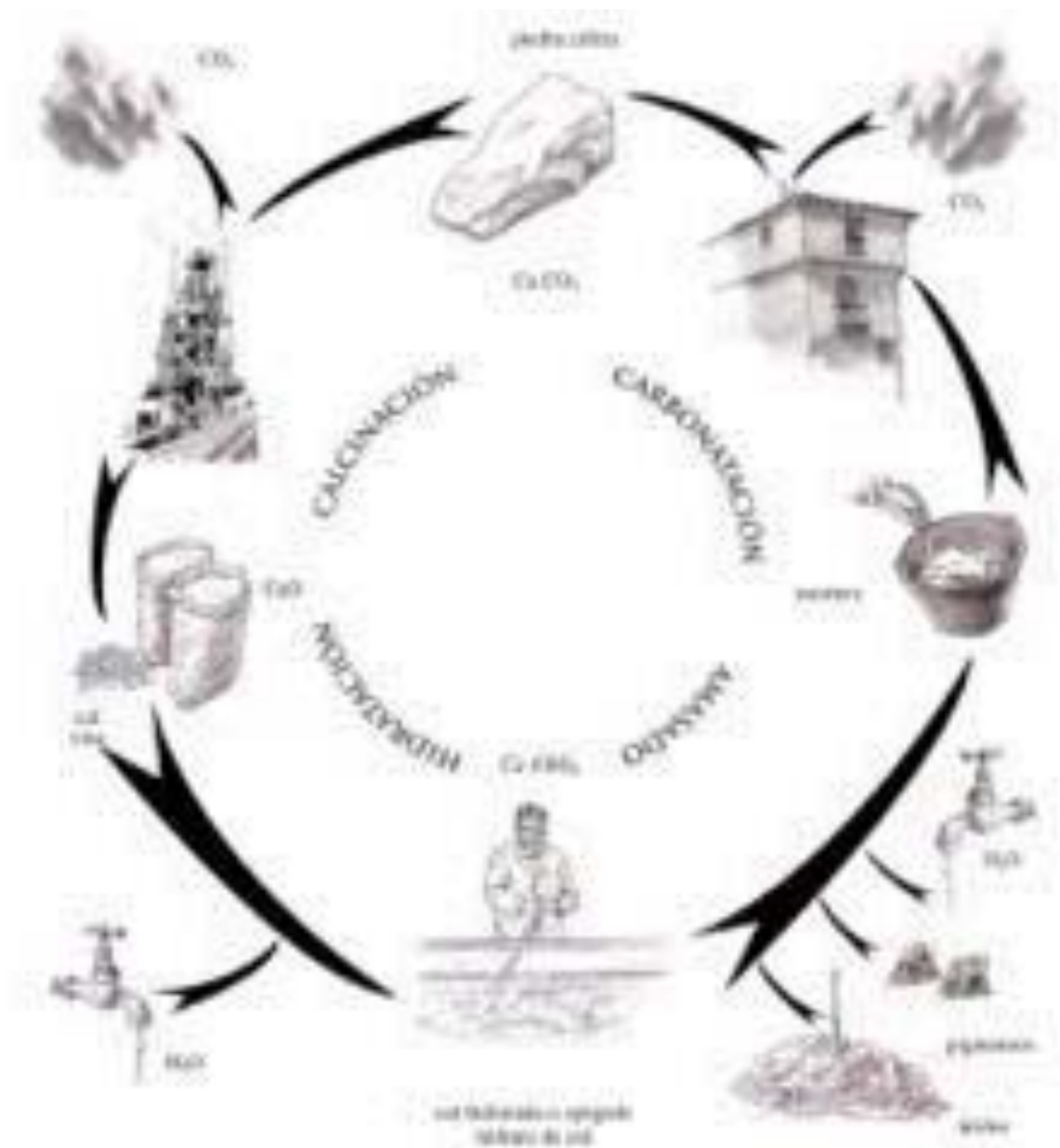
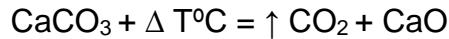


Figura 9. Diagrama sobre el ciclo de la cal (extraído del libro *Guía práctica de la cal y el estuco*²⁶).

En cuanto a reacciones químicas se refiere, el ciclo es esencialmente igual para todas las cales aéreas (del tipo CL):

²⁶ VV.AA., 1998: Pág. 8.

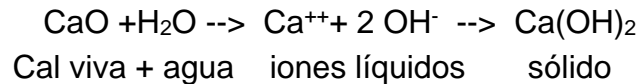
1º Proceso: Cocción –entre 900-1.000°C-. De piedra a cal viva.



Calcita + calor = anhídrido carbónico + óxido de calcio

Proceso de descomposición del carbonato cálcico de carácter endotérmico.

2º Proceso: Apagado. De cal viva a cal en pasta.



3º Proceso. Recarbonatación (p. en obra). De la cal en pasta al enlucido.



Hidróxido de calcio + dióxido de carbono = carbonato de calcio + agua

Proceso de carbonatación de carácter exotérmico.

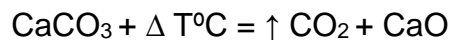
Químicamente todas las cales aéreas CL responden a estas reacciones químicas. No obstante, la reactividad de la cal viva²⁷ depende muchas variables, entre ellas la pureza y cristalinidad de la materia prima, el tamaño de la partícula durante la cocción, la colocación dentro del horno, del propio sistema de cocción (Tª y tiempo). También depende de la porosidad del materia ya cocida y del propio sistema de apagado. Estos aspectos van a condicionar tanto su presentación comercial como su morfología cristalina, repercutiendo en sus prestaciones técnicas. En el caso de la cal que nos ocupa, la CL 90 S PL (para abreviar la nombraremos a partir de ahora como cal en pasta), el ciclo vendría simplificado por el diagrama de la figura 9.

A continuación se describen las diferentes fases en la producción de la cal, destacando los procesos característicos de la cal en pasta.

3.2.1. Fases del ciclo de la cal: procesos y reacciones químicas.

3.2.1.1. De la piedra caliza a la cal viva: la importancia del sistema de calcinación.

Reacción química durante la cocción –entre 900-1.000°C-.



Calcita + calor = anhídrido carbónico + óxido de calcio

La materia prima es fundamental. La calidad inicial de la piedra caliza en términos de pureza y textura cristalina condicionarán la calidad del producto final. A parte de la importancia de la pureza, la cal en pasta obtenida a partir de una piedra caliza

²⁷ “Reactividad es la capacidad de la cal viva de responder con un cambio químico al mezclarse con agua”. (Rosell, 2013, pág 56).

donde el carbonato cálcico ha sido previamente cristalizado por vía natural, como es el caso del mármol, favorecerá la conformación de enlucidos con una textura cristalina mejor estructurada y más compacta.

La cal en pasta se obtiene de la calcinación entre 900/1.000°C de piedras calizas compuestas esencialmente por carbonato cálcico o rocas metamórficas -como el mármol- con esta misma composición mineral, en los que el mismo proceso de cristalización natural elimina las posibles impurezas. Según la Norma EN-459-2, el producto final nunca debe superar los límites concretos de impurezas plasmados en la siguiente tabla (tabla 1). Para poder comparar entre cales aéreas e hidráulicas, cabe decir que la cal hidráulica natural (NHL) natural se obtiene de piedras calizas arcillosas y margas con un volumen de impurezas entre 2-35%, y se calcina entre 1.000-1.300°C.

TIPO DE CAL CÁLCICA	Valores expresados como fracciones de masa, en %				
	CaO+MgO	MgO ^a	CO ₂ ^b	SO ₃	Cal útil ^c
CL 90	≥90	≤5	≤4	≤2	≥80
CL 80	≤80	≤5	≤7	≤2	≤65
CL 70	≤70	≤5	≤12	≤2	≤55

Los valores para CaO+MgO, CO₂ y SO₃ se aplican a todos los tipos de cal cálcica. Para cal viva, estos valores corresponden al producto acabado; para todos los otros tipos de cal (cal hidratada, cal en pasta y lechada de cal) los valores se refieren al producto exento de agua libre y de agua combinada. Los valores para la cal útil (óxido de calcio para la cal viva, hidróxido de calcio para la cal hidratada) se refieren al producto ensayado de acuerdo con la Norma EN 459-2.

^a Está permitido un contenido de MgO hasta el 7% a condición que se cumpla el ensayo de estabilidad según la Norma EN 459-2.

^b Está permitido un contenido superior de CO₂, si se satisfacen el resto de requisitos químicos de la figura x y la frecuencia de ensayo satisface lo establecido para los ensayos de autocontrol del fabricante.

^c Pueden requerirse unos valores más altos de cal útil.

Tabla 1. Valores de pureza de los diferentes tipos de cal cálcica.

Las variables que afectan a la futura reactividad de cal viva son:

- Tamaño de partícula que es calcinada.
- Temperatura y zona de horno.
- Tiempo de cocción.

El proceso de cocción del carbonato cálcico se presenta resumido en la siguiente figura:

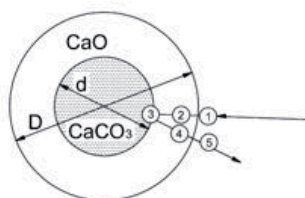


Figura 10. Representación de las 5 etapas del proceso de cocción del carbonato cálcico (figura extraída de Ratazzi, 2007²⁸).

²⁸ Ratazzi, 2007: pág. 37.

Citando a Rosell²⁹, este esquema sobre la cinética de la cocción se describe "el frente de descarbonatación desde la superficie de la partícula hacia el interior:

1. *Primeramente la energía calorífica, el calor del ambiente del horno, se transmite por convección a la superficie del árido.*
2. *Transmisión del calor a lo largo del estrato descarbonatado (poroso).*
3. *Zona de reacción química de descarbonatación.*
4. *Difusión del CO₂ a través de la red porosa del estrato descarbonatado.*
5. *Incorporación al ambiente del horno del CO₂ generado, en función de la presión parcial de CO₂ en la atmósfera del horno."*

Según sea el tamaño de la partícula y la intensidad de la cocción, se pueden dar diferentes niveles de cocción. Una partícula grande puede quedar cruda en su interior, situación que no interesa puesto que el material no cocido no será reactivo en el momento del apagado. Las partículas intermedias en cambio se cocerán correctamente en todo su volumen, lo que se conoce como cocción dulce -*soft-burned*-. Finalmente las partículas más pequeñas sufrirán una sobrecocción -*hard-burned*- con la consecuente vitrificación en superficie.

Toda esta multiplicidad de situaciones producen un producto heterogéneo. Por lo tanto, la situación ideal para la cocción sería partir de un grupo de partículas homogéneo de tamaño intermedio y someterlas a una calcinación dulce -*soft-burned*-, evitando los inquemados -o crudos- y lo vitrificados -o sobrecocidos-. Para ello se baja la temperatura en el horno y se alarga el tiempo de cocción facilitando la eliminación de CO₂ del ambiente del horno, para evitar la recarbonatación a altas temperaturas (Rosell, 2013).

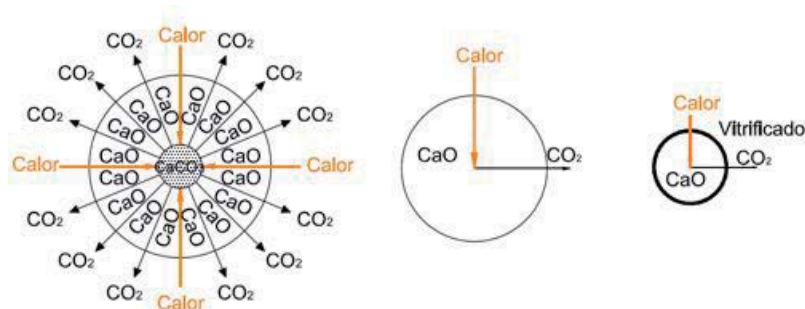
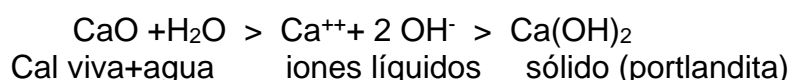


Figura 10. Efecto diferencial del calor en función del tamaño de la partícula calcinada (extraído de Hassabi, 1999³⁰).

3.2.1.2. De la cal viva(Q) a la cal hidratada(CL90): la importancia del sistema de apagado.

Reacción química durante el apagado.



²⁹ Rosell, 2013: pág. 56.

³⁰ Hassabi, 2009: pág.7 Recursos en línea. Consultado el 24/8/15. [An Overview Of Lime Slaking And Factors That Affect The ...](#)

Una vez producida la cal viva (Q) se procede a su apagado para la obtención de hidróxido de calcio (CL 90). La reacción que se produce durante el apagado se da por terminada cuando la temperatura alcanza el punto máximo. El tiempo que se tarda en llegar a ese punto máximo depende de la reactividad de la cal viva. A mayor reactividad de la cal viva la velocidad de la reacción será mayor y la temperatura máxima alcanzada será más alta. Hay estudios que han relacionado la alta reactividad de la cal viva con la obtención de una cal hidratada con mayor superficie específica (es decir, con la obtención de una cal en pasta con más superficie para la reacción con el CO₂ una vez puesta en obra), con lo que la calidad del producto final sería mejor³¹ (Hassabi, 2009; Giles, Ritchie, Xu, 1993). Del sistema de apagado dependerán sus diferentes prestaciones. El apagado se puede realizar mediante diferentes métodos.

Apagado por aspersión: CL 90 S.

Se dispone la cal viva machacada en finas capas que son regadas por un sistema de aspersores que abocan un volumen concreto de agua. La reacción que se produce provoca el apagado de la cal viva y su reducción a polvo. Se deja reposar protegida de la humedad y del aire, para evitar su recarbonatación. Mediante este sistema se obtiene al cal hidratada en polvo o cal seca CL 90 S.

Una versión optimizada de este sistema sería el apagado en hidratador mecánico, donde la dosificación de la mezcla de cal viva y agua es muy precisa.

Apagado en autoclave: CL 90 S

Se trata del mismo proceso que la aspersión pero la reacción es inducida mediante vapor dentro de una autoclave, lo que produce una optimización en el tiempo y por tanto una reducción en el gasto energético. Además, la cal apagada en autoclave parece presentar mejores prestaciones plásticas y por tanto facilita su aplicación a llana, aumentando el rendimiento de la cal en polvo obtenida por aspersión a presión atmosférica.

Este sistema se recomienda para cales aéreas dolomíticas, ya que cuesta más calcinarlas -la fracción dolomítica reacciona más lentamente que la fracción cálcica-.

Apagado por inmersión: CL 90 S ML.

Es el sistema rudimentario tradicional de apagado por inmersiones reiteradas (figura 11). Se introducen fragmentos de cal viva en un cesto de mimbre o similar. Posteriormente éste es introducido dentro de un cubo de agua y extraído rápidamente. La operación se realiza tantas veces como sea necesario hasta que la cal deja de “silbar” (en argot del oficio). El “silbido” se produce cuando el gas generado por la reacción exotérmica -vapor de agua- sale a presión a través de los orificios de los terroncillos de cal viva en transformación. Cuando deja de producirse el “silbido” se supone que la cal está suficientemente apagada para su uso.

³¹ La S_{esp} de la portlandita es la superficie donde se sucede la reacción de carbonatación en la que se desarrollan los cristales de carbonato cálcico, con lo que a mayor S_{esp} del cristal inicial mayor será la zona de reacción de carbonatación. No se debe confundir tamaño de partícula con superficie específica.



Figura 11. Apagado por inmersión breve (Rosell, Haurie, Bosh *et alii*, 2010).

Para su manipulación se deja reposar, con la consecuente bajada de la temperatura inicial. Es obvio que es una tarea peligrosa aunque muy común en cualquier hogar de la cuenca mediterránea desde tiempo inmemorial. Cada particular fabricaba su propia cal para el tradicional blanqueo anual.

Sea cual sea el sistema de apagado, el material debe permanecer almacenado sin contacto con el aire por un periodo al menos de 4/5 semanas, para dar tiempo a que la hidratación sea lo más completa posible. Con este almacenamiento se evita la expansión ,ya en obra, de las partículas que no habían sido hidratadas durante le apagado, expansión que produce defectos no deseables -craquelados, descohesión,...-. No obstante, era común su aplicación pasados algunos días, puesto que se consideraba tradicionalmente que aumentaba su poder desinfectante.

Apagado aéreo.

El CaO , o óxido de calcio, se hidrata en contacto con la humedad del aire a temperatura ambiente. Contra más finas -mayor S_{esp} - sean las partículas de cal viva más propensión tendrán a sufrir este apagado. Se generan partículas enormes de hidróxido e incluso se transforma el óxido en carbonato al absorber el CO_2 del aire. Para evitar este apagado accidental la cal viva debe almacenarse protegida del aire y la humedad.

Apagado por fusión: CL 90 S PL.

Se trata de un sistema tradicional de apagado. La cal que se obtiene mediante este proceso es cal en pasta, que es la cal con la que se ha realizado esta investigación.

La cal viva se desmenuza y se introduce en una balsa donde se vierte un volumen de agua determinado según una medida estequiométrica³² para no *ahogar o matar* la cal.

³² La estequiometría es la proporción entre los componentes de una reacción química para que ésta se desarrolle completamente.

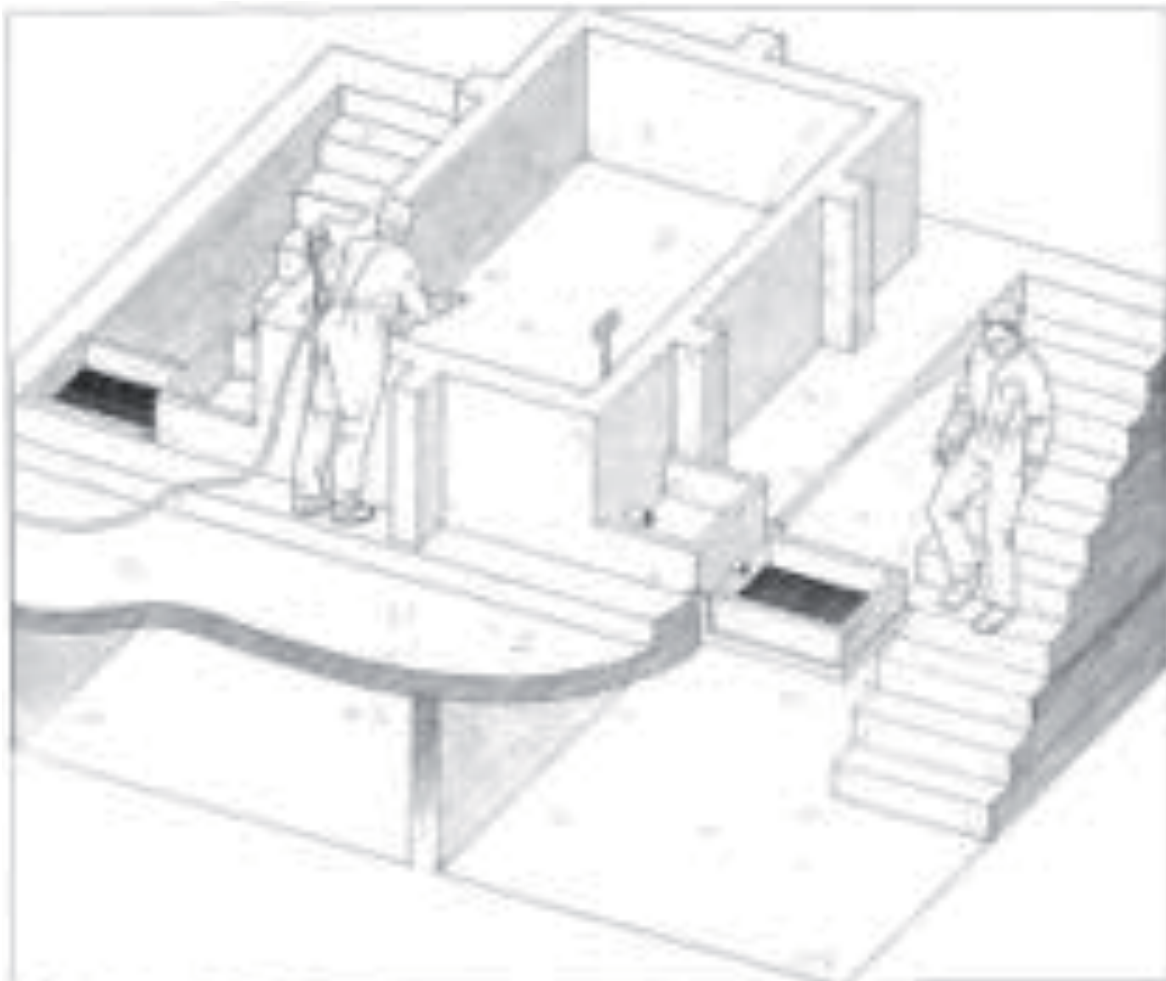


Figura 12. Esquema de una balsa de apagado (extraído de la *Guía práctica de la cal y el estuco*³³).

La medida de agua necesaria se calcula tomando un fragmento de cal viva cuyo volumen ha sido medido. Éste es sumergido en una cantidad concreta de agua. Una vez que el fragmento de cal está completamente apagado, se extrae el agua sobrante y se observa la cantidad de agua que ha sido necesaria para llevar a término la reacción. Se extrapolan ambos valores (volumen de agua y de cal) al volumen de cal que se desea obtener al final del proceso. Si se añadiese agua en exceso, la temperatura de la reacción química bajaría y retardaría la hidratación del óxido de calcio o CaO -reacción que se conoce como *fenómeno de inundación*-, mientras que si se añade menos agua de lo conveniente -o ésta no se reparte a causa de un batido inadecuado- la temperatura de la reacción aumentaría y la cal apagada quedaría parcialmente viva -reacción que se conoce como *fenómeno de cocción de la cal*-.

Durante la reacción de apagado, los iones Ca^{++} y OH^- -procedentes de la disolución de las partículas sólidas de cal viva CaO que se encuentran en la fase líquida- dan lugar a una solución saturada en mayor o menor grado a partir de la cual se obtiene la cristalización hidróxido de calcio (portlandita). El agua de la balsa se va saturando de iones en la medida en que las partículas de la cal viva se van disolviendo lentamente, hasta alcanzar la sobresaturación.

³³ VV.AA., 1998: Pág. 12.

La velocidad de germinación de estos cristales de hidróxido de calcio/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita) depende de la reactividad del CaO o cal viva, como se ha explicado anteriormente. Esta reactividad parece depender a su vez de la superficie específica de la partícula $-S_{\text{esp}}$, que es mayor si ha sido sometida a una calcinación dulce o *soft-burned*. Así pues, del apagado de una cal viva obtenida por calcinación dulce -partículas con mayor S_{esp} - se obtiene un líquido con una sobresaturación iónica más alta lo que provoca una velocidad de germinación cristalina mayor pero un crecimiento lento del volumen de cada cristal. El resultado es que se forma un mayor número de cristales pero éstos presentan una distribución de tamaños de partícula menor y de modas más pequeñas. Es decir: los tamaños de partícula son más pequeños y homogéneos.

Si, en cambio, la CaO o cal viva ha sido calcinada en modo *hard-burned*, se generan partículas con menor S_{esp} , que además pueden estar vitrificadas en superficie. Este tipo de partícula se hidrata más lentamente y se produce una sobresaturación menor de iones en la fase líquida, lo que deriva en una velocidad de germinación cristalina más baja pero un crecimiento más rápido del cristal. El resultado es que se forman menor número de cristales y éstos son más grandes y de tamaños variables, formándose incluso macrocristales (Rosell, 2012).

La máxima velocidad de la hidratación del óxido se da cuando la solución, todavía saturada, alcanza la máxima temperatura durante el apagado, que suele oscilar entre 80-95°C (según el tipo de cal).

La temperatura del apagado condiciona, a su vez, el tamaño de partícula final de la cal apagada, considerándose que se obtienen los tamaños menores en temperaturas cercanas a los 100°C (Coloma-Álvarez, 2008). Paradójicamente, la temperatura alta también genera puntos calientes en los que las pequeñas partículas se aglomeran, perdiéndose S_{esp} y, por tanto, perdiendo reactividad. Para evitar este efecto se agita moderadamente la mezcla durante el apagado. Mediante esta agitación se aumenta la velocidad de hidratación en cuanto a que se mejora la difusión de los iones en el medio.

Es importante hacer notar que las características químicas del agua afectan a la velocidad de hidratación. La presencia de determinados iones en el agua incrementan la velocidad de hidratación (iones de cloro y magnesio), mientras otros tienen el efecto contrario (iones carbonato y sulfato. Hassabi, 2009). De la misma forma, la temperatura del agua es importante. El agua no debe estar fría puesto que se podría dar el ahogamiento -fenómeno de inundación- de las partículas, generando partículas bastas y menos reactivas.

El apagado por fusión suele conllevar el envejecimiento de la cal en agua durante un periodo de tiempo al menos de 3 meses. Tradicionalmente se ha tenido por cierto que la cal que había sido envejecida durante más tiempo tenía mejores prestaciones -entendidas como trabajabilidad/viscosidad-. El argumento es -o era- que mantener la cal sumergida en el agua favorecía la exfoliación de los cristales prismáticos de portlandita en cristales tabulares (figuras 13,14). Estos cristales planares, con mayor S_{esp} que los prismáticos y por tanto mayor reactividad, se transformarían más rápidamente en carbonato cálcico. Así, la cal en pasta

conformaría un material más homogéneo cuanto más tiempo pasara en agua -en cuanto a tamaño de partícula y reactividad se refiere-. Estas características específicas mejoran las prestaciones mecánicas del producto en cuanto a plasticidad, trabajabilidad, retención de agua y un proceso de carbonatación más rápido, en comparación con la cal aérea en polvo.

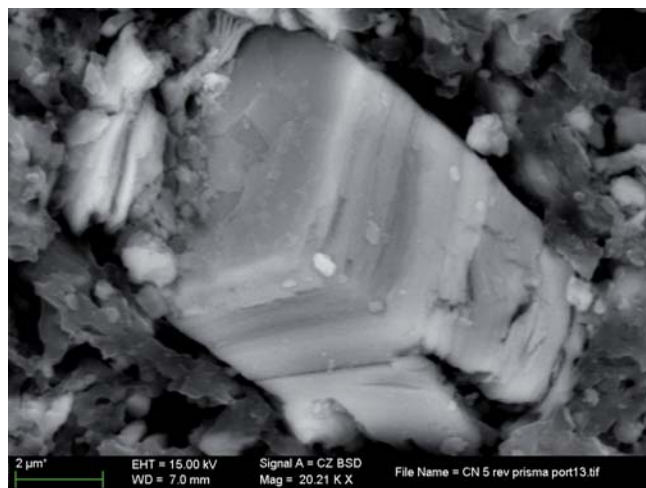


Figura 13. Cristal prismático de portlandita en proceso de exfoliación en cristales tabulares.

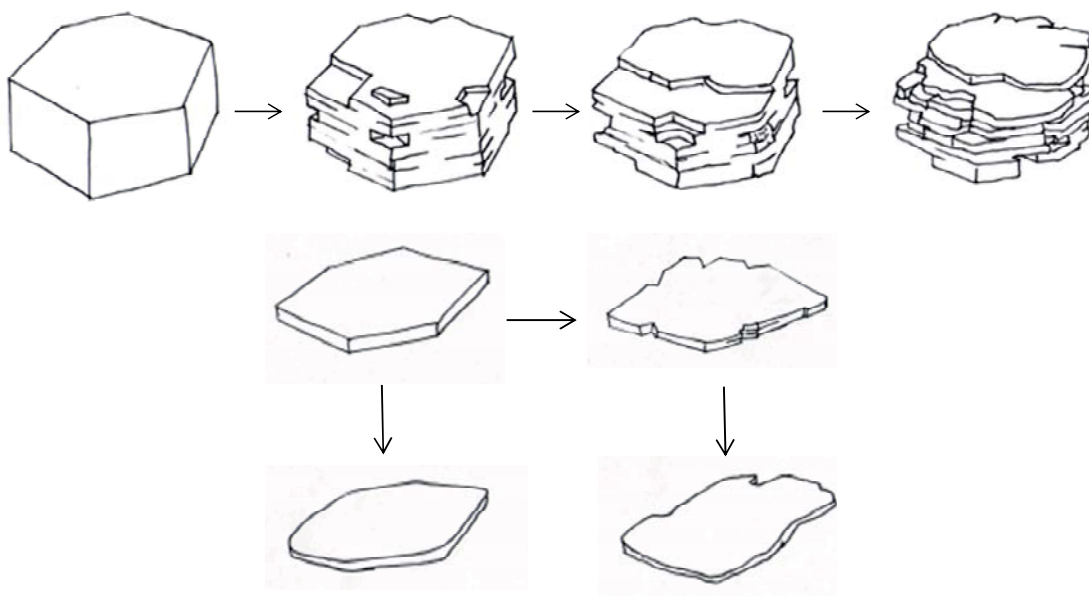


Figura 14. Evolución esquemática de un cristal tabular de portlandita. (Figura extraída de Rosell, 2013³⁴).

Investigaciones recientes apuntan que, si bien el hecho de permanecer en agua durante un tiempo mejora las prestaciones de la cal en pasta -aumento de la viscosidad-, esta mejora parece alcanzar su cenit sobre los 24-36 meses de envejecido (Ruiz-Agudo , Rodriguez-Navarro, 2009; Hansen *et alii*, 2000). No se han encontrado señales de una optimización remarcable o significativa del material pasado ese tiempo.

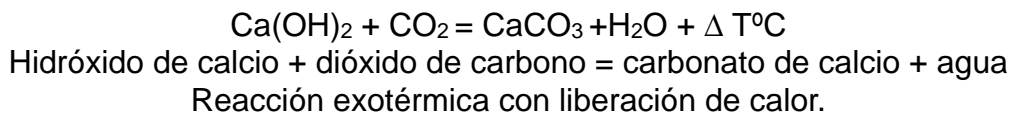
³⁴ Rosell, 2013, pág. 204.

En la tesis doctoral del Dr. J.R. Rosell se ha llegado a a la conclusión de que *“las pastas de cal (en base a cal aérea en polvo)³⁵, en general, proporcionan viscosidades considerablemente inferiores que las de las cales en pasta añejas. También nos permite concluir, de forma coincidente con la bibliografía más actual, que la evolución del proceso de envejecimiento de una cal en pasta no conduce siempre e indefinidamente a resultados mejores, entendidos como un aumento de la viscosidad; y que las cales en pasta pueden llegar a ser notablemente distintas entre sí, en términos de tamaños de partícula y viscosidad³⁶”*. Se debe por tanto optimizar el tiempo de apagado y sus condiciones de volumen de agua y temperatura.

Los trabajos artísticos/decorativos de cal -como el estuque, el esgrafiado, el planchado a fuego o la técnica al fresco- sólo se pueden llevar a cabo con este tipo de cal en concreto (la cal en pasta). Esto se debe a la trabajabilidad, plasticidad y mayor retención de agua -muy importante para la técnica al fresco- que se derivan de este sistema de apagado.

3.2.1.3. De la cal en pasta al enlucido: puesta en obra.

Reacción química durante la puesta en obra.



La cal hidratada -en todas sus versiones-, se aplica siguiendo las proporciones y técnicas apropiadas para cada función y/o acabado.

Puesta en obra, la cal hidratada entra en contacto con el CO₂ del aire iniciando el proceso de carbonatación, mejor dicho de recarbonatación, cerrando el ciclo iniciado en la cocción.

No obstante en el film acuoso que se genera en la pintura al fresco sobre el enlucido/*reenlucido*, el proceso es mas complejo puesto que se combinan varios mecanismos, que se suman o combinan entre sí. Es decir: además de la carbonatación de los hidróxidos de calcio hay también otros fenómenos químicos, como la precipitación directa de carbonatos a partir de la suspensión coloidal que se forma en ese film, proceso que será descrito en detalle en el apartado de discusión y resultados.

La carbonatación de cal en pasta no parece seguir una proceso continuo desde la superficie hacia el interior de un mortero de cal. Según el conocido patrón de carbonatación de Liesegang³⁷(figura 15), la carbonatación es una reacción discontinua, debida a la difusión de los reactivos a través de una fase coloidal y/o geliforme que constituye el liquido que rellena los poros y los espacios interpartícula del mortero. Debido a este proceso, se van precipitando cristales de calcita en intervalos temporales periódicos a modo de anillos. Este fenómeno

³⁵ Nota de la autora.

³⁶ Rosell, 2013, pág. 244.

³⁷ Recursos en línea. Consultado el 15/3/15. <http://www.insilico.hu/liesegang/index.html>

ocurre tanto en la naturaleza como en los morteros. Estos anillos son visibles mediante tinción de fenolftaleína, detectados por Cazalla en los morteros de cal en pasta(Cazalla, 2002).



Figura 15. Anillos de Liesegang en la superficie de una probeta de mortero (imagen extraída de Lawrence, 2006³⁸) y su desarrollo en una piedra arenisca³⁹.

Recientes investigaciones (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012) han profundizado sobre los mecanismos relativos a la carbonatación de la cal. Parece que se trata de un proceso donde las reacciones de precipitación y carbonatación se relacionan en términos más complejos. La evolución cristalina del material pasa por procesos que no se ajustan a las explicaciones habituales, ni las variables se relacionan entre sí de la misma manera. Por ejemplo la relación entre S_{bet} y la reactividad de la cal no es tan evidente, si se toma como parámetro de la reacción la tasa de captación de CO_2 .

En la 1ª fase la reacción se limita a la superficie en al que hay una alta captación de CO_2 . Esto promueve la rápida precipitación de calcita que se ve pasivada o frenada por la formación de $CaCO_3$ amorfo en las caras de la portlandita. En ese momento, el agua contenida en los poros produciría un bloqueo del acceso del CO_2 hasta que se produce un secado parcial y se disuelve el $CaCO_3$ amorfo, transformándose en calcita. Según esta tesis, la reacción es muy rápida, en minutos.

En la 2ª fase la carbonatación está más controlada -no sujeta a las variables de la precipitación- y la tasa de captación de CO_2 crece. Posteriormente, esta tasa de captación del gas decrece debido a que la difusión del gas se lleva a cabo a través de una estrato ya carbonatado.

En la 3ª fase está sometida a la difusión del CO_2 a través del susodicho estrato, con lo que la velocidad de carbonatación es muchísimo más lenta.

³⁸ Lawrence, 2006: pág. 44. Recursos en línea. Consultado el 15/10/15. [Lawrence, R. Download \(6MB\)](#)

³⁹ Recursos en línea. Consultado el 15/10/15. [Los Anillos de Liesegang. | Bezas - Sierra de Albarracín](#)

El tiempo comprendido hasta el inicio de la 3ª fase -carbonatación a medio y largo plazo- no va más allá de las primeras horas según los autores de la mencionada investigación.

Los autores de este estudio concluyen que la reactividad de la cal en pasta (no el óxido de calcio) no dependería tanto de la superficie específica de la partícula como de la morfología de la misma. Como ya se ha comentado, no han encontrado una correlación simple entre la superficie específica y la velocidad de la reacción de carbonatación. La velocidad de la carbonatación parece estar en relación con la morfología de la partícula de portlandita, siendo más rápida en las partículas de cal en pasta que en las partículas de cal aérea en polvo debido a la mayor reactividad de las caras 100,101 y 001(figura 16) al estar embebidas en agua.

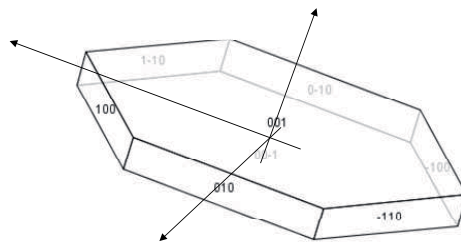


Figura 16. Representación de un cristal laminar de portlandita con sus correspondientes direcciones principales. La cara 001 es la menos reactiva durante la reacción de carbonatación (extraído de Rosell, 2012⁴⁰).

Los autores ponen especial énfasis en las particulares características morfológicas de los cristales de portlandita presentes en la cal en pasta.

No obstante, hay que señalar que el estudio de Cizer, Van Balen, Elsen *et alii* (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012) se ha realizado a partir del estudio (en condiciones muy controladas) de una fina capa de cal en pasta, no de un mortero o enlucido. Obviamente, no es lo mismo realizar un estudio sobre carbonatación partiendo de probetas de mortero que realizarlo partiendo de la observación de una capa fina de cal en pasta. La situación física, morfológica, el acceso al aire, los efectos de la agitación y otras manipulaciones posibles no se desarrollan en las mismas condiciones en una fina capa de cal en pasta sobre un portamuestras. Sin embargo, para el objeto de estudio de esta investigación es especialmente interesante, puesto que la pintura al fresco se suele realizar sobre un *reenlucido*, que no es otra cosa que una fina capa de cal en pasta dispuesta sobre un enlucido fresco (acabado de tender).

Durante este apartado se ha realizado una aproximación a la cal en pasta desde la piedra de origen hasta su fabricación y puesta en obra. En el siguiente apartado se analizará la cal en pasta ya puesta en obra tras un largo intervalo temporal, a partir del estudio de pinturas al fresco antiguas y probetas experimentales de pintura al fresco realizadas *ex professo* para esta investigación.

⁴⁰ Rosell, 2012: pág. 61.

4. ANTECEDENTES: ESTUDIOS PREVIOS SOBRE PINTURAS AL FRESCO.

Para esta investigación se consideró relevante que las muestras estudiadas fuesen de épocas diferentes. Por este motivo, se decidió seleccionar en primer lugar una pintura al fresco de época romana.

Como se ha explicado a lo largo de esta investigación, la técnica al fresco fue difundida durante el periodo romano. A partir de esta difusión geográfica, los periodos históricos posteriores heredaron esta tradición, aunque en cada región del imperio evolucionó de forma diferente. En Catalunya, que es la zona de estudio que abarca esta investigación, contamos con ejemplos de diversas épocas. Se decidió seleccionar, en segundo lugar, una pintura al fresco de época románica.

Ambas pinturas habían sido caracterizadas por la autora de esta investigación. La pintura mural romana fue restaurada también por la autora de este estudio.

En tercer lugar, se creyó conveniente la realización de un conjunto de probetas experimentales, siguiendo los procedimientos propios de la arqueología experimental. El conjunto de probetas experimentales incluye probetas envejecidas -su análisis se realizó 2 años después de su ejecución- y probetas acabadas de ejecutar, sobre las cuales se realizó un pormenorizado análisis organoléptico. Todas las probetas se realizaron siguiendo el procedimiento técnico explicado en el capítulo introductorio.

A continuación se expone de manera resumida el estudio de estas tres pinturas al fresco. El margen temporal entre ellas es aproximadamente de 800 años.

- **Pintura al fresco de Némesis.** Anfiteatro de Tàrraco. S. III-IV d.C. Tarragona.
- **Pinturas al fresco de Sant Miquel de Cruïlles.** s. XII-XIII d.C. Cruïlles. Baix Empordà. Girona.
- **Pintura al fresco a partir de probetas experimentales:**
 - Probetas experimentales envejecidas. Ejecutadas y analizadas mediante SEM-EDS dos años después de su elaboración.
 - Probetas experimentales sometidas a observación organoléptica durante el periodo de fresco -0- 24 h-.

Pese a que el objetivo de esta tesis no es la descripción estilística ni iconográfica de las dos pinturas al fresco antiguas, se cree conveniente realizar un breve apunte histórico y una descripción general de las pinturas.

4.1. La pintura al fresco de Némesis. Un ejemplo de época romana.

La pintura mural de Némesis (figura 17) fue descubierta hace 45 años dentro de un recinto cuadrangular situado al N del eje menor de la fosa del Anfiteatro de Tárraco. Desde este recinto se podía acceder directamente al área donde se desarrollaban los juegos. Se ubicaba en la parte alta del muro y estaba protegida por un pequeño tejadillo a dos aguas que simulaba un templo. Por cuestiones de conservación se decidió su arrancamiento y posterior traslado al MNAT (sobre 1965-1970).

Este arrancamiento se realizó mediante la técnica conocida como *stacco a massello*⁴¹. Es decir: no se arrancó únicamente el estrato superficial de pintura, si no también el soporte, que en este caso fue 1 sillar al completo y parte de un relleno de mortero de cal y piedra -que cegaba una antigua cavidad o abertura que había sido amortizada-.

Hacia el año 2006, el MNAT⁴² encargó al CRCBMGC⁴³ el estudio, caracterización de materiales y restauración de esta pintura. El proyecto fue llevado a cabo por la autora⁴⁴ de esta investigación.

Durante el transcurso de la restauración se descubrió una pintura mural subyacente. Cubriendo al sillar y al relleno se había aplicado una capa grosera de mortero de cal para regularizar el soporte. Sobre esta capa de mortero se aplicó una lechada o *reenlucido* muy fino. Sobre éste se ejecutó una primera pintura mural. De esta pintura subyacente se sabe que aparecen elementos vegetales, ya que se puede reseguir un tallo en verde sobre un fondo claro. Esto se puede ver a través de los tres orificios que se aprecian en la parte central del fragmento de la pintura mural de mayor tamaño -sobre sillar-. Posteriormente esta pintura fue recubierta por otro enlucido de cal, esta vez de mejor factura que el anterior, sobre el que se realizó la pintura mural que conocemos como Némesis, allá por el siglo III/IV d.C.

A continuación se describe su iconografía.

En la pintura se pueden observar 3 personajes. El primero, a la izquierda, representaría a un gladiador que sería el personaje oferente. Éste lleva un oso atado en actitud de salto. Seguramente el animal tendría relación con la disciplina que ejercía dentro de los juegos del circo.

⁴¹ La técnica de arrancamiento se puede llevar a cabo de diferentes maneras. El *strappo* consiste en el arrancamiento de la capa final de pintura sobre el enlucido en el que dispone la pintura. Posteriormente esta capa se adhiere a otro soporte prediseñado *ex professo*. El *stacco* consiste en el arrancamiento de la última/s capa/s de enlucido que después se dispone/n sobre otro soporte que lo/s sustente. El *stacco a massello* es el arrancamiento del soporte mural propiamente, como es el caso. Mora, Mora y Philippot, 1996.

⁴² Museo Nacional Arqueológico de Tarragona.

⁴³ Centre de Restauració i Conservació de Bens Mobles de la Generalitat de Catalunya.

⁴⁴ La restauración se realizó en el recinto del CRCBMGC bajo la supervisión de Pere Rovira. Las restauradoras fueron la autora e Imma Brull. El estudio y caracterización de los materiales compositivos de la pintura fue desarrollado por la autora.

El personaje central es Némesis, diosa de la venganza. Representaba, entre otras muchas cosas, la victoria en los juegos de circo. Aparece vestida con el *peplum* corto y el calzado militar o *calcei*.

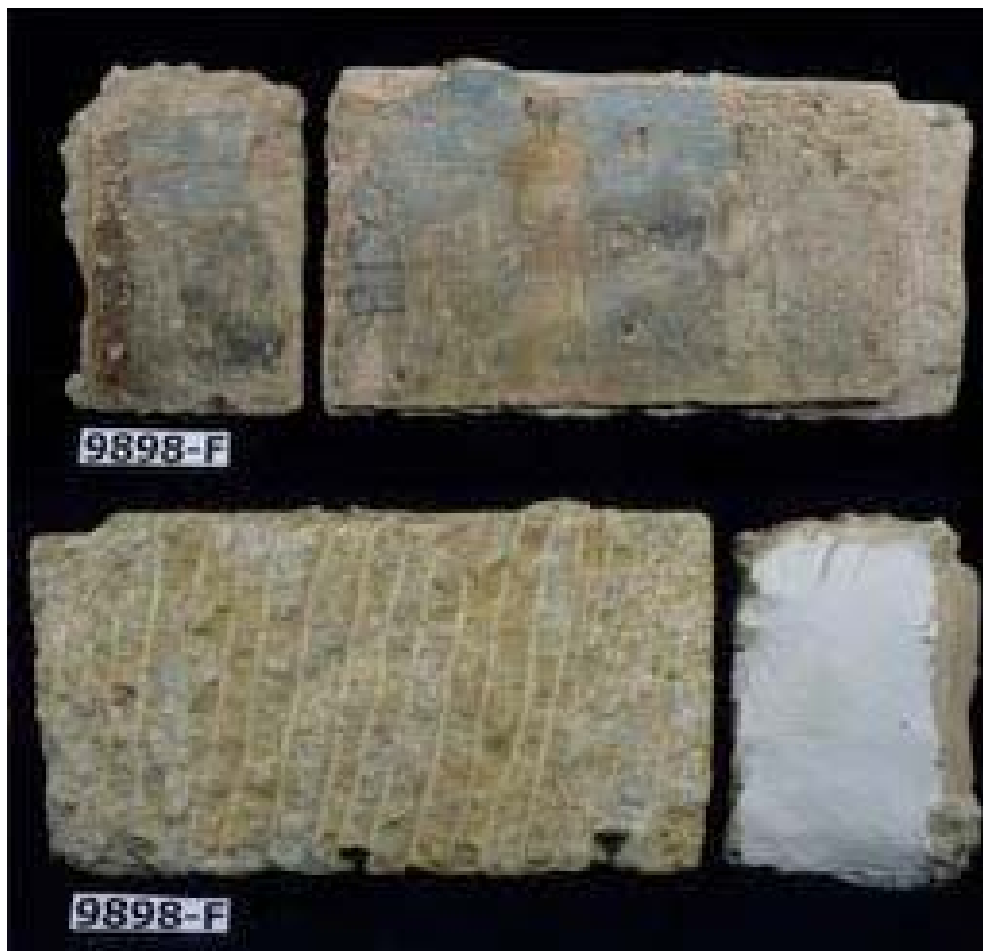


Figura 17. En la imagen superior se puede observar el estado inicial de la pintura antes de su arrancamiento. Imagen depositada en MNAT. La imagen inferior muestra el aspecto del anverso y del reverso de la pintura mural durante su restauración. F. Carles Aymerich -CRCBMGC-. 2006.

Iconográficamente se conoce como Némesis-Artemisa, y se caracteriza por una anatomía masculinizada. Este tipo de representación de Némesis se relaciona con aspectos militares y de lucha. Era una diosa a la que los gladiadores se encomendaban.

Por último, a la derecha de la imagen se presenta Tiké, la diosa de la fortuna. Ambas diosas están estrechamente relacionadas, tanto, que en algunos momentos Némesis asimila la simbología de Tiké. Personifica el destino y la fortuna. A diferencia de Némesis, Tiké decidía la suerte en función de criterios arbitrarios.

Debido a su ubicación dentro del anfiteatro -en el ámbito de los gladiadores- y a su forma original a modo de altar, se acepta la opinión de que se trata de un altar reverenciado por gladiadores y gentes del circo. Antes de salir a la arena imploraban a la diosa justa suerte y fortuna.⁴⁵La estratigrafía elemental de la pintura es la siguiente:



Figura 18. Croquis de la estratigrafía de la pintura mural Némesis.

Es un pintura ejecutada al fresco sobre un capa de *reenlucido*. Este *reenlucido* es muy sutil y está compuesto de cal de gran pureza.

La pintura se ejecutó intentando reservar fondo y figura, pero se hizo de manera imprecisa generando solapamientos de líneas cromáticas, como indica el croquis. Estas pinceladas son muy densas, hecho que favorece su descohesión y desprendimiento, acelerado en gran medida por el sistema de arrancamiento. Estos solapamientos enturbian el aspecto general de la obra. Podría decirse que la calidad técnica es buena -el fresco se hizo correctamente-, aunque la calidad pictórica del artista fue baja.

⁴⁵ Para ampliar información iconográfica sobre la Némesis de Tàrraco ver Anexos 1, donde se encuentra la parte correspondiente de la Tesina doctoral de Luciana Pocostales *Estudi i metodologia de recerca per pintura mural romana: La Nèmesi de l'amfiteatre de Tàrraco*. 2008.

El estado de conservación de la pintura era bueno. Al permanecer oculta evitó la deposición en superficie del espray marino, que es muy perjudicial para la conservación de este tipo de obras.

La pintura subyacente fue ejecutada sobre un fino *reenlucido* o lechada que se aplicó directamente sobre el soporte compuesto por el sillar y el relleno -previamente regularizados de forma grosera-.

Los pigmentos destacados presentes en la obra son: cinabrio - de Almadén-, azul egipcio o *fritta*, y tierra verde -de Chipre-. Tanto el cinabrio como la tierra verde son pigmentos importados. La *fritta* egipcia puede ser importada, aunque no se descarta la existencia de una producción local. La memoria de caracterización de los materiales compositivos y la estructura pictórica se ha incluido en los anexos (Anexo 2).

Durante el transcurso del estudio pictórico y la caracterización de materiales mediante SEM-EDS, se pudo observar la presencia de unas masas aparentemente cristalinas que se agrupaban simulando el aspecto de un film (figura 19). Estas masas se situaban preferentemente en la zona en la que se encontraban las partículas de pigmento, que eran en ese momento el objeto principal de estudio.

La figura 19 imagen A tomada a x1.400, muestra una especie de masa de aspecto botroidal que se dispone por zonas concretas de la superficie de la muestra.

La imagen B, ampliación de la imagen anterior, permite apreciar como esta masa engloba cristales de mayor tamaño. Esta especie de film no se presenta sobre toda la muestra, si no que -como ya se ha dicho- aparece asociado a la presencia de las partículas de pigmento.

La imagen C, x1.500, y su ampliación D, muestran un detalle de esta masa donde se puede apreciar su morfología ameboide y/o botroidal.

La imagen E, x6.500, muestra un conjunto de cristales de tamaño mayor englobados en esta masa. La conjunción de ambas texturas genera ese aspecto de film continuo.

Por ultimo, la imagen F, ampliación de una imagen tomada a x430, muestra el aspecto general de este tipo de superficies. Se presenta como un film cuarteado de aspecto escamoso dispuesto sobre el conjunto de cristales mayores.

Todas estas imágenes pertenecen a diferentes muestras de la pintura mural de Némesis. Sin embargo este film se encuentra en todas ellas. Su análisis composicional indicó que esta capa está compuesta por calcio (Ca) y carbono (C). Cabe suponer que es carbonato cálcico. Su morfología es particular, así como su disposición sobre el *reenlucido*. Las imágenes composicionales se pueden consultar en el Anexo 2, comentado anteriormente.

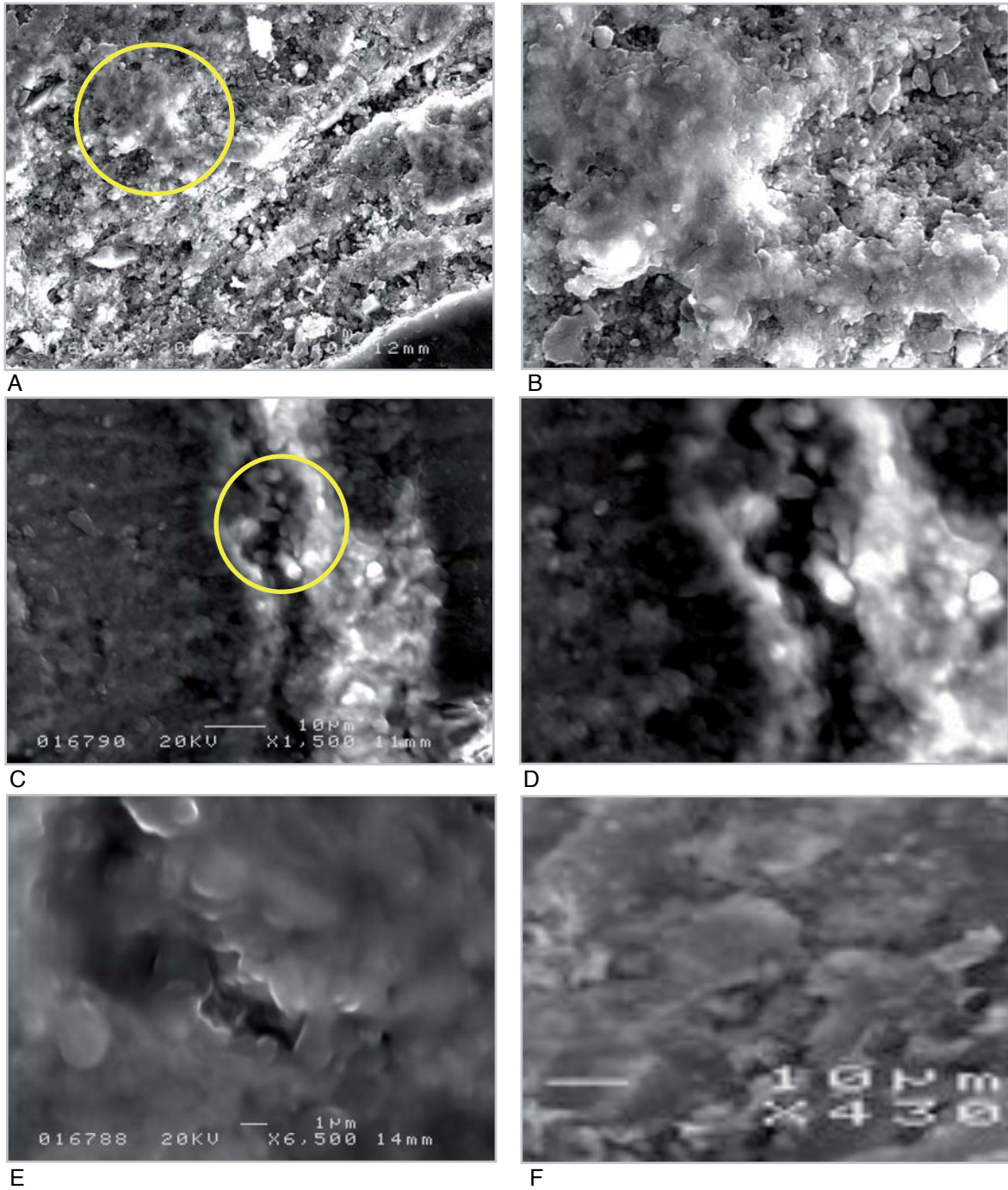


Figura 19. Imágenes tomadas a SEM-EDS. A x1.400. B ampliación de la anterior. C x 1.500. D ampliación de la anterior. E x 6.500. F ampliación de imagen tomada a x430. Todas las imágenes muestran la presencia de unas masas cristalinas que conforman una especie de film en superficie.

Las incógnitas sobre este tipo carbonato cálcico surgieron rápidamente.

- ¿Cómo se explica esa morfología tan particular?
- ¿Porqué se dispone sobre el *reenlucido*?
- ¿Porqué está englobando partículas de pigmento y otros cristales?
- ¿Se encuentra en otros *reenlucidos* o es un hecho puntual?

El hecho de que la pintura mural de Némesis hubiese sido arrancada -sin constancia concreta del tipo de capa de protección empleada⁴⁶- podía inducir a considerar esta capa como un material residual, pero su análisis composicional era contundente: era carbonato cálcico.

El paso lógico seguir era rastrear la presencia o no de este tipo de film de carbonato cálcico en otros ejemplos de pintura mural al fresco.

4.2. Las pinturas al fresco de Sant Miquel de Cruïlles. Un ejemplo de época románica.

Ubiquemos primero las pinturas en su contexto temporal. El monasterio benedictino de Sant Miquel de Cruïlles -Baix Empordà, Girona- fue construido a mediados del siglo XII. Después un largo periodo de habitación, fue abandonado tras la desamortización de Mendizábal, en 1836⁴⁷. Actualmente se han restaurado partes del edificio, entre ellas las pinturas murales.

Su iglesia cuenta con tres naves y tiene planta de cruz latina con un gran transepto que destaca tanto en planta como en altura. En el ábside y el transepto se encuentran los restos inconexos de pintura mural al fresco de época románica (figura 20).

Las pinturas murales fueron descubiertas casualmente por el restaurador Joan Sutrà durante las labores de desmontaje del retablo gótico que ocupaba el ábside principal.⁴⁸

De esta decoración pictórica únicamente se han conservado cuatro fragmentos inconexos entre sí. El más importante de ellos se ubica en el zócalo del ábside principal. Se trata de una pintura de excelente calidad, tanto artística como técnica. Su temática es un trampantojo que imita un cortinaje en el que se representan imponentes leones enfrentados sobre un fondo rojo, imitando sedas y tapices orientales y/o bizantinos. Todo ello está coronado por una greca.

Ubicados relativamente cerca se encuentran vestigios pictóricos en la parte superior del ábside y el intradós de la ventana N.

⁴⁶ La técnica del arrancamiento precisa de una protección previa de la pintura. Se trata de una capa aplicada a pincel que es retirada una vez la pintura ha sido transportada a su nuevo soporte. La composición de estas capas varía según el sistema de arrancamiento: colas naturales o resinas sintéticas.

⁴⁷ CATALUNYA ROMÁNICA, vol 12.

⁴⁸ Pagés, Verrié; 2010 (en premsa).

Finalmente, en el brazo N del transepto, se sitúa el cuarto fragmento de pintura mural. En éste se pueden apreciar cuatro personajes vestidos con túnica y manto. Uno de ellos besa en la mejilla a otro personaje. Esta representación se ha identificado con la escena del Predimiento de Jesús por los soldados. Su calidad pictórica es inferior a los fragmentos descritos anteriormente.

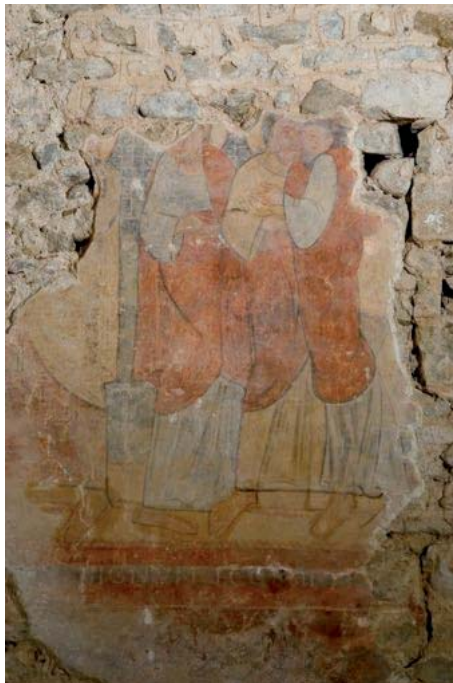


Figura 20. La imagen superior muestra una greca bajo la cual se sitúa el trampantojo que imita un cortinaje y una tela de leones de estilo oriental/bizantino. Las dos imágenes centrales son fragmentos situados del intradós de una ventana y de la vuelta. La imagen inferior muestra la escena del Prendimiento de Jesús, situada en el transepto N.

La estratigrafía elemental de los dos cuerpos de pintura sería la siguiente:

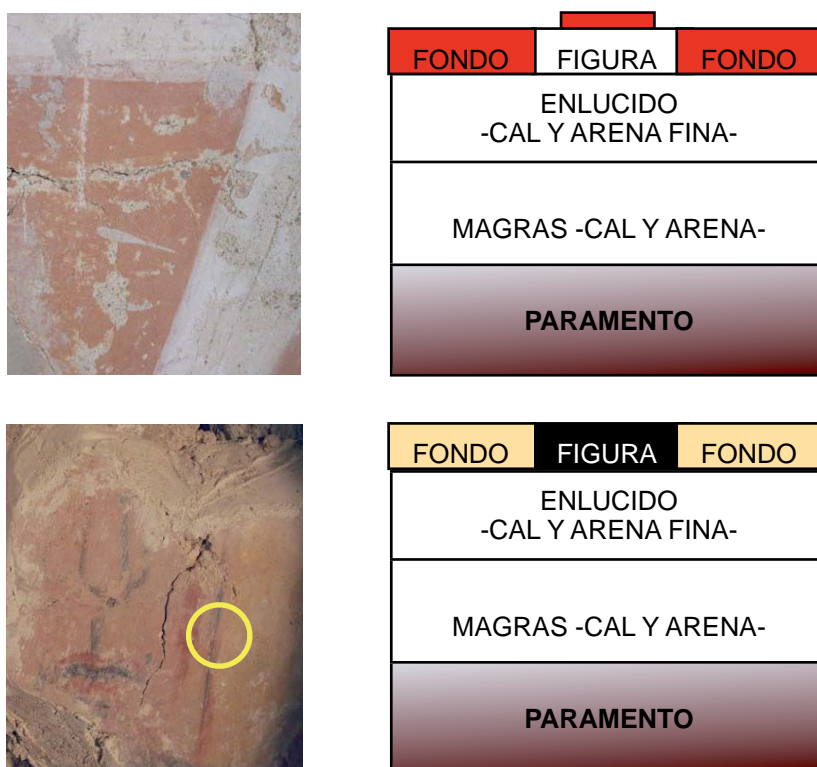


Figura 21. Dos ejemplos de la estratigrafía de la pintura. La imagen superior se refiere a la pintura de los leones y la inferior a la escena de los santos.

Se trata de pinturas murales ejecutadas al fresco, en general sobre enlucido. Se han hallado fragmentos de la pintura donde sí se ha aplicado *reenlucido*, coincidiendo con fondos o figuras en blanco.

La extrema similitud entre los leones apunta al uso de plantillas. Éstas se encajaban sobre el enlucido y posteriormente se pintaba el fondo hasta ajustarlo a la figura del animal. Una vez realizado el fondo, la figura era pintada/*reenlucida* en blanco (según la técnica de reserva, explicada en el capítulo introductorio). Por encima de esta capa blanca se pintaban los detalles interiores. Estos detalles se han conservado parcialmente debido a su agarre diferencial. Es decir, eran practicados sobre una capa de carbonato cálcico -que se puede entender como pintado a la cal pero también como *reenlucido*, su desgaste no permite aclarar su sistema de aplicación, aunque su óptimo agarre induce a que fue *reenlucido*-. Se desconoce si estos detalles se hacían al fresco o añadiendo agua de cal u otro aglutinante.

Esta descripción se puede generalizar para la mayor parte de los fragmentos pictóricos, aunque también encontramos ornamentaciones realizadas directamente sobre el fondo, sin reservas.

La factura de la pintura de los leones, el cortinaje y la greca es de muy buena calidad, tanto técnica como artística. Sin embargo, la pintura del Prendimiento de Jesús es de trazo más rápido e impreciso y no se realizaron tantos detalles. Ésto

puede deberse a que en la pintura intervinieron diferentes manos y/o también al hecho que las figuras antropomórficas no se realizaron con plantilla, mientras que los leones si. Hay opiniones que apuntan a la presencia de pintores extranjeros - italianos, al tratarse de un monasterio benedictino-. Estos artistas habrían importado el modelo de tapiz bizantino, mientras que la escena de los santos se habría llevado a cabo por pintores⁴⁹.

Los pigmentos caracterizados fueron los siguientes: ocre rojo, ocre amarillo, negro de carbón vegetal, blanco de España, tierras verdes y arcilla metamórfica azulada, ambas de la zona Pirenaica.

Observando detenidamente las imágenes de diversas muestras a SEM-EDS, se pudo encontrar la textura documentada en la pintura mural de Némesis.

La figura 22 imagen A, tomada a x100 y su ampliación B, muestra la presencia de la masa de aspecto geliforme. Coincidiendo con el caso anterior (la pintura de la Nemesis), se ubica en el área de muestra donde se encuentran las partículas de pigmento.

La imagen C, x1.100, y su ampliación D, son otro ejemplo del mismo tipo de morfología, ubicada también donde se detectan partículas de pigmento.

Las imágenes composicionales también determinaron que se trataba de carbonato cálcico. La ampliación sobre la caracterización de esta pintura mural se puede consultar en el Anexo 3.

⁴⁹ Pagés, Verrié; "Le monastère de Sant Miquel de Cruïlles" a *Les Cahiers de Saint-Michel de Cuxà* XLI 2010 (en prensa).

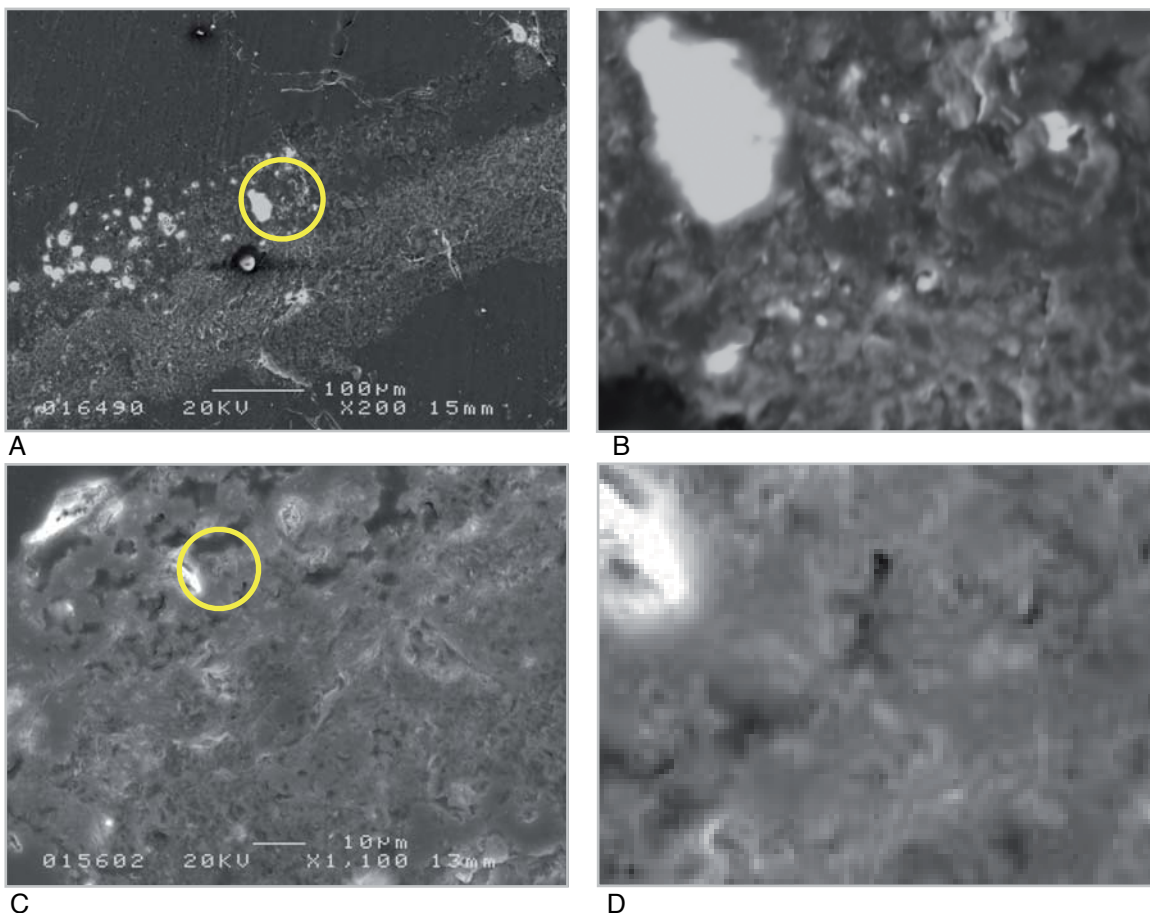


Figura 22. Imágenes tomadas a SEM-EDS. A x200. B, ampliación de la anterior. C x 1.100. D ampliación de la anterior. Todas las imágenes muestran la presencia de unas masas que conforman una especie de film en la parte superficial donde se ubican los pigmentos.

Como se ha podido constatar, este material de aspecto geliforme se ha encontrado en dos pinturas murales de épocas diferentes. Ambas están pintadas al fresco. Se rastreó en pinturas murales no realizadas con esta técnica pero ejecutadas sobre mortero de cal, y no se observó este tipo de textura.

Se decidió entonces generar una probeta experimental de pintura al fresco y extraer muestras para rastrear la presencia de esta particular textura de carbonato cálcico.

4.3. Pintura al fresco de probetas experimentales

4.3.1. Pintura al fresco de una probeta experimental envejecida -2 años-. Análisis mediante SEM-XEDS.

La probeta se realizó siguiendo el procedimiento técnico explicado en el apartado introductorio.

Su estratigrafía es la siguiente:

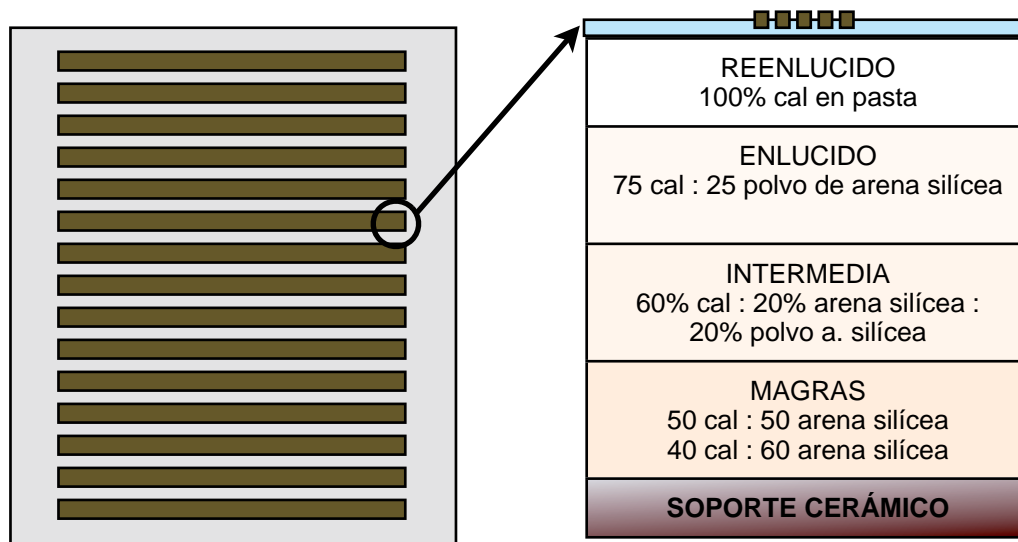


Figura 23. Estratigrafía correspondiente a la probeta experimental a partir de la cual se extraen muestras para verificar la presencia del carbonato cálcico de morfología geliforme.

Las imágenes obtenidas a SEM-EDS mostraron la presencia de esta morfología de carbonato cálcico -no se tomó imagen composicional puesto que se conocían los materiales compositivos-. De la misma manera que en los ejemplos de pintura antigua al fresco expuestos anteriormente, en las muestras extraídas de la probeta experimental se observaba la misma textura asociada a la presencia de las partículas de pigmento.

La figura 24 imagen A, tomada a x1.200, muestra como esta morfología se ubica en el la área de presencia de pigmento, situándose por encima de éste (flechas amarillas).

La imagen B, tomada a x1.600, es una estratigrafía en tangente. Permite ver la disposición de esta tipo morfología concentrada en la zona del pigmento y en el área de contacto entre el *reenlucido* de cal en pasta y el pigmento o, en ausencia de éste, en contacto con el exterior (flechas amarillas).

Para verificar la ubicación concreta de esta morfología, se tomó la imagen C, x 2.000 y D, x3.000. En estas imágenes se puede apreciar la textura porosa del enlucido en la parte inferior de la imagen, mientras que en la área límite con el exterior -donde se sitúa el pigmento- encontramos masas aisladas de la textura que se estaba rastreando.

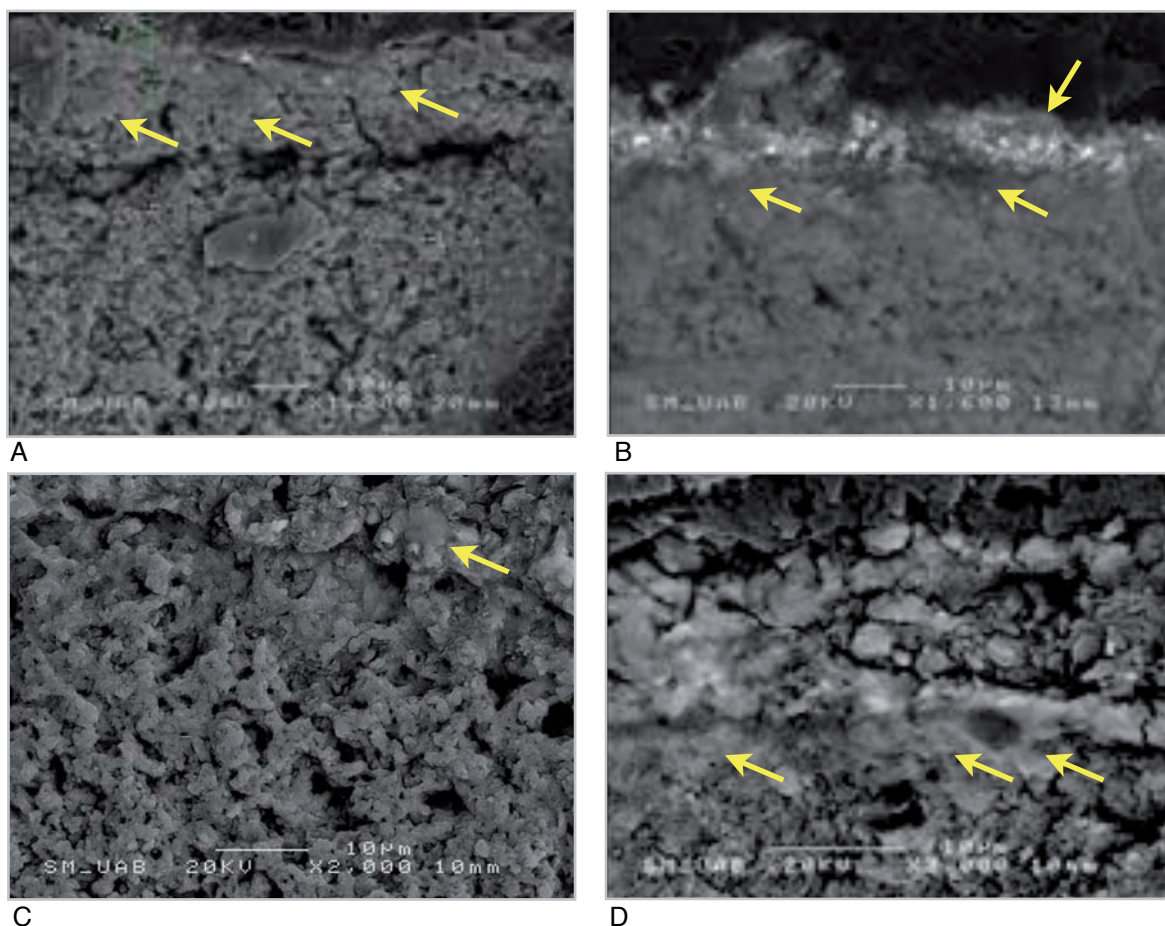


Figura 24. Imágenes tomadas a SEM-EDS. A x1.200. B x 1.600. C x2.000. D x3.000. Todas las imágenes pertenecen a muestras extraídas de la probeta experimental. Señaladas con flechas amarillas se puede apreciar la presencia de unas masas que conforman una especie de film en la parte superficial donde se ubican los pigmentos.

Llegados a este punto resultaba obvio que algún proceso específico de crecimiento -cristalino o amorfo- se desarrolla sobre la superficie del *reenlucido*. Y es sobre esta superficie donde se practica la pintura al fresco. El hecho de que esta morfología concreta de carbonato cálcico englobara a las partículas de pigmento la pone en relación directa con el periodo de fresco, puesto que es durante ese breve lapso de tiempo cuando el pigmento es aplicado.

Pero ¿cómo se traduce el “estado de fresco” en el lenguaje científico?

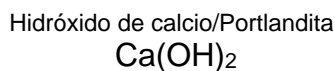
En términos físico-químicos el periodo de fresco se define según un grado concreto de carbonatación. Explicado de forma muy resumida, el proceso de carbonatación consiste en una transformación físico-química que sufre el material inicial que es hidróxido de calcio -en su forma mineral portlandita-. Según la explicación más aceptada, este material, al ser expuesto al aire, reacciona en presencia del ión carbonato -presente en el aire y el agua- y se transforma en carbonato cálcico -en su forma mineral calcita y otros polimorfos como el aragonito y la vaterita-.

El periodo de fresco parece iniciarse cuando la superficie está en una fase incipiente de la reacción de carbonatación. Cuando esta reacción avanza en el tiempo, el pintado ya no es posible.

La dilatación temporal del periodo de fresco parece depender de la capacidad que tenga el enlucido de permanecer fresco, es decir, conservar su estado húmedo. Dicho en terminología química, aparentemente cuanto más tarde en transformarse el hidróxido de calcio/portlandita en carbonato cálcico/calcita -en la superficie del enlucido/*reenlucido*- más tiempo se tendrá para pintar al fresco. Por este motivo, solamente la cal en pasta -embebida en agua- permite la ejecución de la pintura al fresco.

De manera generalizada estos conceptos químicos son traducidos al mundo técnico como la necesidad de que el soporte se mantenga húmedo. Esto puede llevar a confusión: no se trata de humedad en el sentido de “mojado”, la humedad deber estar contenida en los componentes de la cal del enlucido, o sea, que no se puede invertir la reacción simplemente humedeciendo la superficie. Se puede humedecer a pincel o mediante aspersion puntualmente, pero el abuso de este mojado produciría la deformación de la superficie del enlucido/*reenlucido*.

La humedad que es necesaria debe estar presente en los compuestos del enlucido: el hidróxido de calcio contiene una molécula de agua en su propia composición, pero la calcita no. Por mucha agua que se añada en superficie, el carbonato cálcico *a priori* no tendrá en composición ninguna molécula de agua.



¿Qué quiere decir ésto? Lo que definimos como periodo de fresco ha sido explicado científicamente como una fase concreta de transformación de un material cristalino a otro, transformación que se lleva a cabo mediante la reacción de carbonatación.

No obstante, la reacción de carbonatación no parece explicar la velocidad a la que el enlucido/*reenlucido* presenta las condiciones idóneas para ser pintado. Si analizamos la cinética y mecánica de la reacción de carbonatación, el enlucido/*reenlucido* tardaría más tiempo en estar preparado para recibir la pintura.

Los mecanismos de la reacción de carbonatación descritos por Liesegang⁵⁰ (los anillos de Liesegang) parecen desarrollarse en márgenes de tiempo mucho mayores, si bien es cierto que describen procesos de carbonatación a mayor profundidad y en morteros -la técnica de aplicación es diferente a la de un enlucido/*reenlucido*-.

Por otra parte, los frescos se confeccionan en base a cal en pasta. Esta cal, embebida en agua desde el momento mismo de su apagado, debería mostrar ciertas particularidades respecto a la carbonatación estándar, estudiada en base a cal aérea en polvo. Si la transformación de la portlandita en calcita se hace a

⁵⁰ Recursos en línea. Consultado el 15/3/15. <http://www.insilico.hu/liesegang/index.html>

partir de portlandita embebida en agua -cal en pasta-, eso debería afectar al mecanismo mismo de carbonatación y a la cinética de la reacción.

Las investigaciones llevadas a cabo por Cizer, Van Balen, Elsen (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012) relativas a la carbonatación de la cal en pasta, describen la reacción de carbonatación como un proceso de alternancia de fases reactivas y fases durmientes. Como se ha explicado en el capítulo dedicado a la cal en pasta, esta interesante investigación describe una fase reactiva inicial muy rápida. Posteriormente, se describe una fase durmiente, seguida por periodos alternos de fases reactivas y durmientes. Esta investigación realiza el estudio sobre un film de cal en pasta dispuesto sobre un portamuestras. Esta muestra es introducida en un ambiente con un porcentaje controlado de CO₂. Según la muestra de cal en pasta va reaccionando con el gas, los autores describen las fases de carbonatación.

Las conclusiones de Cizer, Van Balen, Elsen (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012) son muy interesantes. Pero la cal en pasta en un enlucido pintado al fresco no es una fina capa puesta sobre un portamuestras inerte, como ya se ha comentado. Un enlucido/*reenlucido* es un sistema de capas que están intercomunicadas a través de la red microporosa que es generada a partir los materiales que la componen. Además, el material fundamental, la cal en pasta, está conformada por partículas que están embebidas en agua. Estas condiciones son muy particulares y sólo se producen si se utiliza la cal en pasta y si ésta se dispone técnicamente de la manera que se ha explicado. El pintado al fresco, además, incluye la aplicación de pigmentos en agua, con lo que se superpone un film acuoso.

Resumiendo, los estudios recientes sobre carbonatación aportan nuevos datos sobre esta compleja reacción química y sus mecanismos. Pero no realizan sus estudios en base a muestras que se correlacionan con las técnicas de su uso. La cal en pasta por si misma no se puede utilizar a nivel aislado: se desmenuza. La realización de un enlucido o *reenlucido* conlleva la adición de áridos, la manipulación de los materiales en términos de agitación, presión, secados/carbonataciones parciales... Es decir: la cal en pasta tal cual sale del saco y dejada secar al air no es la cal que encontramos dispuesta sobre un fresco, que se presenta rígida, firme, resistente, con porosidad abierta pero compactada.

4.3.2. Pintura al fresco de probetas experimentales. Observación organoléptica: 0-24h.

Intentando entender este proceso, se decidió realizar una probeta de fresco para proceder a su observación empírica. A nivel organoléptico se observó un fenómeno muy interesante: cuando se pinta al fresco, al pasar el pincel con agua sobre la superficie, ésta absorbe instantáneamente el agua que transporta las partículas de pigmento. La fricción del pincel no afecta a la superficie, es decir no se deforma aunque aún permanece fresca. Sin embargo, la mínima presión en sentido perpendicular -al plano del enlucido/*reenlucido*- presenta una resistencia inicial importante. Si se mantiene la presión, esta fina capa resistente se fractura. Al romperse, se puede observar la parte interior bajo la finísima y rígida capa de

cal que se acaba de fracturar. El interior tiene una textura muy blanda, en contraposición a la rigidez de la parte exterior.

Aunque esta descripción es organoléptica, es importante remarcar el hecho de que estamos hablando de capas que tienen un espesor que no es apreciable al ojo humano, de apenas parte de un milímetro ¿Responde este fenómeno a las fases de carbonatación inicial en superficie descritas por Cizer, Van Balen, Elsen?

Para observar y poder valorar la generación de este estrato -microestrato- tan resistente en la superficie de un fresco, se decidió realizar otras probetas experimentales con diferentes acabados: un enlucido sin pintar al fresco y un enfoscado. Una vez tendidos, en las mismas condiciones que la probeta anteriormente descrita -al fresco-, se manipuló la superficie ejerciendo presión en sentido perpendicular al plano del material extendido. La resistencia era muy inferior a la que presentaba la superficie de contacto de un fresco. Y este hecho aparentemente es contradictorio.

¿Porqué es contradictorio? La superficie de un enlucido y un enfoscado está compuesta por cal en pasta y áridos - árido fino para el enlucido y árido grueso para el enfoscado-. Esto genera una superficie regular con porosidad mayor y más abierta que la del *reenlucido* pintado al fresco. Es decir: el CO₂ del aire se transmite mejor en el enlucido y en el enfoscado porque no tienen una fina capa de cal que actúe como un filtro para el CO₂. Además, la superficie del enlucido y el enfoscado contiene áridos, con lo que inicialmente debería ser más rígida. Pero no lo es. Es decir, en términos de carbonatación, deberían estar más carbonatadas y en mayor profundidad las probetas de enlucido y enfoscado que la probeta de fresco.

Esto se podría justificar porque la capa superficial de un fresco sobre *reenlucido* es más densa y compacta debido a la presencia de una cantidad mayor de las partículas presentes en la cal en pasta. Es decir: como sólo hay cal en la superficie, hay más volumen de partículas en fase de carbonatación en la superficie del fresco que en la superficie del enlucido y enfoscado. Pero si esto es así, no se podría pintar al fresco puesto que la superficie estaría más cristalizada y por tanto menos receptiva a la pintura. De hecho, es todo lo contrario: se dispone de más tiempo de trabajo para pintar sobre un *reenlucido* que sobre un enlucido.

Una vez valoradas estas probetas, se decidió realizar una nueva probeta. Esta probeta sería ejecutada siguiendo la técnica del planchado en frío o bruñido. El bruñido es una técnica que actualmente es conocida como el veneciano. Pero los venecianos que se realizan hoy son sintéticos y se producen industrialmente. El bruñido tradicional es un *reenlucido* de cal en pasta -es decir, tiene la misma estructura estratigráfica que un fresco- que es bruñido con un llana de plástico. Es decir, la superficie sobre la que se pintaría al fresco tiene las mismas características que la superficie que se bruñe.

A partir de esta probeta se observaron fenómenos interesantes. Cuando el *reenlucido* tenía la consistencia para ser bruñido, la fricción de la llana de plástico genera una superficie brillante y continua.

Esta fricción conlleva mucha presión y un aumento de la temperatura -inducida por la intensa fricción-. Las reparaciones -en superficie, no en profundidad- se realizan aplicando una leve capa de agua o una finísima capa de cal en pasta muy líquida. Contra más veces se pase agua y se realice el bruñido manual, más brilla. Pero si, accidentalmente, una partícula de pigmento o de alguna impureza se presenta en la superficie del *reenlucido*, queda atrapada bajo esta capa brillante. Si se bruñe con cuidado, ni siquiera la mancha que ha producido el pigmento cambia de forma. ¿Porqué? ¿No se está manipulando la capa final de cal sola? ¿No se debería remover esta mancha de pigmento? El efecto es el contrario: queda fijada bajo la superficie brillante. Si queremos eliminar la mancha del pigmento, tendremos que eliminar el estrato brillante y el de cal en superficie en la que está -fijada al fresco-. Pero entonces: ¿Qué es esa superficie brillante si no es la capa de cal final que hemos dispuesto sobre el enlucido?

Es más: si realizando el *reenlucido* para ejecutar un fresco, el profesional que lo ejecuta se excede en la presión con la llana de estuque, la superficie se puede llegar a bruñir -brillar-, incluso con la llana metálica. En las zonas que se han bruñido accidentalmente, no se puede pintar al fresco: están "cerradas", como se diría en el argot profesional. Si están excesivamente bruñidas hay que erosionar la superficie mecánicamente para eliminar la capa brillante y aplicar una nueva capa lo más rápidamente posible. Si no están excesivamente bruñidas, éstas se pueden "abrir" aplicando inmediatamente agua limpia a pincel. ¿Qué ha cambiado cuando se ha aplicado el agua a pincel?

Teniendo en cuenta todas estas observaciones, los interrogantes era muchos:

- ¿Qué sucede en la superficie de un enlucido/*reenlucido* pintado al fresco?
- ¿Sucede en el estrato último o sólo en la superficie, entendida como el límite entre el aire y la materia?
- ¿Se produce una carbonatación acelerada por el acceso directo al CO₂ del aire?
- ¿Se producen las fases de periodos reactivos y periodos durmientes observados por Cizer, Van Balen, Elsen (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii* 2012)?
- Si se producen estas fases, ¿se producen a mayor velocidad en la superficie en contacto con el aire que en la propia capa final?
- ¿Es esta fase inicial de carbonatación la que justifica la rigidez inicial de la superficie?
- ¿Hay alguna otra reacción o mecanismo que justifique esta rigidez en una fase tan inicial?
- ¿Qué es y como se genera esa capa brillante en superficie en la técnica del bruñido?
- ¿Porqué al bruñir -cuidadosamente- la última capa de cal no se remueve pero aparece brillante?

- ¿Responde este brillo a los mecanismos propios de la reacción de carbonatación o responde a otros procesos y mecanismos coincidentes en el tiempo?

Para intentar responder -en la medida de lo posible- estas cuestiones, se consideró necesario diseñar un experimento específico que permitiera:

- **Observar el material de base: la cal en pasta.**
- **Observar la superficie de una pintura al fresco desde el mismo instante de su ejecución** para poder describir:
 - las partículas que se observan en el momento inicial del pintado al fresco.
 - cómo evolucionan estas partículas durante el periodo de fresco, abarcando las primeras 24 h desde el tendido del enlucido/*reenlucido*.
 - cómo evolucionan a medio plazo, abarcando los primeros 28-30 días.
 - cómo evolucionan a los 3-9 meses.
 - cómo evolucionan a largo plazo, realizando muestreos de frescos ejecutados y envejecidos más de 1 año.
- **Comparar las observaciones realizadas en frescos antiguos y las observaciones realizadas a partir de los frescos experimentales confeccionados *ex professo* para esta investigación.**

En el siguiente apartado se exponen los procedimientos realizados y el equipo experimental que se ha utilizado para resolver las cuestiones expuestas en esta investigación.

5. PROCEDIMIENTOS.

5.1. Objetivos de la experimentación.

El objetivo de ésta investigación es la observación y descripción de los mecanismos físico-químicos involucrados en la técnica al fresco, dirigiendo la atención especialmente a la evolución del film externo -superficie en contacto con el aire- sobre el que se aplica el pigmento y sobre el que éste queda fijado de manera permanente, sin la necesidad de ningún aglutinante orgánico.

Como ya se ha explicado en los apartados anteriores, para poder comprender cómo se desarrollan los mecanismos involucrados en la evolución de la superficie de un enlucido/*reenlucido* durante la técnica al fresco, hay que determinar el momento preciso para su observación. Ese momento es aquel en que se procede al tendido del *reenlucido*, ya terminadas las tareas de aplicación de las sucesivas capas que conforman el cuerpo entero del enlucido -desde la capa en contacto con el soporte hasta la capa inmediatamente anterior al *reenlucido*-. Una vez tendido el *reenlucido* y lavado con agua para afinar la superficie, se debería iniciar el proceso del pintado al fresco.

A partir de ese momento, se abre un periodo de tiempo determinado en el que se permite la fijación del pigmento a la superficie del *reenlucido*. El tiempo de duración de este periodo de fresco depende de diversas variables tanto extrínsecas como intrínsecas, que se resumen a continuación.

Variables extrínsecas

- Temperatura (T).
- Humedad relativa (HR).
- Movimiento del aire (aireación).

Variables intrínsecas

- Características de la cal (calidad de la caliza, sistema de cocción...).
- Características de la arena.
- Características del soporte (heterogeneidad, planeidad, etc...).
- Ubicación dentro del paño de muro (secado diferencial).

Según se combinen estas variables, el periodo de fresco puede oscilar de las pocas horas hasta las 24 horas (en condiciones extraordinarias).

Para poder observar este fenómeno es fundamental el estudio de un fresco ya curado -i.e., seco-. Del estudio del fresco curado se ha obtenido información del resultado final de desarrollo del film pictórico pero, obviamente, no del inicial.

Para poder observar el desarrollo de las características del film fresco hasta el curado de éste, es necesario confeccionar una serie de probetas que sigan un determinado intervalo temporal, para realizar la observación de la evolución a tiempo real de este film desde el momento inicial -inmediatamente posterior al pintado- hasta el momento final -cuando el pigmento ya no es admitido en el film-.

Como el objetivo de esta tesis es la observación y comprensión de los mecanismos de formación del film externo en un fresco y su inmediata evolución posterior, es necesario establecer previamente una serie de parámetros estables en cuanto a T/HR, tipología del soporte, materiales para la confección de los diferentes estratos del enlucido, descripción exhaustiva de la técnica empleada, metodología para la extracción posterior de las muestras, secuencia temporal en la que se obtienen muestras y otros aspectos con el objeto de estandarizar el muestreo. Todos ellos serán descritos a continuación.

5.2. Materiales utilizados para la confección de las probetas.

5.2.1. La cal en pasta.

Como es lógico, la cal empleada para la confección de las probetas es cal en pasta (CL90 pu/ Calcium Lime 90 putty según la UNE tal), que se comercializa en sacos/bidones de plástico y se presenta sumergida en agua. La cal en pasta es la única tipología de cal que permite la confección de pintura al fresco y es la empleada tradicionalmente en técnicas artísticas.

Una de las cuestiones a tener en cuenta a la hora de seleccionar una cal en pasta es -o era- el tiempo de envejecimiento en agua de la pasta. Tradicionalmente se cree que la cal con mayor tiempo de apagado en agua es de mayor calidad⁵¹, entendiéndose calidad como trabajabilidad y plasticidad.

Comercialmente se pueden encontrar cales de diversas edades, con una diferencia notable de precio entre ellas, siendo las más añejas las que tienen un precio más alto, obviamente. No obstante, como ya se ha expuesto en el capítulo relativo a la cal, varias investigaciones recientes (Rosell, 2013), parecen señalar que la plasticidad y trabajabilidad de la cal apagada en pasta no depende tanto de su envejecimiento en agua como de otros factores previos.

Teniendo en cuenta estas nuevas variables, la determinación de la calidad de una cal en pasta ya no dependería tanto de su periodo de envejecimiento en agua como de otros factores -como la piedra de origen, el proceso de cocción posterior y el apagado-.

Así pues, la selección de cal para la elaboración de las probetas fue redirigida. Inicialmente se había determinado la utilización de cales de entre 2 y 5 años, pero finalmente se decidió recurrir a un único proveedor de cal comercial⁵², con un embalsado inferior a los 12 meses.

El objetivo de esta investigación no es la comparación entre cales de diferentes canteras, o sus sistemas de cocción, o los diferentes periodos de envejecimiento, si no la comprensión de los mecanismos que subyacen en la fijación del pigmento

⁵¹ Hacer notar que, paradójicamente, en conversaciones con estucadores de tradición familiar y de edad avanzada - e incluso de países diferentes- insisten en que las mejores cales son, por una parte aquellas que no se han dejado envejecer y que no han permanecido en agua más allá del tiempo de reacción de CaO y con puesta en obra inmediata, y por otra parte aquellas que se han envejecido al menos un año, despreciando las de 3/6/9 meses de envejecido.

⁵² Cales Segarra y Hernández.

sobre el film superficial del enlucido de cal en pasta. A partir de la comprensión exhaustiva de este mecanismo sería muy interesante investigar cómo todas estas variables afectan en el momento de ejecutar un fresco, pero por su propia extensión no tiene cabida en este estudio.

5.2.2. El árido.

El árido tradicional para este tipo de enlucido sería el polvo de mármol, con el que se obtiene una superficie muy blanca, luminosa y compacta sobre la que pintar. También una arena fina de río lavada sería apropiada para este acabado, teniendo en cuenta el aporte cromático que las arenas de este tipo suelen hacer. La arena fina de río lavada suele estar compuesta por una fracción mayor o menor de caliza, mientras que el polvo de mármol -para el estuque el más común en nuestro país es la tipología Macael- está formado fundamentalmente por calcita.

Puesto que el objetivo de esta investigación conlleva la observación de la evolución de diferentes fases cristalinas del carbonato cálcico (CaCO_3), se descarta el uso de polvo de mármol para evitar posibles interferencias con el carbonato cálcico procedente del aglutinante durante la fase de observación y análisis. Se opta por la utilización de áridos de naturaleza silíceo. Las granulometrías utilizadas son 4-2,50 mm y 0,250 micras.

5.2.3. El agua.

El agua es un elemento muy importante dentro de la técnica del enlucido de cal. La cal en pasta es un material que viene comercializado en agua. Una vez abierto el saco/bidón, el agua turbia sobrante -agua con partículas de cal en pasta en suspensión- se aparta por decantación y se reserva para su posible uso durante el amasado de las diferentes pastas⁵³.

Pero el agua es necesaria durante las fases del enlucido y la pintura al fresco.

- Limpieza y humectación del soporte hasta la saturación.
- Humectación entre los diferentes estratos que conforman el enlucido.
- Lavado/*remolinado* con agua a pincel de la finísima capa de cal final sobre la que se pinta.
- Preparación del pigmento, que se aplica en suspensión en agua⁵⁴.

En todas estas fases del trabajo de enlucido no se emplea, habitualmente, el agua decantada de los sacos si no agua corriente. Como ya se ha dicho, el objeto de

⁵³ También se puede utilizar para la obtención del agua de cal, conocida por su poderoso aunque lento efecto consolidante para materiales calizos. Este producto se obtiene decantando sucesivamente el agua turbia sobrante hasta que se obtiene un producto similar al agua, prácticamente transparente. Es muy común la confusión entre agua turbia de cal y agua de cal. No obstante, el agua de cal no genera enblanquecinamiento superficial -precipitación de CaCO_3 en superficie- puesto que la dispersión coloidal no está sobresaturada.

⁵⁴ En la técnica al fresco el pigmento se aplica en suspensión acuosa. Otras variables serían la utilización de agua de cal en vez de agua. Se supone que el uso del agua de cal favorece la fijación del pigmento a la superficie del enlucido. Es probable que esto sea cierto, pero también es cierto que dificulta el trabajo de pintado, haciendo que la pincelada fluya menos, lo que puede ser contraproducente para determinados efectos pictóricos, como la veladura.

este estudio es la observación de la capa superficial del enlucido donde se ejecuta el fresco, con lo que la selección del agua que se va utilizar en las fases finales es importante -el agua para la fase de lavado a pincel y el agua para la preparación del pigmento-. Este agua, con sus impurezas, se aplica directamente sobre la superficie que se pretende observar.

Para evitar interferencias durante el posterior proceso de observación y análisis, se opta por utilizar agua mineral natural de mineralización muy débil -agua de consumo humano⁵⁵-.

Se descarta la utilización de agua desionizada puesto que no responde a la realidad de la ejecución de un fresco. A demás, es importante que el agua no esté desionizada puesto que, de alguna manera, podría afectar al estado de saturación iónica en la superficie, que es objeto de estudio de esta tesis.

5.2.4. El pigmento.

El pigmento es uno de los objetos de estudio más determinante a la hora de realizar un estudio de pintura al fresco, puesto que aporta una cantidad importante de información, sea de tipo geográfico, acerca de las rutas comerciales de la época, sobre su extracción y manufactura...

A parte de toda esta valiosa información a nivel histórico y tecnológico, cada pigmento se caracteriza por unas particularidades físico-químicas concretas. Estas características particulares influyen en su comportamiento técnico en el momento de la ejecución de la pintura: hay pigmentos que son secativos, otros no son estables en ambientes alcalinos, cada uno tiene un comportamiento reológico⁵⁶ particular facilitando o dificultando la fluidez de la pincelada, unos están formados por pequeñas partículas mientras otros necesitan tamaños mayores⁵⁷, etc...

Puesto que el ámbito de este estudio es el enlucido tradicional y la pintura al fresco, se ha elegido un pigmento que cumpliera con los siguientes requisitos:

- Debe ser un pigmento mineral natural.
- Empleado tradicionalmente.
- Con comportamiento físico intermedio (ni especialmente secativo, ni de tamaño de grano especialmente fino ni grueso,...).
- Comercializado en la actualidad.
- Presente en el mayor número posible de pinturas al fresco, ya sean antiguas o modernas,

⁵⁵ Bezoya® agua mineral natural. Composición química mg/l: Residuo seco a 180°C: 28/ Bicarbonatos: 7/ Cloruros: 0,87/ Calcio: 2,73/ Magnesio: 0,39/Sodio: 2,55/ Sílice: 11,0

⁵⁶ Reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.

⁵⁷ Un pigmento sintético suele ser de granulometría mucho menor que uno molido -especialmente si el sistema de molido es manual-. Por otra parte, hay pigmentos que pierden su potencia cromática con un molido fino con lo que lo grueso de su tamaño sería *ex professo*. Un caso de este tipo de pigmento es la aerinita, conocido como el azul del *romanico* catalán.

De entre todos los pigmentos que presentaban estos requisitos se optó por el pigmento tierra sombra natural⁵⁸.

Como ya se explicado en el apartado anterior, el pigmento se ha mezclado con agua de mineralización débil para generar una suspensión que posteriormente se ha aplicado a pincel sobre el soporte de enlucido de cal sin teñir.⁵⁹

El uso de pigmento en este estudio ayuda a la hora de poder apreciar organolépticamente cuando se inicia y cuando finaliza el llamado periodo de fresco. La relación entre el pigmento y el film superficial del enlucido donde quedará fijado es compleja y particular para cada tipología de pigmento. Dentro de este estudio se tendrá en cuenta esta relación aunque no es el objeto último de esta investigación.

5.2.5. El soporte.

Como base para la confección de las probetas se opta por un soporte cerámico común -rasilla dentada de 20x15x1cm-. Se trata de un material idóneo puesto que es fácilmente saturable de agua. El hecho de que sea dentado favorece la adherencia de la masa húmeda evitando su desprendimiento cuando esta ya ha endurecido. A parte, se valoran su ligereza y manejabilidad.

La aplicación de todos los estratos que conforman la probeta se ejecuta en posición horizontal -las pequeñas dimensiones del soporte dificultan una ejecución vertical-. El perímetro es trabajado en bisel con el mismo número de estratos que la parte plana de la probeta⁶⁰.

No obstante, el pintado de las franjas al fresco se ejecuta en vertical, puesto que de esta manera se puede apreciar si el pigmento es absorbido de manera inmediata o por el contrario se producen percolaciones. Posteriormente las muestras fueron colocadas en posición horizontal para su curado. Esta posición favorece un secado más homogéneo de la probeta, lo que permite la extracción de un número mayor de muestras. La zona perimetral ejecutada en bisel queda fuera de la zona de extracción de muestras, así como el primer cm del plano horizontal en contacto con el bisel.

5.2.6. Las herramientas.

Las herramientas utilizadas para la confección de las probetas son aquellas propias del oficio de estucador y pintor artista, ya explicadas en el apartado introductorio. Se enumeran a continuación :

⁵⁸ Tierra sombra natural de *Winsor and Newton*. Se trata de un pigmento mineral natural cuya composición esencial es óxido de hierro .

⁵⁹ El enlucido no se tiñe en masa para no dificultar la observación del film superficial que se genera sobre él. Así mismo, las franjas pintadas al fresco sobre el enlucido nos permiten ver la relación de este film con las partículas de pigmento.

⁶⁰ El trabajo de canto en bisel es importante por diversas cuestiones: las capas horizontales quedan selladas en el canto y por tanto no quedan sobrepuestas al acceso del aire. Por otro lado, la compactación en los cantos evita el típico desprendimientos por capas.

- Llana de estucador.
- Paletín de estucador -biselado-.
- Espátula de yesero.
- Espátula japonesa.
- Navaja de estucador.
- Fratás de poliestireno extruído.
- Pincel -paletina-.

Las herramientas que no eran nuevas fueron sometidas a un lavado exhaustivo con un producto de limpieza profesional anticalcáreo.

5.3. Confección de las probetas.

5.3.1. Condiciones de ejecución y curado de las probetas.

El objeto de estudio de esta investigación es el film superficial que se genera en la técnica pictórica al fresco. Es en este film donde se conforma la red cristalina que recubrirá las zonas pintadas al fresco y también las áreas de enlucido que hayan permanecido sin pintar -recordemos que toda la superficie enlucida se lava con agua antes de proceder al pintado-.

El desarrollo de las partículas cristalinas que se pretende observar es un proceso que depende de diversas variables:

- Grado de saturación de la solución/dispersión.
- Naturaleza y grado de homogeneidad/heterogeneidad de la solución/dispersión.
- Acceso del CO₂.
- temperatura.
- HR.

Para poder realizar observaciones comparables y poder evaluar como evoluciona el film superficial de las probetas al fresco, se establecen unas condiciones específicas en cuanto a temperatura (21°C) y humedad relativa (60-65%). Estas condiciones se mantiene desde el momento de ejecución de las probetas hasta la extracción de todo el conjunto de muestras utilizadas en esta investigación, es decir, hasta los 9 meses. Se añaden muestras de 3/8 años realizadas en condiciones similares.

5.3.2. Técnica de confección de las probetas.

Las probetas se realizan siguiendo la técnica tradicional de la pintura al fresco, que exige para su ejecución la confección previa de un enlucido/*reenlucido* de cal en pasta sobre el que se ejecutará el trabajo pictórico posterior. Este estuco base se realiza por superposición de capas. La mezcla de las primeras capas contiene

áridos de mayor tamaño y en mayor proporción que las capas siguientes. Esta proporción se invierte sucesivamente hasta llegar la *reenlucido* al que ya no se le incorpora ningún árido.

Sobre el soporte cerámico (rasilla cerámica común 20x15x1cm) previamente humedecida, se aplican las capas propias de la base de la pintura al fresco que son las siguientes:

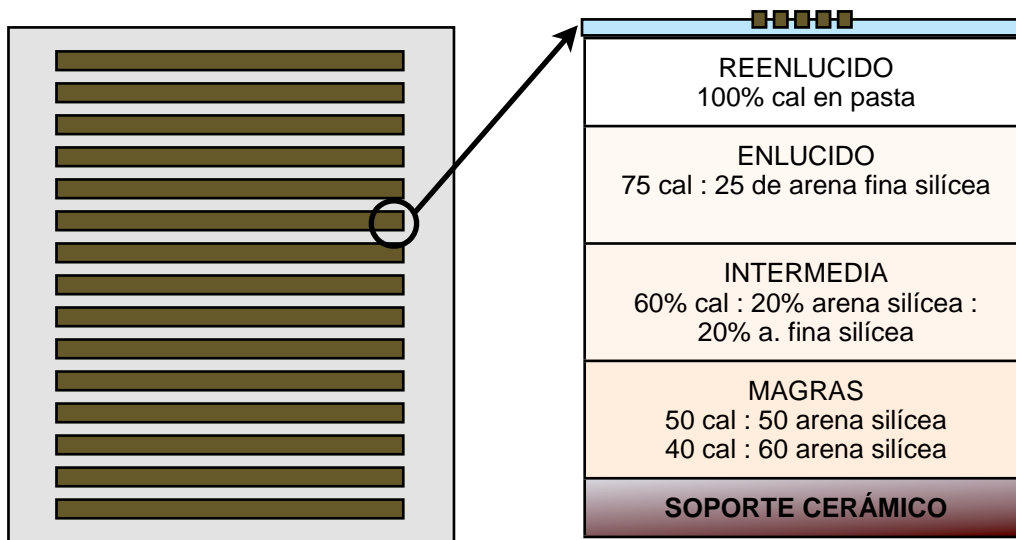


Figura 25. Esquema del plano y corte estratigráfico de las probetas.

- MAGRAS:** Como base se aplican 2 capas de enfoscado Proporción 1:1 (cal:arena). Grosor ≈5-8 mm.
- INTERMEDIA:** Esta capa se aplica con el objeto de aumentar la reserva interior de humedad del enlucido a la vez que es un sustrato más homogéneo y plano para acoger la siguiente capa. Proporción: 3:1:1 (cal:arena: arena fina). Grosor ≈1,5-2,5 mm.
- ENLUCIDO:** Es una capa de acabado puesto que es suficientemente lisa y homogénea como para poder ejecutar una pintura que requiera precisión en dibujo. Proporción: 3:1 (cal:arena fina). Grosor ≈ 1mm.
- REENLUCIDO:** Fina capa de cal en pasta sin árido. Afina la superficie para el pintado⁶¹. Grosor: <0,5mm.

⁶¹ La capa de enlucido y *reenlucido* se aplican una seguida de la otra, sin dejar más que el espacio de tiempo mínimo para que la primera tire (es decir, no se remueva al añadir otra capa encima). Se confeccionan a partir de una misma cal que se divide en 2: a una parte se le añade la arena fina -enlucido- y a la otra se reserva y se aplica posteriormente.

P. AL FRESCO: Se pintan a pincel con pigmento* tierra sombra natural una serie de franjas paralelas de 1cm de ancho por 15 de largo.

*el pigmento se aplica en una suspensión de 50 gramos en 50 mililitros de agua en un recipiente cerrado. Se agita antes de cada aplicación para evitar el decantado de las partículas, restableciendo así la suspensión. Cuando la superficie deja de ser receptiva a la suspensión ideada, se diluye la pincelada en 0,1ml de agua.

En el momento en que se acaba la ejecución del pintado al fresco se inicia la fase de extracción de muestras. A continuación se muestra el aspecto de las probetas sometidas a estudio.

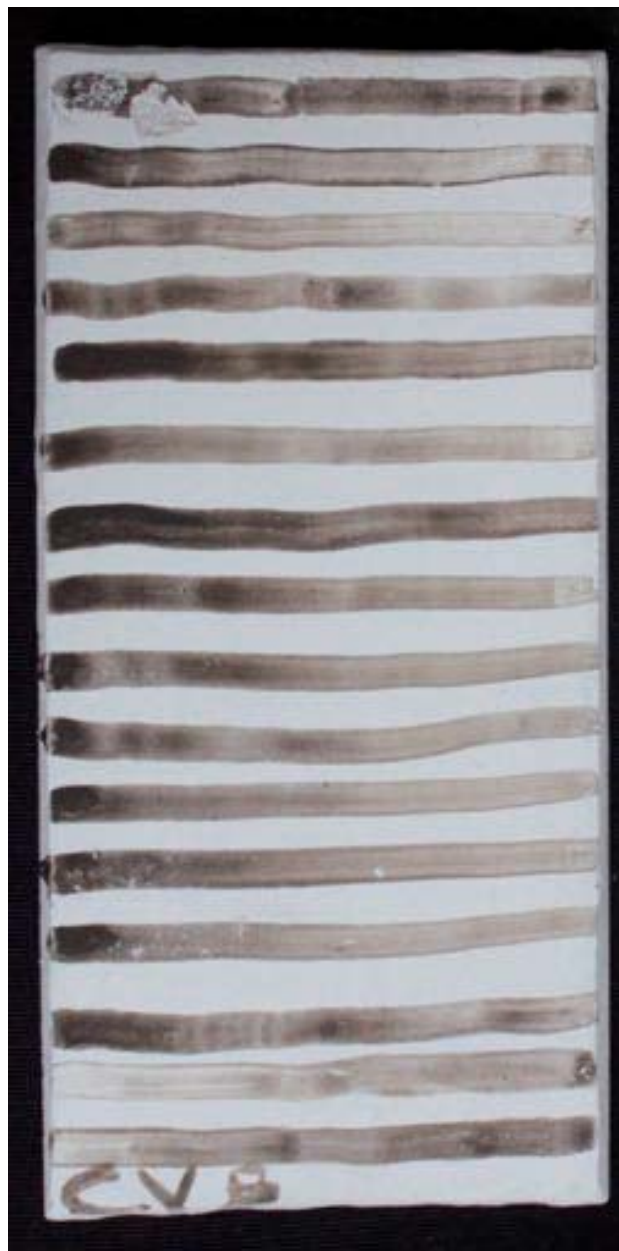


Figura 26. Imagen de las probetas experimentales.

5.4. Condiciones para la extracción de muestras.

Llegados a este punto surge una cuestión clave para el desarrollo de este estudio. El film que se pretende estudiar evoluciona en contacto con el CO₂ del aire y este hecho condiciona la obtención de las muestras en 2 aspectos esenciales:

- 1 **Establecimiento de una secuencia temporal válida** para evaluar la evolución del film desde el inicio del periodo de fresco hasta el final de este periodo (se considera una duración no superior a 24 h para este periodo en las condiciones ambientales establecidas de 21°C / 60-65% HR, aunque el experimento abarca un periodo muy superior) La secuencia temporal debe:
 - A permitir una **observación de los primeros instantes del periodo de fresco casi ininterrumpida** para evaluar la evolución inicial.
Unidad: minutos/segundos⁶².
 - B permitir la **observación de las fases posteriores** a esta precipitación inicial y las horas posteriores.
Unidad: minutos/horas.
 - D permitir la observación de la difusión de los reactivos.
 - C permitir **la observación a medio y largo plazo** de la evolución de las partículas.
Unidad días/meses.

- 2 **Establecimiento del sistema de extracción y embutición de muestras que garantice su conservación posterior.**
El sistema de extracción y embutición de muestras debe:
 - A garantizar el **aislamiento** de la muestra respecto al el CO₂ del aire.
 - B **no deformar** la muestra en la medida de los posible.
 - C **extraer únicamente el film** superficial, no el estrato completo.

⁶² Se utilizará h/m/s para hora/minuto/segundo. Para la confección de las gráficas posteriores se ha decidido utilizar los símbolos de náutica ' para minuto y '' para segundo para poder incluir el máximo de intervalos.

- D **ser técnicamente viable** para poder extraer muestras en intervalos de tiempo muy cortos.

A continuación se desarrollarán estos dos aspectos esenciales.

5.4.1. Establecimiento de la secuencia temporal.

Las referencias que se encuentran sobre el estudio de los morteros/estucos de cal suelen centrarse en los procesos de carbonatación y sus características diferenciales respecto a otros morteros -concretamente entre los aglutinantes naturales y sintéticos-, o se centran en aspectos como la trabajabilidad, la plasticidad o la reología entre otros⁶³.

Estos trabajos de investigación han sido de gran utilidad para la comprensión de los procesos relativos a la carbonatación a medio y largo plazo de las cales en pasta y las pastas de cal, y han ayudado a determinar las características físico-mecánicas que hacen de la cal en pasta y otros productos como la NHL materiales muy recomendables dentro del mundo de la restauración arqueológica y arquitectónica.

Aún así, es importante remarcar el hecho que los estudios acerca de la cal en pasta suelen basarse en parámetros de comparación que provienen de los estudios sobre materiales cementicios, sobradamente estudiados. Estos parámetros aplicados a la cal en pasta - en cuanto a periodos de carbonatación estándar, resistencia a la compresión, la tracción y otros muchos- no dan los resultados que algunos tipos de construcción moderna exigen.

No obstante, la aproximación exhaustiva a los primeros momentos de la puesta en obra de una cal, más concretamente la cal en pasta, no ha sido objeto de muchas investigaciones.

Una de las investigaciones recientes que si ha tratado esta temática es la llevada a cabo por Cizer, Van Balen, Elsen (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012), como se ha comentado en el apartado relativo a la cal. En este estudio se desarrolla un experimento sobre la precipitación-carbonatación del CaCO_3 en la cal en pasta durante las primeras horas. En el experimento la reacción química es inducida en un circuito cerrado en el que se liberan diferentes concentraciones de CO_2 gas bajo unas condiciones ambientales específicas. En el circuito se instala un DXR que va analizando las variaciones cristalográficas que suceden en el tiempo. Paralelamente, las muestras son analizadas con FTIR para poder valorar la relación -semicuantitativa- entre el crecimiento del OH cristalino y el CO_3 cristalino.

De manera resumida los autores concluyen que la carbonatación de la cal en pasta se lleva a cabo en 3 fases:

⁶³ Cazalla, 2002; Ratazzi, 2007; Ruiz-Agudo Navarro/Rodriguez-Navarro 2005/2009.

- 1^a: muy rápida que se desarrolla en un intervalo de 25 minutos- 120 minutos,
- 2^a entre 120-240 minutos
- 3^a muy lenta que se mantiene estable hasta el final de la secuencia del experimento -18 horas- y que se mantendría a ese ritmo durante un largo intervalo temporal, hasta que las zonas más profundas de la muestra fuesen totalmente carbonatadas.

Este experimento acota la secuencia temporal que nos interesa. El periodo de fresco establecido en nuestro estudio no va mucho más allá de la secuencia temporal establecida en las 3 fases de las que nos habla Cizer, Van Balen, Elsen, con lo que su experiencia en cuanto a la evolución, velocidad y tipología de los cristales que se desarrollan en esas primeras horas es especialmente interesante en el contexto de nuestra investigación. No obstante, hay que tener en cuenta que no es lo mismo analizar una cal en pasta sobre un portamuestras que en su contexto natural de uso: el estuco.

Para acabar de concretar la secuencia temporal total a estudiar y poder acotar el tiempo de los intervalos temporales de toma de muestras hemos recurrido al conocimiento tanto técnico como organoléptico del que disponemos -vale recordar que la autora de esta tesis es profesional del sector de los morteros de cal y restauradora diplomada-. Para ello, se decidió realizar una probeta experimental de pintura al fresco que ha servido para observar los tiempos en que se producían los cambios tangibles técnicamente. Para ello se realizó una inspección visual de la evolución de las posibilidades técnico-pictóricas en el tiempo.

La observación de esta probeta de prueba se llevó a cabo durante 24h, periodo superior al del fresco⁶⁴ -en las condiciones establecidas en el experimento-. Los resultados fueron los siguientes.

Una vez aplicadas todas las capas que conforman el estuco base o enlucido sobre el que se aplica la pintura, inmediatamente después de enlucir-reenlucir es preciso esperar un tiempo⁶⁵ hasta que la superficie *tire -no* se deforme al contacto-, alrededor de 5 minutos.

Una vez comprobado que la probeta acepta el pintado, se procede a la aplicación de las franjas de pintura durante un periodo de 24 h. El número de pinceladas y su intervalo temporal se establece utilizando el logaritmo de 24⁶⁶, siguiendo los criterios establecidos por Cazalla (Cazalla, 2002) donde la autora expone: “Por

⁶⁴ El periodo de fresco se inicia cuando la superficie puede aceptar la pincelada con pigmento o con agua sola sin deformación ni pérdida material y sin *escurrimiento* de la pincelada. Visualmente se aprecia por dos hechos: por una parte la pincelada debe ser absorbida rápidamente por el soporte, efecto que es muy evidente al pasar de brillante -mojado- a mate -absorbido- casi instantáneamente; por otra parte la pincelada no debe *colgar*, es decir, no deben verse percolaciones de pigmento/agua del pincel -lo que comúnmente llamamos *chorreo*-.

⁶⁵ Siempre bajo las condiciones ambientales descritas en nuestro experimento que son 21°C ±0,5°C /60-65% HR y sobre el tipo de soporte/dimensiones concretadas anteriormente.

⁶⁶ 1^ah: 19/ 2^ah: 6/ 3^ah: 3/ 4^ah:1/ a partir de la 4^ah se aplica una pintado cada hora.

otro lado, temporalmente, la aparición de anillos (de Liesegang)⁶⁷ consecutivos depende de la raíz cuadrada del tiempo (lo que demuestra que el fenómeno que genera los anillos es de carácter difusivo). Esta segunda característica se conoce como “ley temporal” (Dee, 1986)⁶⁸.

Puesto que la capacidad de absorción de la pintura por parte del enlucido no es estable en el tiempo, se decide subdividir el periodo de 24h en 6 fases según las posibilidades técnicas de pintado que ofrece cada fase. Es decir, que se pueda pintar al fresco durante un periodo determinado -x horas- no quiere decir que se pueda pintar en iguales condiciones durante todo el periodo, si no que la evolución cristalina de la superficie del enlucido condicionará las posibilidades técnicas de pintado. Estas condiciones se han descrito de la siguiente manera:

- A Trazo rápido y denso para evitar remover la superficie.
- B Libertad en el trazo evitando trabajo de veladura⁶⁹.
- C Libertad en el trazo y trabajo de veladura.
- D Trazo aguado y veladura.
- E Residuo parcial.
- F Pintado al seco.

Cada vez que se pinta se comprueba que la pincelada haya sido absorbida y no se quede pigmento sin fijar. Para ello, se aplica un apósito de papel absorbente por tamponación por encima del pintado y se observa si deja residuo. En el momento que esto sucede -es decir, que se produce manchado del papel- el periodo de fresco está finalizando.

Es importante realizar esta comprobación dentro del periodo de fresco que hemos estipulado -24h- puesto que, con el tiempo, el flujo de la carbonatación superficial de medio y largo plazo puede fijar el pigmento a la superficie. Esta fijación posterior puede dar lugar a confusión en cuanto al mecanismo de fijación del pigmento, aunque se puede llegar a distinguir puesto que queda superpuesto al film, y no integrado en él.

⁶⁷ Nota de la Autora.

⁶⁸ Cazalla, 2002: pág. 126.

⁶⁹ La veladura es una técnica pictórica muy delicada. Se basa en la aplicación de capas sucesivas muy poco densas o diluidas para conseguir efecto de transparencia. Los colores se sobreponen ópticamente sin mezclarse físicamente.



Figura 27. Imagen a x1000 XP. Probeta de 8 años. Cristales euhédricos de calcita que han precipitado por encima de las partículas de pigmento aplicadas en pincelada densa.

Es importante tener en cuenta este hecho ya que esta investigación pretende evaluar los mecanismos que intervienen en la técnica al fresco cuando la pasta está fresca, y por tanto deja a parte los mecanismos que intervienen una vez el periodo de ejecución del fresco ha terminado. Obviamente la transición entre un estadio y el siguiente no se da en un instante concreto, si no que es un proceso con una duración que, bajo las condiciones de nuestro experimento, rondaría los 120 minutos.

Los resultados obtenidos de esta inspección visual se muestran en la siguiente figura:

	1 TRAZO RÁPIDO DENSO	2 LIBERTAD DE TRAZO PERO SIN VELADURA	3 LIBERTAD DE TRAZO CON VELADURA	4 TRAZO RÁPIDO AGUADO	5 RESIDUO PARCIAL	6 PINTADO AL SECO
0h	✓					
1h		✓				
2h		✓				
3h			✓			
4h			✓			
5h			✓			
6h			✓			
7h			✓			
8h			✓			
9h			✓			
10h			✓			
11h			✓			
12h			✓			
13h			✓			
14h			✓			
15h			✓			
16h				✓		
17h				✓	✓	
18h					✓	
19h					✓	
20h						✓
21h						✓
22h						✓
23h						✓
24h						✓

GRAFICA INSPECCIÓN VISUAL SOBRE EVOLUCIÓN TÉCNICA DEL PINTADO EN EL PERIODO DE 24 H

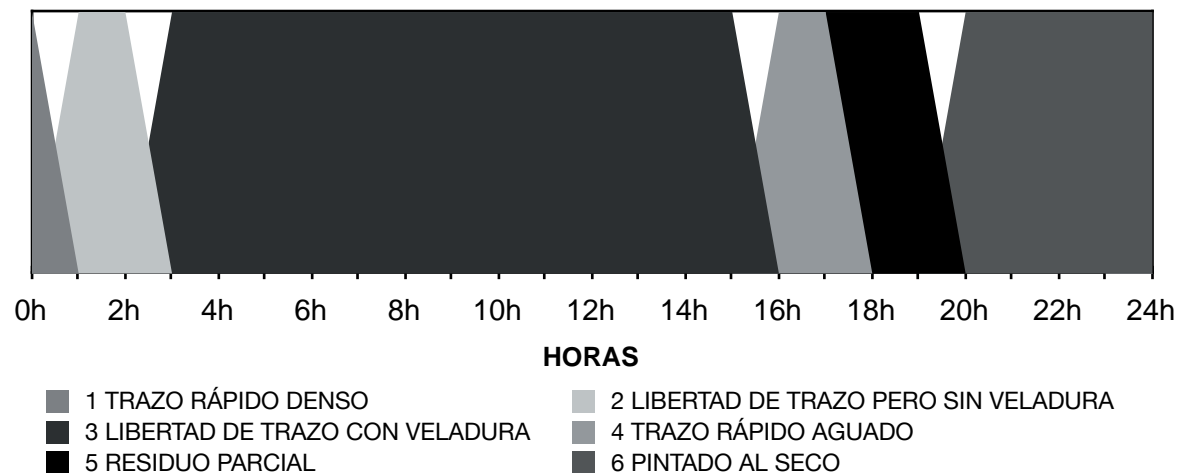


Figura 28. Cuadro de inspección visual sobre la evolución técnico-pictórica en el periodo de 24 horas y su correspondiente gráfica.

A continuación se expone el análisis de esta gráfica ampliando aspectos técnicos observados en el momento de ejecución:

- 1/ 1^{ah}: **trazo rápido y denso.** Se puede pintar pero pasando rápidamente por la superficie y sin insistir sobre el mismo punto. No se puede trabajar la veladura. Hacer notar que se ejercen incisiones a bisturí en la superficie y se comprueba que desde el momento 0 -del considerado periodo de fresco- el estrato más superficial -cal sin árido- se fractura formado una finísima lámina que presenta una cierta resistencia a la incisión aunque al tacto es blanda, mientras que el estrato inferior -enlucido con cal y arena fina- se colapsa. Las dos capas se cortan a la vez pero luego se separan de forma espontánea.

- 2/ 2^a-3^{ah}: **trazo libre pero sin veladura.** Se puede pintar con más detenimiento e incidir en un mismo punto, aunque no se recomienda la veladura. Al incidir con el bisturí se produce el mismo efecto de separación de la capa superficial, aún más rígida que antes, mientras que el estrato inferior se colapsa como anteriormente.
- 3/ 4^a-16^{ah}: **libertad de trazo con veladura.** Es el periodo más apropiado para ejecutar la pintura al fresco. El soporte presenta mejor resistencia a la fricción del pincel incluso practicando la veladura. Dentro de este periodo, la franja entre 11-14 horas sería el punto álgido en cuanto a trabajabilidad pictórica. A partir de ese momento la superficie del enlucido evoluciona paulatinamente hacia la siguiente fase. Al incidir con el bisturí se produce un separación más limpia entre el estrato superficial y el inferior, que sigue colapsándose.
- 4/ 16^a-18^{ah}: **trazo liviano y veladura.** Es la fase final del periodo de fresco y la superficie no absorbe el mismo volumen de material. Es el momento ideal para practicar la veladura pero no para los trazos más densos. Al incidir con el bisturí el corte es más limpio -perpendicularmente- y se detiene al llegar al estrato inferior -cal y arena fina- y hay que insistir para cortarla. Los estratos se separan entre sí de una manera muy limpia y también espontánea. La manipulación de los cortes se simplifica.
- 5/ 18^a-20^{ah}: **residuo parcial.** La pincelada es absorbida solo parcialmente, se observa pigmento en el papel absorbente y la forma de la pincelada se desdibuja emborronando la superficie levemente. Al incidir con el bisturí el corte del estrato superficial es limpio y seco y hay que insistir para cortar el estrato inferior. Ambos estratos permanecen juntos aunque es fácil separarlos. El estrato inferior ya no se desagrega, permanece compacto.
- 6/ 20^a-24^{ah}: **pintado al seco.** La superficie del enlucido se ha cerrado. El pigmento puede quedar adherido porque se introduce en el poro físicamente, pero no por efecto de la absorción del sustrato. Si se pasa el papel absorbente la pincelada se desdibuja y la mayor parte del pigmento es arrastrado por el papel. Al incidir con el bisturí se puede extraer un fragmento conjunto de las dos capas -reenlucido y enlucido-. Pueden separarse pero con una manipulación delicada pueden permanecer unidas. Si se separan permanecen como dos cuerpos compactos.

La observación de esta probeta experimental indica que la primera hora se desarrolla rápidamente un estrato más rígido sobre la capa de cal sola. Este estrato es sobre el que se fijará el pigmento y evoluciona rápidamente llegando a

mostrar sus mejores prestaciones físico-químicas (para el pintado) entre 4/16-18h. Su evolución continúa y en poco más de 2h el film parece haber perdido las características que permiten el pintado al fresco. Este proceso dura unas 20 horas. La capa final de cal sobre la que se desarrolla este film presenta una relativa resistencia desde el inicio, característica que va mejorando paralelamente a la mejora de las prestaciones para el pintado al fresco. Esta evolución continúa una vez el periodo de fresco ha terminado. Paralelamente, el estrato inferior -cal y arena fina- presenta inicialmente prestaciones mecánicas muy pobres con compacidad y resistencia muy bajas, pero que evolucionan durante las primeras 24h hasta alcanzar una resistencia relativamente buena. Las dos capas -cal sola y cal con arena fina- inicialmente se presentan unidas de manera muy pobre, seguramente ayudadas por la propia humedad contenida. Posteriormente su evolución diferencial produce una separación espontánea entre ellas hasta que sobre las 24h parecen más adheridas entre sí.

Resumiendo:

-los primeros 60 minutos son fundamentales para entender el desarrollo inicial del film exterior que ya muestra cierta resistencia mecánica desde el pocos minutos después de su aplicación.

-de 1 a 3h el film evoluciona mejorando sus prestaciones mecánicas y por tanto sus posibilidades como **soporte pictórico**.

-de 4 a 18h se establece como periodo idóneo para la ejecución del fresco.

-de 18 a 20h el film pierde progresivamente la capacidad de absorber la suspensión de agua y pigmento.

-de 20 a 24h la técnica al fresco ja no es posible pero el film y el enlucido siguen su evolución a medio y largo plazo.

Teniendo en cuenta estos datos, los intervalos temporales más apropiados para la extracción de muestras sería los siguientes:

SECUENCIA	INTERVALOS	NÚMERO DE MUESTRAS			
		POM	CONTAJE	SEM	FTIR
0-1 h	3m 20s	19	19	7	11
1-2 h	10m	6	6	1	1
2-3 h	30m	3	3	1	1
4-24h	60m	20	20	5	20
2-7días	24h	6	6	1	
8-30 días	48h	11	11	3	
90 días		1			
160 días		1		1	1
270 días		1			
3 años		1			
8 años					
Total		69	65	19	34
TOTAL	MUESTREO	187			

Tabla 2. Número de muestras estudiadas.

Se decide profundizar en la observación del desarrollo inicial de ese estrato superficial que recibe la pintura, cuya formación sucede rápidamente durante los primeros 60 minutos. También se observa su evolución a corto plazo en las primeras 24h. La secuencia incluye los primeros 30 días desde la ejecución del fresco para observar y comparar los cambios a medio plazo en la superficie (si los hubiera). También incluye un muestreo 90, a 160 días de la ejecución para observar los cambios producidos a largo plazo.

5.4.2. Establecimiento de la metodología de extracción y embutición de muestras.

Para la observación microscópica de los materiales inorgánicos (piedra, morteros, cerámicas, metales) los especímenes a estudiar se embuten en cubos de resina o se friccionan para obtener material pulverulento que ya es propiamente la muestra analizable. No obstante, las embuticiones precisan más manipulación: se cortan, se pulen mediante diversas técnicas de abrasión (en seco o en húmedo, sea con agua o aceite). Este proceso da como resultado una muestra embutida o una lámina delgada, sobre las que se realiza el estudio mediante diferentes técnicas de microscopía. La selección de la técnica va en función de la información que se desea obtener -microscopía de escaneado de electrones con microanálisis de rayos-X (SEM-EDS), microscopía confocal, microscopía óptica polarizada (POM)-.

Sin embargo, el problema surge cuando se pretende estudiar la capa superficial (no el corte estratigráfico) y cuando además el material a estudiar debe observarse en el estado en el que se encuentra, véase en estado húmedo. En este caso, la muestra no permite las manipulaciones pertinentes ni para su extracción ni para los procesos de embutición comunes, puesto que el pulido suele precisar agua o aceite y una etapa posterior de secado.

El objeto de investigación de esta tesis precisa un procedimiento que permita la observación de las fases cristalinas que se generan durante las primeras fases de desarrollo cristalino. La problemática surge puesto que esta evolución se desarrolla en un medio húmedo y es muy sensible a la presencia del CO₂.

Por tanto, si se pretende observar un conjunto de intervalos dentro de una secuencia temporal específica es necesario aislar la muestra del exterior. Es preciso además aislar cada muestra dentro de un intervalo temporal específico - con intervalos muy próximos entre sí, como 3 minutos 20 segundos- con lo que el sistema de embutición debe ser técnicamente viable.

A parte de mantenerse aislada del aire y conservar su humedad, debe lograrse que la muestra conserve las posiciones originales de los cristales (disposición y relación de las partículas entre sí) para evaluar cómo se interrelacionan entre ellas.

El procedimiento de extracción y embutición de muestras desarrollado para este estudio se ha considerado suficientemente novedoso -dentro del estudio de los

materiales y técnicas que nos ocupan- que ha sido patentado (núm. de patente en la OEPM⁷⁰P201531165 referencia 15-1649).

El procedimiento permite observar la disposición del film húmedo evitando su deformación total, permitiendo el estudio del desarrollo cristalino que se produce dentro un determinado intervalo temporal.

La figura 29 corresponde a una muestra donde se aplicó el nuevo procedimiento de extracción de muestras a la totalidad del espécimen pero sólo se aplicó el procedimiento nuevo de embutición de muestras de manera parcial. A la área derecha de la imagen se observa la región de la muestra con el nuevo sistema de embutición, mientras la parte izquierda se embutió utilizando el sistema habitual. Como se observa, la parte izquierda no permite diferenciar el conjunto de las partículas, se aprecia una masa densa y continua de color amarillento donde las propiedades ópticas de las partículas no son visibles. En cambio, en la parte derecha se pueden observar las partículas individualmente (las que no se observan es porque están en extinción óptica, pero aparecen al rotar el revólver del microscopio).



Figura 29. Imagen a 100x tomada a partir de una muestra parcialmente embutida con el nuevo procedimiento elabora para esta investigación.

La optimización del sistema de extracción y embutición de muestra se podrá valorar en el apartado dedicado íntegramente a observaciones mediante POM.

5.5. Equipos y métodos experimentales

Las técnicas instrumentales utilizadas para llevar a cabo esta investigación han sido las siguientes:

- **POM** para poder caracterizar morfológica y ópticamente la evolución a tiempo real de las partículas que conforman el film superficial sobre el que se realiza el fresco.
- **IMAGEJ** procesador de imagen. Mediante el procesamiento de imágenes obtenidas con POM se ha estudiado la evolución en el tiempo de la distribución de los tamaños de partícula.

⁷⁰ Oficina Española de Patentes y Marcas.

- **SEM-EDS** para la caracterización composicional de las partículas y para la observación de la morfología de las partículas de tamaños menores (nanopartículas).
- **FTIR** para analizar el tipo de compuestos presentes en la muestra, su grado de cristalinidad y realizar una valoración semi-cuantitativa de los compuestos.



Figura 30. Diagrama de equipos y métodos instrumentales elaborado para la caracterización del film superficial del enlucido de cal en pasta pintado al fresco.

5.5.1. POM. Microscopio óptico petrográfico.

Técnica de microscopía clásica en disciplinas tales como la petrografía, la geología y la arqueología. El microscopio óptico petrográfico es una herramienta que nos permite observar muestras a luz transmitida. Esta luz puede atravesar libremente la muestra (LT transmitted light) o puede ser interceptada por distintos polarizadores y/o filtros.

Mediante dos polarizadores perpendiculares entre sí (PPL y XPL, *plane polarised light* y *cross polarised light*) se puede interceptar de manera controlada el haz de luz, permitiendo que este viaje solo en un ángulo concreto. Esto permite caracterizar el comportamiento óptico de los componentes de una muestra en

términos de isotropía, anisotropía, índice de refracción, birrefringencia, colores de interferencia...

Cada partícula muestra unas respuestas ópticas concretas que permiten su identificación. Para conseguir los objetivos de esta investigación era fundamental poder observar y describir las características morfológicas y ópticas particulares de los polimorfos del carbonato cálcico, así como la relación entre los diversos especímenes, la distribución de tamaños de partícula, etc...

La preparación de las muestras se ha realizado siguiendo el sistema de embutición diseñado *ex profeso* para este estudio -patentado-. La figura 31 es un ejemplo del tipo de imágenes estudiadas mediante POM.

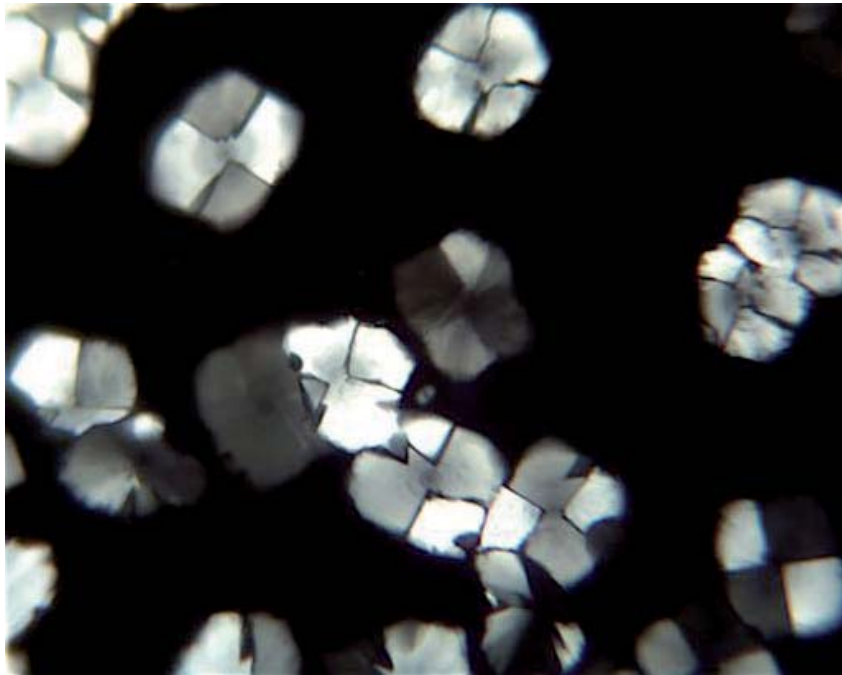


Figura 31. Ejemplo del tipo de imagen obtenida a POM mediante el sistema de extracción y embutición de muestra desarrollado en este estudio. La imagen está tomada a x400 y XP. Film superficial del enlucido donde se puede apreciar la morfología y algunas características ópticas de los cristales de carbonato cálcico que se están desarrollando entre 10-15 días tras la ejecución de la pintura al fresco.

El equipo utilizado es el microscopio petrográfico PM-2085 de *Motic Microscopes*. Cuenta con 4 objetivos que permiten aumentos de x40, x100, x400, x1000. Incorpora dos láminas accesorias de $1/4$ de λ y λ para poder observar las variaciones en las longitudes de onda así como la lente de Bertrand para obtener figuras de interferencia.

Tiene acoplada una cámara digital *Moticam 1sp 1.3MP* para poder realizar la observación en pantalla. El software *Motic Images Plus 2.0* permite el estudio y medición de las partículas y tratamientos de imagen de diversa índole.

5.5.2. Procesamiento de imágenes de POM para contaje y medición de partículas con *ImageJ*.

ImageJ es un programa de procesamiento de imagen digital de dominio público desarrollado en el NIH (desarrollador principal Wayne Rasband). Mediante este programa y los plug-ins escritos por los usuarios se pueden solucionar muchas cuestiones sobre el procesado y análisis de imágenes para la obtención de datos. Puede calcular área y las estadísticas de valor de pixel seleccionadas por el usuario, puede medir distancias, ángulos, es compatible con funciones estándar de procesamiento de imágenes como operaciones lógicas y aritméticas entre imágenes, detección de bordes, filtrado de mediana, convolución.., entre otras múltiples posibilidades. Se emplea en muchísimos campos de estudio donde se precisa procesado de imágenes como la biología, la medicina y la física, entre otros.

5.5.2.1. Obtención de las imágenes para procesamiento de datos.

Como se ha comentado anteriormente, para poder valorar como evoluciona el film superficial que se genera sobre el enlucido de cal -film sobre el que se aplica el fresco- se estableció un procedimiento nuevo para la extracción de muestras dentro de una secuencia temporal concreta. Del conjunto de muestras extraídas se obtuvieron imágenes para la caracterización de las partículas presentes en el film. Paralelamente, se tomaron imágenes de todos los intervalos temporales bajo condiciones específicas iguales para todas las muestras. De este conjunto de imágenes tomadas bajo los mismos parámetros se realizó el tratamiento de imagen que permitió el contaje y la medición de las partículas de cada muestra, con el objeto de analizar la distribución de los tamaños de partícula. Estas condiciones eran las siguientes:

- **X 400:** a 400 aumentos se consideró que la imagen obtenida es representativa del volumen total de la muestra.
- **Distancia focal fija.** El macro enfoque se fija en una distancia concreta. El micro-enfoque se ajustó lo imprescindible para afinar la imagen. Sólo quedarán dentro del rango del contaje las partículas de una profundidad de campo concreta (el plano de enfoque).
- **Intensidad fija de la fuente de iluminación.**
- **Opertura de diafragma fija.**
- **Posición fija del condensador inferior**
- **XP. Las imágenes fueron tomadas en XP** (nícoles/polarizadores cruzados). El material a observar tiene un índice de refracción (IR) similar al de la resina de embutición, llegando a ser parcialmente invisible. Esto dificulta el uso de programas de procesamiento de imagen. Para ello, después de un largo proceso de prueba y error, se optó por elegir el polarizador que permitía mejor observación y procesamiento de imagen. Se tuvo en cuenta que los minerales que han sido objeto de este estudio presentan extinción simétrica

total (desaparecen-aparecen a la vista al girar la platina del porta-muestras). Es decir, bajo XP sólo se puede ver ópticamente un porcentaje determinado del volumen total del espécimen observado, el resto de la muestra no puede ser observada ópticamente. Se aceptó el porcentaje de muestra visible a XP como muestra total. Posteriormente la imagen digital obtenida es binarizada, simplificándola a los valores 0-1. Esta simplificación deja al margen cuestiones como la intensidad variable de luz transmitida por cada cristal. Es decir: si el cristal permite la transmisión de luz, tanto el valor máximo como el mínimo⁷¹, se ha considerado 1 y si no hay transmisión de luz -cristal en posición de extinción total- se ha considerado 0. De esta manera se puede valorar en conjunto la población de partículas que se puede visualizar al margen de las propiedades ópticas que presentan en aquella posición determinada. Los cristales que presentaban en extinción completa - invisibles- obviamente no entran dentro de la población estudiada.

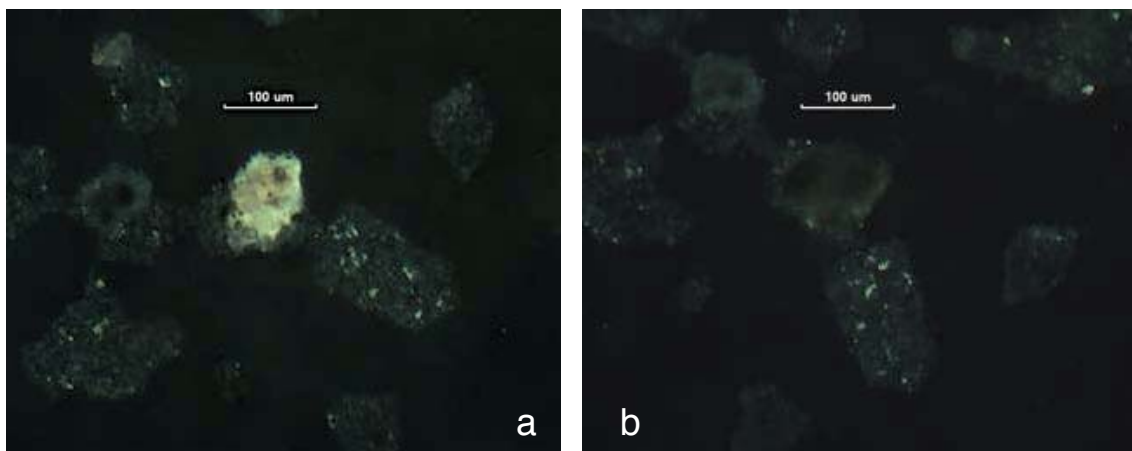


Figura 32. Imágenes a y b. Posición de iluminación plena (a) y extinción (b) de un cristal de portlandita a 100x XPL (polarizador cruzado).

5.5.2.2. Procesamiento de la imagen con *ImageJ*.

La imagen obtenida mediante POM se procesa mediante el programa *ImageJ*. En este programa se ejecutan las siguientes acciones:

- **Calibrado de imagen.** La imagen inicial -fig. 34 a- tiene un tamaño de 1.280 x 1.024 px. En el momento de la toma de imagen se ha insertado un escalímetro en micras. Este escalímetro es extrapolado mediante el programa a su valor en pixeles. La imagen pasa a ser apta para cualquier medición dentro del programa *ImageJ*.
- **Filtrado** de la imagen para delimitar las áreas de las partículas -fig. 34 b-.

⁷¹ A XPL hay posiciones concretas para la extinción total -invisibilidad-, y para la plena iluminación -posición de máxima transmisión de luz-. Entre ambas posiciones se da la situación de extinción parcial, que es toda aquella posición en la que hay transmisión de luz pero no es plena. Del ángulo concreto de extinción total se pasa gradualmente al ángulo concreto de plena iluminación.

- **Binarización de la imagen a 8 bits -fig. 34 c-**
- **Aplicación de un rangos fijos de umbral -proceso conocido como *threshold*-**. Este proceso convierte la imagen de 8 bits en una imagen pseudo-binaria. Esto permite seleccionar el valor umbral del pixel en una escala de 0 a 255 a partir de lo que se asignará el valor 0 (negro) y 1 (blanco). De esta manera se seleccionan automáticamente las partículas, separadas ya del fondo. Se puede a su vez controlar los contornos externos hasta el llenado completo de las partículas -si fuera necesario-. Hay que tener en cuenta que según los rangos aplicados en *threshold* el conteo puede ser más o menos preciso. Por eso es importante disponer de las imágenes originales a POM para poder compararlas en el momento del conteo. Si, por ejemplo, el programa agrega partículas claramente separadas, el rango debe ser rectificado. Como las imágenes procesadas son muy similares fue posible establecer unos rangos determinados.
- **Filtro de relleno de oquedades internas**. Este filtro se utilizó puntualmente para rellenar cristales grandes que presentaban extinción parcial.
- **Filtro de separación de partículas que se presentan en contacto**. Este filtro se utilizó puntualmente para separar cristales que al estar en contacto son interpretados como una unidad -previa comprobación que esa unión existe mediante las imágenes de POM-
- **Set-up de parámetros para la medición**. El programa puede realizar mediciones de varios parámetros, que deben ser seleccionados a priori. La figura 33 muestra los parámetros que se pueden obtener mediante el programa. Los datos obtenidos se expresarán en la unidad de la imagen -en este caso, como la imagen ha sido calibrada en micras la medición que se obtiene es en micras-. Juntamente con las mediciones obtenidas el programa genera una imagen de conteo en el que cada partícula tiene un localizar numérico -fig. 34 d-

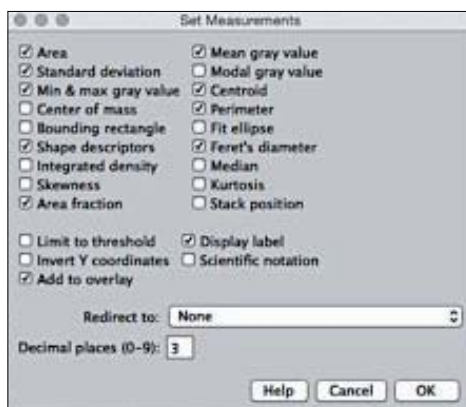


Figura 33. Cuadro de parámetros disponibles en el programa.

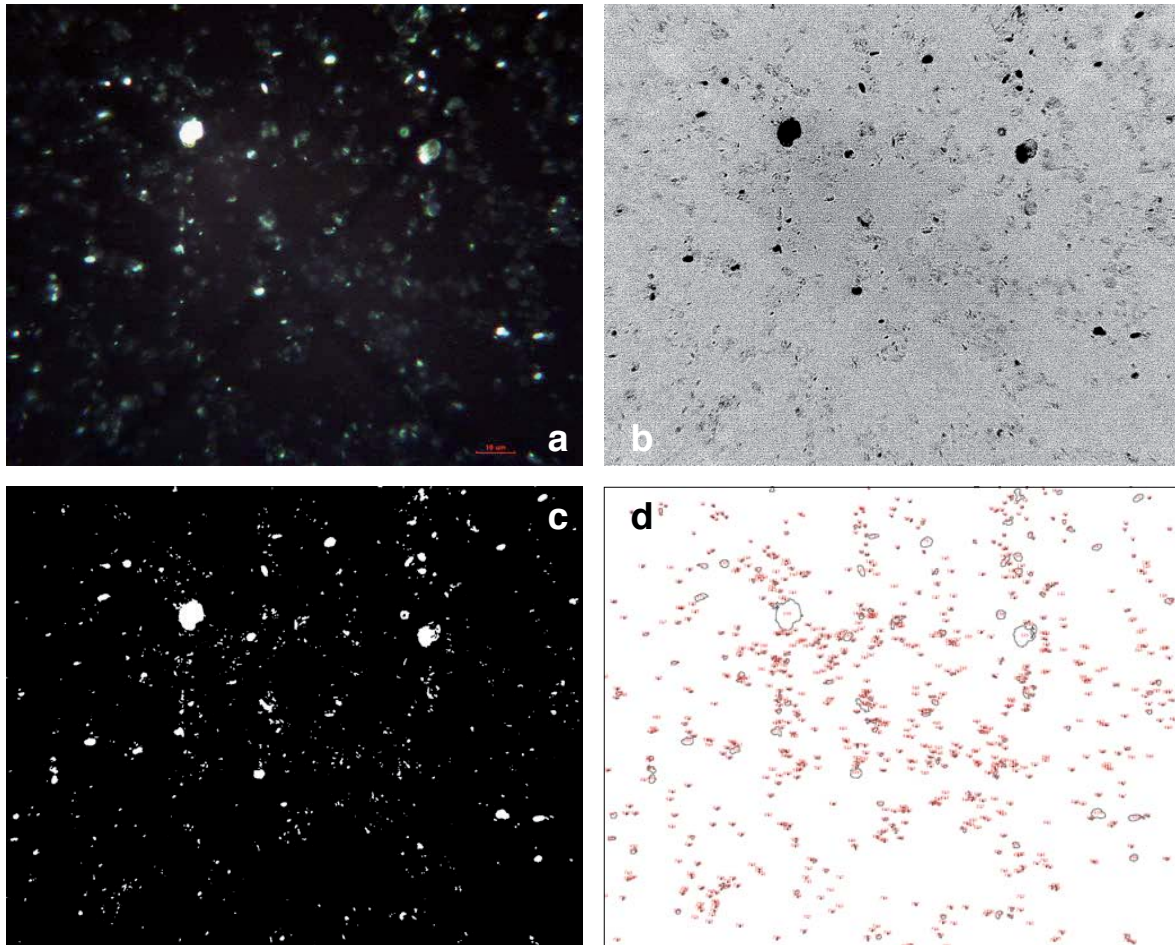


Figura 34 a,b,c,d. Desarrollo del procesado de imagen a partir de la imagen original, en este caso imagen de una muestra de cal en pasta -en estado suspensión, directamente extraída del saco-, siendo **a** la imagen de POM; **b** proceso de filtrado de fondo; **c** binarización de la imagen; **d** imagen generada en el proceso de medición de partículas donde cada una de ellas presenta un localizar numérico.

5.5.2.3. Procesamiento de datos obtenidos del conteo y medición de partículas.

Mediante el procesamiento de imágenes se obtuvieron datos relativos a:

- Conteo de las partículas.
- Distribución de tamaños de partículas en función de los parámetros. El rango mínimo de medición para el tipo de imagen y el sistema de procesamiento de imagen es $0,014 \mu$ para área, $0,330 \mu$ para perímetro y $0,1\mu$ para dF. Por debajo de estos rangos, el procesador de imagen no puede realizar medición (tabla 3):

PARÁMETRO	AREA	PERÍMETRO	DIAM. MAX FERET
TAMAÑOS MÍNIMOS	-entre 0,014 -0,1 μ	-entre 0,330 -1 μ	-entre 0,1-0,9 μ
TAMAÑOS INTERMEDIOS	-entre 0,2 -1,99 μ	-entre 2 -10 μ	-entre 1-4,99 μ
TAMAÑOS MÁXIMOS	-entre 2-15 μ	-entre 11-35 μ	-entre 5-10 μ

Tabla 3. Parámetros de medición y rangos.

ÁREA μ	C.PASTA	C.PASTA
	0m 0s Núm. partículas	0m 0s %
0,014	118	14,71%
0,03	55	6,86%
0,05	57	7,11%
0,07	73	9,10%
0,09	21	2,62%
0,1	258	32,17%
0,014-0,1 μ	582	72,57%
0,2	101	12,59%
0,4	35	4,36%
0,6	15	1,87%
0,8	14	1,75%
1	10	1,25%
1,2	4	0,50%
1,4	6	0,75%
1,6	4	0,50%
1,8	0	0,00%
0,2-2 μ	189	23,57%
2	7	0,87%
2,5	5	0,62%
3	5	0,62%
3,5	3	0,37%
4	5	0,62%
4,5	0	0,00%
5-7	3	0,37%
7-9	1	0,12%
9-11	0	0,00%
11-13	0	0,00%
11-15	0	0,00%
15 +	2	0,25%
2-15 + μ	31	3,87%
total partículas	802	100 %
control	802	100,0%
0,014-0,1 μ		72,57%
0,2- 2 μ		23,57%
2-15+ μ		3,87%
0-2 μ		96,13%

Tabla 4. Ejemplo de tabla excel para el parámetro área donde se refleja la distribución de el volumen total de partículas y su distribución por tamaños.

La compilación de los datos para cada intervalo temporal permite apreciar la evolución de la distribución del tamaño de partículas en los tres parámetros estudiados. El número de partículas total no es tenido en cuenta en esta evaluación por la cantidad de variables derivadas de el sistema de extracción de la muestra, la obtención de la imagen en POM y su posterior procesamiento. Para poder comparar datos estos se traducen a porcentajes que si son comparables.

5.5.3. SEM-EDS.

Se trata de una técnica microscópica que utiliza un haz de electrones acelerado para formar una imagen. Destaca por su alta resolución y su gran profundidad de campo -mejor enfoque y de un área mayor- que permite obtener una imagen tridimensional. Permite el análisis por:

- **SE:** la imagen con mejor resolución se obtiene mediante este sistema. La imagen es generada por los electrones secundarios(SE). La energía que pierden los electrones al incidir sobre la muestra hace que otros electrones salgan despedidos y son éstos los que producen la imagen a SE.
- **BSE:** la imagen composicional se obtiene mediante este sistema. Se obtiene una imagen (en escala de grises) de contraste atómico de los elementos de la muestra. Los elementos más ligeros muestran un tono gris oscuro y al ir aumentando el peso atómico el color se aclara progresivamente hacia el blanco.
- **EDS:** este sistema de microanálisis proporciona información sobre la composición elemental mediante el espectro y el análisis semicuantitativo. Se puede aplicar sobre un punto, una línea multipunto o una superficie. El espectro muestra la energía dispersada en un gráfico en el que se relacionan la energía de los rayos X y el número de fotones para cada nivel de energía.

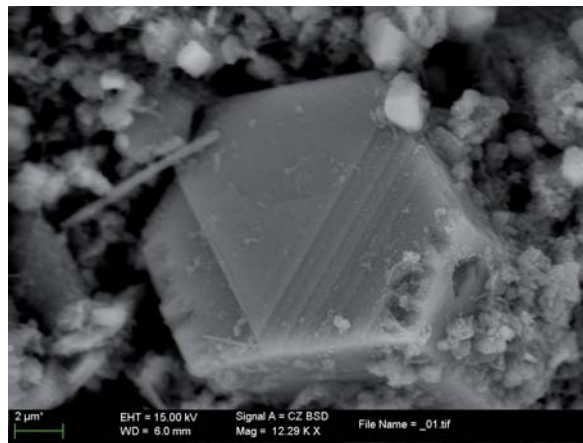


Figura 35. Imagen obtenida en SEM donde se puede apreciar un característico cristal prismático de portlandita en proceso de disolución.

La obtención de muestras viables para SEM-EDS es relativamente sencilla y solamente es preciso que el espécimen sea conductor, característica que se logra mediante su metalización con oro o carbono. En este caso se ha optado por metalizar con oro puesto que la identificación del carbono (C) era esencial para el objeto de estudio de esta tesis -la metalización con carbono se solaparía con el carbono presente en la muestra-.

Mediante esta técnica se han caracterizado tanto aspectos de la morfología cristalina como aspectos composicionales, incluyendo análisis semi-cuantitativo que aportan información para evaluar la evolución de determinados compuestos en el tiempo.

Para la presente tesis se ha utilizado el microscopio EVO ® MA 10 con EDS Oxford INCA de la UAB.

5.5.3.1. Criterios para el extracción de muestras.

Siguiendo con el criterio establecido para las técnicas analíticas previas, se han realizado probetas de pintura al fresco de las que se han extraído el conjunto de muestras analizadas. Estas probetas se han ejecutado siguiendo los mismos criterios técnicos y parámetros ambientales aplicados en las probetas anteriores. Es decir, las muestras analizadas mediante SEM-XEDS han sido extraídas de probetas realizadas *ex professo* en las mismas condiciones y con los mismos materiales que las muestras analizadas en las técnicas analíticas descritas anteriormente.

El único material que no es el inicial es la cal en pasta. El lapso temporal entre unas analíticas y otras no permitía la utilización del mismo saco de cal en pasta inicial, puesto que el material había envejecido. En esta investigación no se pretende juzgar el envejecimiento de la cal en pasta y por este motivo se utilizan cales con periodos de envejecimiento similares, que en este caso son cales menores a 1 año. Lo que se ha mantenido constante para todas las probetas realizadas en esta investigación es el proveedor comercial de la cal en pasta.

Se han priorizado los intervalos temporales que han sido significativos en dos áreas de este estudio:

- en la distribución de los tamaños de partícula.
- en la inspección visual de la técnica pictórica.

5.5.4. FT-IR.

Se trata de un método de espectroscopia específico para determinar funciones/reacciones químicas mediante IR. Se utiliza la radiación infrarroja para captar los movimientos moleculares a través de un programa computerizado. La mayoría de los compuestos revelan su componente distintivo siguiendo el siguiente proceso: se expone la muestra a la radiación infrarroja y seguidamente el compuesto emite una energía expresada en una longitud de onda (λ) específica que se representa en un espectro. Mediante la ecuación matemática conocida como Transformación de Fourier la señal espectral que toma el procesador informático (dominio de tiempo⁷²) es traducida en dominio de frecuencia (ν).

El FTIR puede analizar simultáneamente muchas sustancias aunque sean trazas muy pequeñas, tanto si la sustancia es sólida o líquida. Puede medir soluciones que tengan moléculas de agua (que es absorbida en el análisis IR tradicional), lo que es especialmente interesante para esta investigación. El espectro que se obtiene muestra el movimiento de los enlaces del compuesto al someterlo a la radiación IR. Este movimiento es una vibración que da lugar a la emisión de una energía que se mide en longitud de onda. El espectro -de absorción- relaciona entonces la longitud de onda frente a un haz de radiación. El análisis de los picos distintivos del espectro resultante se puede atribuir a los componentes del

⁷² Es un método espectroscópico que utiliza la variación de la potencia alta, potencias que no son toleradas por ningún transductor óptico. Esta potencia alta es modulada por el interferómetro de Michelson para producir frecuencias bajas y medibles.

compuesto en cuestión ya que la moléculas que reaccionan al IR presentan un pico distintivo de energía (patrón) fácilmente identificable.

Integración de datos

A través del estudio mediante FTIR se ha definido la naturaleza específica de los compuestos cristalinos que se desarrollan durante la secuencia temporal del estudio (cualitativo). Mediante la integración de los valores obtenidos con FTIR se estudiado la relación de áreas de los diversos enlaces C=O respecto diversos enlaces OH⁻ con la intención de ver si hay correlación entre el crecimiento de uno y el decrecimiento del otro.

Viendo que los picos significativos de C=O obtenidos no coincidían con los patrones establecidos para los carbonatos cristalinos de la calcita se procedió a la deconvolución de las áreas para obtener picos englobados en el área general. Con este procedimiento se puede desfragmentar en diferentes compuestos cristalinos que responden a una composición igual pero que emiten una vibración de enlace diferente debido a que su estructura cristalina no es la misma. La utilización de la deconvolución ha permitido describir el desarrollo cristalino desde el momento de aplicación de la cal en pasta hasta meses después de esta aplicación.

5.5.4.1. Criterios para el extracción de muestras.

Siguiendo con el criterio establecido para las técnicas analíticas previas, se han realizado probetas de pintura al fresco de las que se han extraído el conjunto de muestras analizadas. Estas probetas se han ejecutado siguiendo los mismos criterios técnicos y parámetros ambientales aplicados en las probetas anteriores. Es decir, las muestras analizadas mediante FT-IR han sido extraídas de probetas realizadas *ex professo* en las mismas condiciones y con los mismos materiales que las muestras analizadas en las técnicas analíticas descritas anteriormente.

El único material que no es el inicial es la cal en pasta. El lapso temporal entre unas analíticas y otras no permitía la utilización del mismo saco de cal en pasta inicial, puesto que el material había envejecido. En esta investigación no se pretende juzgar el envejecimiento de la cal en pasta y por este motivo se utilizan cales con periodos de envejecimiento similares, que en este caso son cales menores a 1 año. Lo que se ha mantenido constante para todas las probetas realizadas en esta investigación es el proveedor comercial de la cal en pasta.

Se han priorizado los intervalos temporales que han sido significativos en dos áreas de este estudio:

- en la distribución de los tamaños de partícula.
- en la inspección visual de la técnica pictórica.

Debido a que tanto la extracción de muestras de la probeta como su introducción en el portamuestras -del FT-IR- se realiza manualmente, se tomó la precaución de

realizar 3 tomas de muestra para cada intervalo⁷³. Esta triplicidad de muestreo permite comparar los 3 espectros de un mismo intervalo temporal y así valorar el grado de coherencia de los resultados obtenidos sobre un mismo intervalo temporal.

El número total de intervalos temporales analizados es 34, es decir, se realizaron 102 análisis de los que se obtuvieron los espectros y sus correspondientes integraciones de área de banda.

La caracterización de las muestras se realiza a través de la composición química de los especímenes. Posteriormente, mediante el cálculo de las áreas de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo se ha realizado la cuantificación porcentual de la variación del carbonato cálcico respecto al hidróxido de calcio. Este sistema de integración ha sido extraído de Guasch (Guasch, 2009).

La determinación de la composición química de una muestra determinada se lleva a cabo mediante el uso de un espectro a partir de una probeta patrón. En las muestras de este estudio se han determinado las siguientes regiones, que están asociadas a la presencia de los minerales sujetos a observación (minerales con anión carbonato relacionado con carbonato cálcico): 1558-1256, 898-850, 890-870 y 748-674 cm^{-1} . A parte, se observan tres bandas de absorción en la región 3650-3600 cm^{-1} , 3595-2700 cm^{-1} , 1750-1558 cm^{-1} característica de los grupos hidroxilos (asociado a la presencia de hidróxidos de calcio). La siguiente tabla (5) resume las frecuencia de vibración y las relaciona con los minerales y compuestos que se rastrean en las muestras estudiadas en esta investigación.

FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN DIAGNÓSTICO DEL ESPECTRO				
Frecuencias ν (cm^{-1})	Intensidad	Asignación y comentarios	Compuestos relacionados	Posición en el espectro
3668-3595	m(ag)	vibración de tensión asociada al grupo O-H de la Ca(OH)_2	hidróxido de calcio	A
3595-2700	mf (an)	vibración de tensión asociada al grupo O-H de la Ca(OH)_2	hidróxido de calcio	B
1750-1558	m(ag)	vibración de tensión asociada al grupo O-H de la Ca(OH)_2	hidróxido de calcio	C
1558-1256	d(an)	ν_3 – vibración de tensión asimétrica asociada al grupo CO_3^{2-}	carbonato cálcico	D
898-850	h	ν_2 – vibración de flexión asimétrica asociada al grupo CO_3^{2-} ; vibración de flexión fuera de plano asociada al catión Ca^{2+}	carbonato cálcico	E

⁷³ La extracción de la muestra fue realizada por la misma profesional. Así mismo, la manipulación de la muestra en el portamuestras del FT.-IR fue realizada por la misma técnica de laboratorio. De esta manera se intenta mantener constantes las variables manipulativas de ambos procedimientos.

FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN DIAGNÓSTICO DEL ESPECTRO				
748-674	h	ν_4 – vibración de flexión simétrica asociada al grupo CO_3^{2-}	carbonato cálcico	F

Tabla 5. Frecuencias de absorción diagnósticas del anión carbonato presentes en los espectros de las muestras de las probetas de pintura al fresco. Acrónimos: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: mediana; (d): débil; (ag): aguda; (am): ancha; (h): hombro.

A continuación se muestra uno de los espectros del estudio para ubicar los picos de las frecuencias de vibración detalladas anteriormente y relacionarlos con los diferentes compuestos presentes en la muestra.

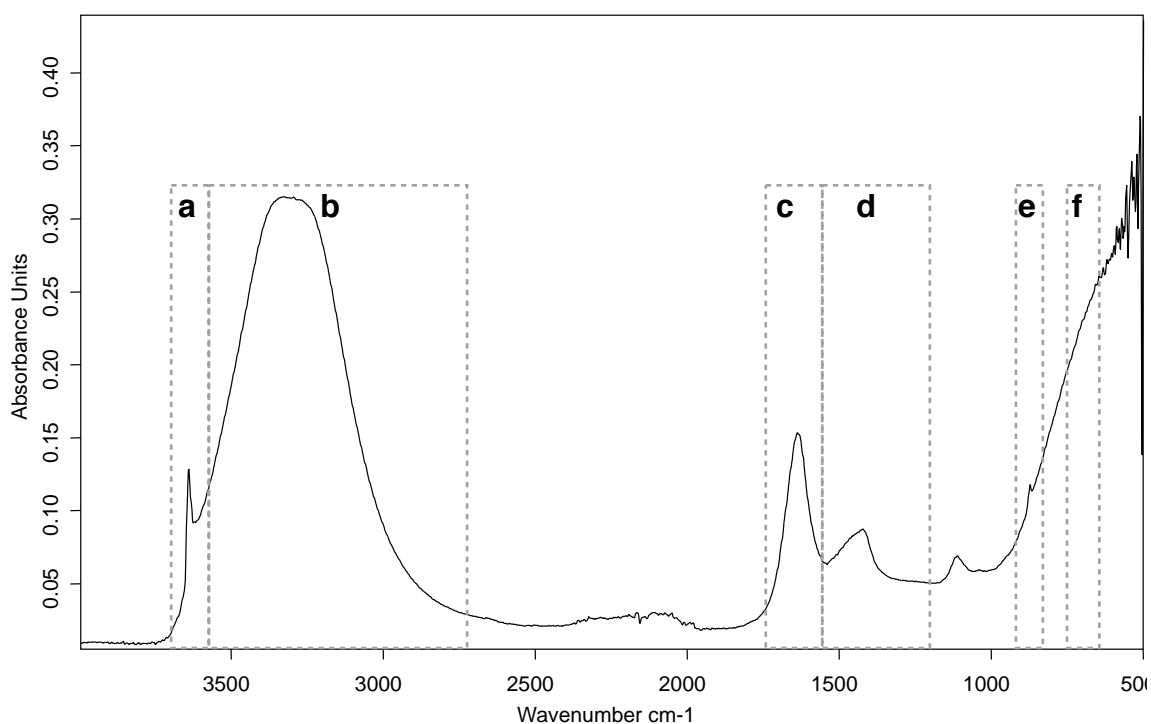


Figura 36. Se han señalado en el espectro correspondiente al agua de cal las áreas de banda relacionadas con los diferentes compuestos según las bandas de frecuencia de vibración.

El análisis por Espectroscopía de Infrarrojo se realiza en el laboratorio del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia bajo la dirección de la Dra. Teresa Doménech y la supervisión de la Dra. Laura Osete. El laboratorio cuenta con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier VERTEX 70 (Bruker Optics) con un sistema de reflexión atenuada (ATR) y con un detector FR-DTGS con recubrimiento per a estabilizar la temperatura. Número de rastreos acumulados: 32; resolución: 4 cm^{-1} Software OPUS.

Esta técnica se utiliza para la caracterización química y mineralógica de los componentes orgánicos y inorgánicos presentes en las muestras analizadas. La muestra no necesita molturación previa.

Descripción de las fases de carbonato cálcico en la superficie de enlucidos de cal en pasta pintados al fresco.

6. RESULTADOS.

Descripción de las fases de carbonato cálcico en la superficie de enlucidos de cal en pasta pintados al fresco.

6.1. Caracterización de partículas mediante POM.

Para la caracterización del film y las partículas que lo componen se siguió el siguiente diagrama.

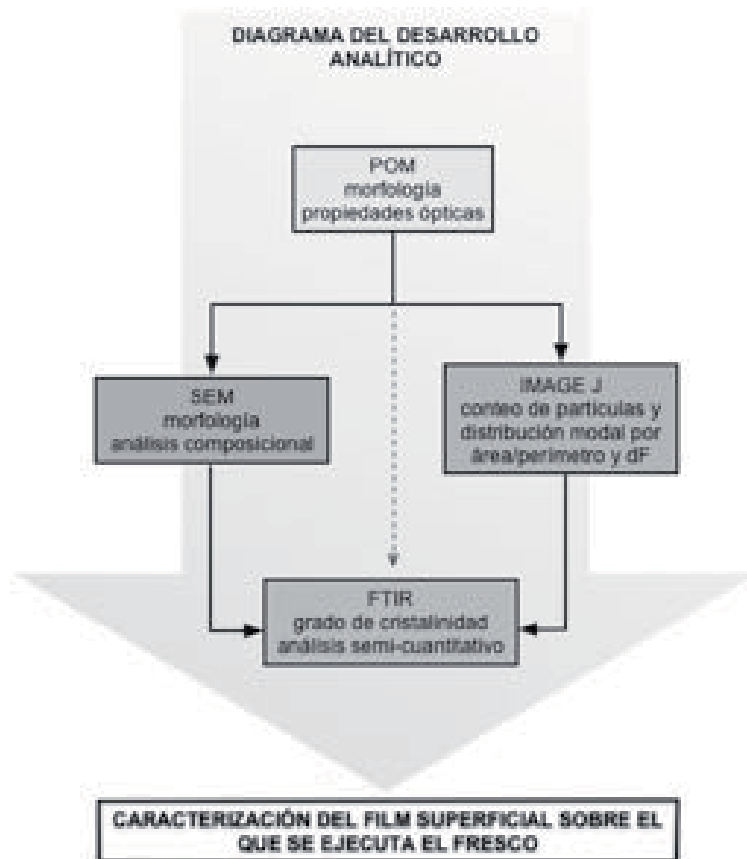


Figura 37. Diagrama del desarrollo analítico.

Es importante señalar que se considera fundamental iniciar la observación de este tipo de materiales con POM. Los materiales cristalinos objeto de este estudio están sobradamente caracterizados en muestras aisladas, pero no en muestras húmedas. Gracias a la optimización del sistema de extracción y embutición de muestras se han obtenido imágenes de la evolución de las fases cristalinas de la superficie de los enlucidos de cal en pasta no vistas hasta ahora.

El estudio de las imágenes obtenidas mediante POM y su posterior procesamiento con el programa *ImageJ* ha sido la pieza clave para deducir los procesos que se desarrollan en el susodicho film -durante la secuencia temporal concreta estudiada en esta tesis-.

El posterior análisis con SEM-EDS y FT-IR han confirmado algunos de estos procesos y han arrojado luz sobre algunos otros.

Se reivindica aquí la importancia del uso del POM como instrumento indispensable para el entendimiento de muchos procesos de nuestro campo de estudio y como fase previa al resto de los análisis.

DIAGRAMA DE RELACIÓN ENTRE PROCESO DE FABRICACIÓN-COMPUUESTO-TÉCNICA PICTÓRICA.

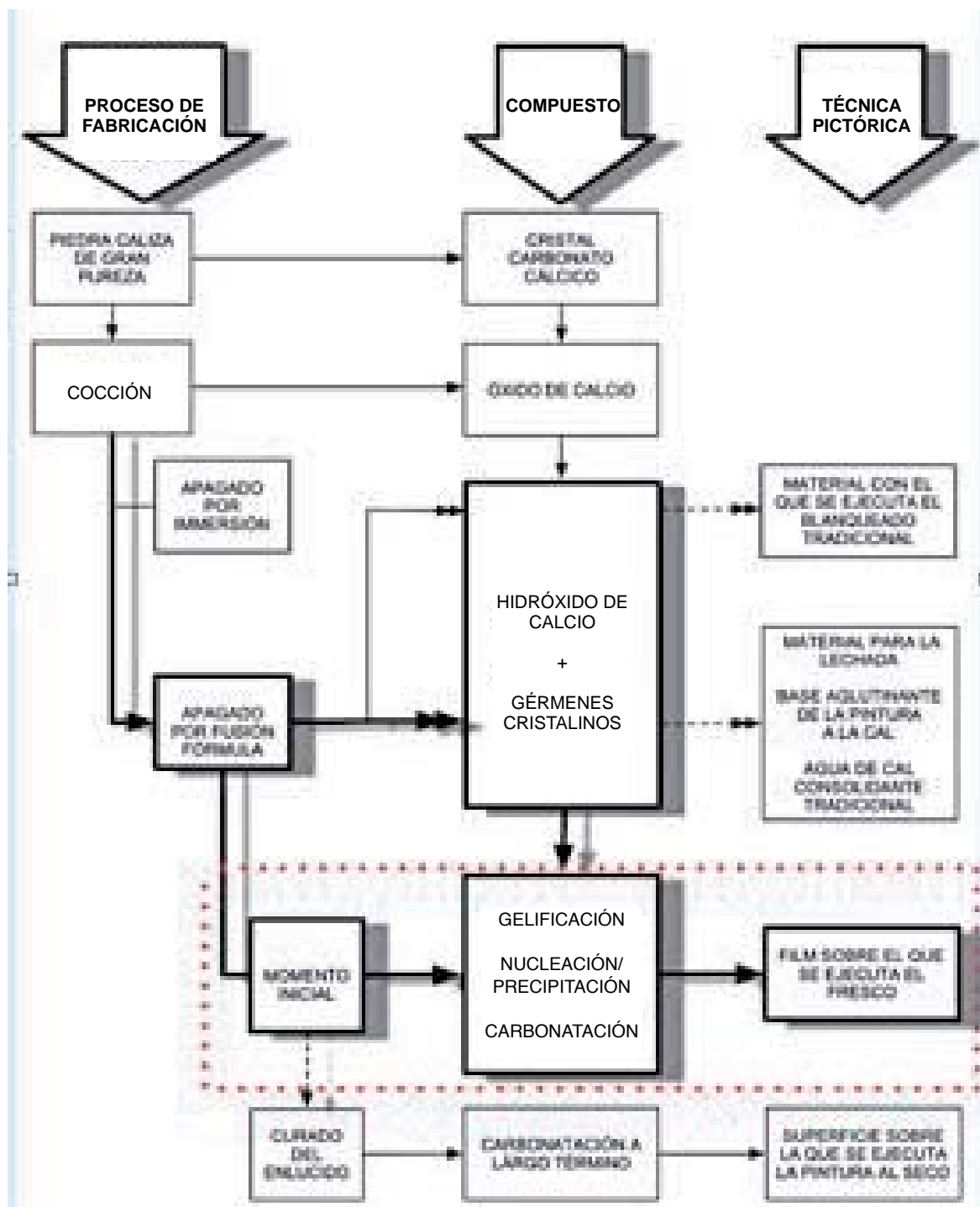


Figura 38. Diagrama de flujo que relaciona procedimiento de fabricación-compuesto- técnica de aplicación y artística. El recuadro en rojo delimita los campos objeto de esta investigación.

El objetivo del estudio mediante POM era la caracterización morfológica del film sobre el que se ejecuta el fresco. En el diagrama (figura 38) se ha remarcado los campos que se han estudiado, tanto desde el punto de vista de los procesos de manufactura del producto como del punto de vista cristalino y de la técnica pictórica.

Una de las cuestiones más importantes de esta investigación ha sido la delimitación exacta de la zona de la muestra que es objeto de estudio. Debe quedar claro que no se trata del estrato final donde se ejecuta el fresco, entendido como el estrato formado por cal en pasta sola -conocido como *intonaccino*, *relliscat* (cat.), *reenlucido* o *albarium* (lat.), según la terminología que se quiera usar- si no el film que se genera precisamente sobre esta superficie. La figura 39 explica con mayor precisión este aspecto.

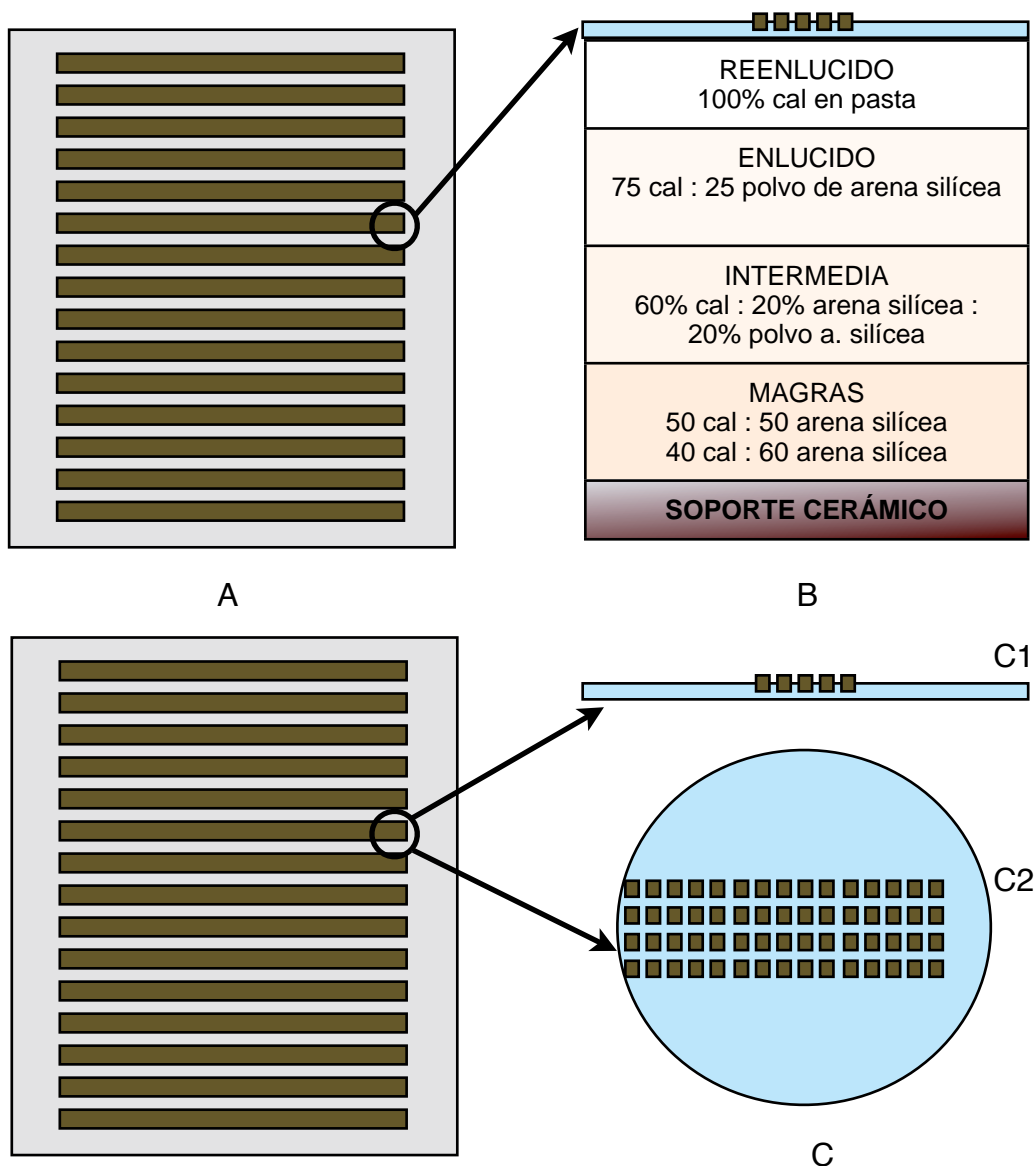


Figura 39. A. Vista de la probeta de pintura al fresco de franjas de tierra sombra natural sobre *reenlucido* de cal en pasta sin teñir. B. Croquis de la estratigrafía correspondiente a este tipo de técnica, donde los pequeños cubos representan las partículas de pigmento y el estrato en azul claro representa el film que es objeto de estudio. C. Disposición de las muestras extraídas en este estudio siendo C1 una muestra perpendicular al plano de estudio -estratigrafía clásica- y C2 una muestra extraída en paralelo al plano de estudio -sobre éste directamente-.

Para el estudio de este film se ha hecho uso de ambos planos de estudio -el perpendicular/C1 y el paralelo/C2, pero utilizando metodología diferentes. Para el estudio en POM se ha utilizado la muestra extraída directamente sobre el plano de estudio/C2 mientras que el estudio en estratigrafía/C1 se ha llevado a cabo mediante técnicas de microscopía electrónica. A continuación se expone una imagen de una muestra del tipo que se ha estudiado mediante POM (fig. 40).



Figura 40. Imagen obtenida a 1.000x XP a los 30 minutos de ejecución del fresco.

Como se ha explicado en el apartado de preparación de muestras, la técnica al fresco se ha ejecutado para constatar que sobre la superficie se iniciaba el periodo de ejecución del fresco, pero el estudio se ha acotado a las zonas sin pigmento para poder observar sin impedimentos el desarrollo del susodicho film, de difícil observación por su propia naturaleza.

Esto no significa que no se hayan estudiado muestras con pigmento. Se han estudiado algunas muestras pigmentadas para poder observar como las partículas del film interaccionan con las partículas del pigmento, pero las variables que introduce la naturaleza específica del pigmento utilizado son tantas que entorpecerían el objetivo de estudio principal. La interacción del film con el pigmento en función de su tipología se considera otra línea de investigación.

6.1.1. Descripción de la morfología y las propiedades ópticas de los materiales compositivos de la cal en pasta y de los enlucidos que se ejecutan con ella.

La optimización del sistema de embutición desarrollado durante esta investigación ha permitido obtener imágenes que han aportado algo de luz al entendimiento de los procesos que se suceden sobre la superficie de un enlucido/*reenlucido*. Esta optimización ha permitido una la observación de aspectos morfológicos y propiedades ópticas a partir de una muestra en estado húmedo, pudiéndose observar la evolución de las partículas compositivas. Pasemos a su descripción.

Mediante el POM se pueden observar características fundamentales para la caracterización e identificación de los minerales. Esto se puede llevar a cabo gracias a la observación a luz transmitida y a la interceptación de ésta luz por láminas polarizadoras plana/cruzada (XP y PP), láminas accesorias ($1/4 \lambda$ y 1λ) y la lente de Bertrand. Estos dispositivos controlan aspectos de la luz que es transmitida a través del mineral. Las características de la luz transmitida son propias para cada mineral facilitando su identificación.

El uso de polarizadores o láminas accesorias que se utilizan preferentemente para la descripción óptica ha servido de apoyo para las descripciones de los aspectos morfológicos, especialmente la forma y el tamaño.

Obviamente, el objetivo de este estudio no es la identificación del material -el material es conocido- si no arrojar luz sobre los aspectos fundamentalmente morfológicos y ópticos que se desarrollan durante las siguientes fases en términos de:

-caracterización de las partículas iniciales presentes en la cal en pasta (en el saco) :

c. química: componente principal hidróxido de calcio y carbonato cálcico.

mineral: portlandita y calcita, vaterita, aragonito, c.cálcico amorfo...

-caracterización de estas partículas en el momento de la puesta en obra:

c. química: hidróxido de calcio y carbonatos cálcicos.

mineral: portlandita y secundarios calcita, vaterita, aragonito, c.cálcico amorfo...

-desarrollo de estas partículas en las diferentes fases del intervalo temporal en el que es posible pintar al fresco:

química: carbonato cálcico (calcita y otros polimorfos), carbonatos cálcicos hidratados, y hidroxidos de calcio.

Mineral: portlandita y calcita (y otros polimorfos).

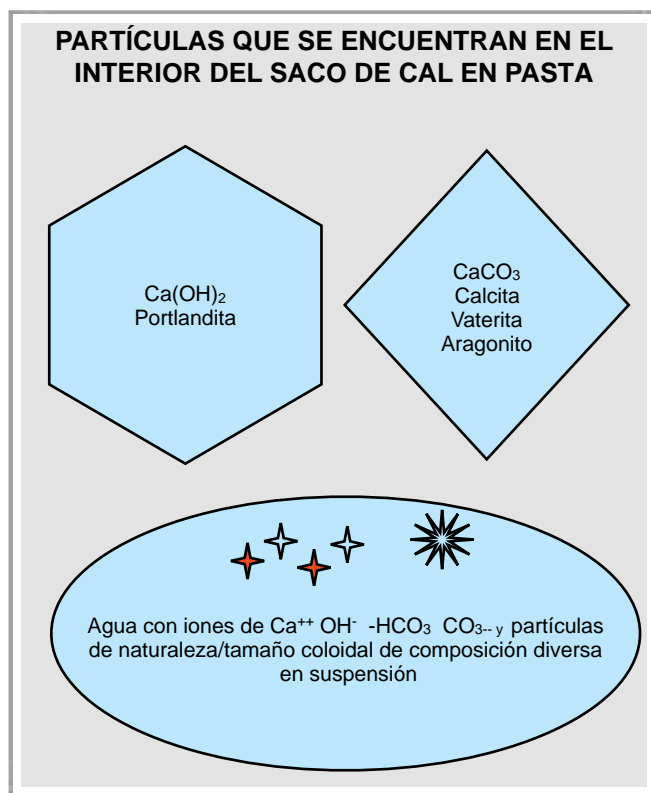


Figura 41. Representación de las partículas presentes en el saco de cal en pasta antes de su puesta en obra.

La figura 41 muestra de manera muy resumida cuales son los compuestos químicos que se encuentran en un saco de cal en pasta y los distintos minerales que se forman a partir de éstos.

A parte de las especies cristalinas bien conocidas, también se encuentran iones de Ca⁺⁺ y OH⁻ producto de la disolución del CaO en agua, ión carbonato HCO₃⁻ y CO₃²⁻, nanocristales de calcita y portlandita, y partículas de naturaleza o tamaño coloidal de composición diversa.

Para poder analizar la evolución en el tiempo de todas estas tipologías de partículas es necesario caracterizarlas previamente. A continuación se caracterizarán de forma básica las partículas observables a POM: la portlandita y las diferentes formas observadas de carbonato cálcico⁷⁴.

⁷⁴ Nota de la autora. Algunas de las imágenes que se muestran en este apartado descriptivo inicial se han repetido posteriormente el apartado sobre el desarrollo de la evolución de las partículas en el tiempo. Esta repetición será siempre por necesidades explicativas. Para su más fácil comprensión en la página par se dará la explicación de las imágenes de la página impar.

6.1.1.1. El hidróxido de calcio: la portlandita.

La **portlandita** es un mineral que no se encuentra habitualmente en la naturaleza, pero es una fase importante de los morteros y cementos. Su presencia es indicativa de un pH muy alto⁷⁵.

La descripción óptica general y específica para la portlandita es:

Color: incolora o ligeramente amarilla.

Forma: hexagonal escalenoédrica (trigonal). Forma pequeños cristales tabulares hexagonales producto de la exfoliación del cristal mayor prismático. La figura 42, obtenida mediante SEM, muestra su característica prisma hexagonal.

Relieve: bajo.

Exfoliación: basal paralela al 001.

Extinción: simétrica -al plano de exfoliación-

Colores de interferencia: segundo orden: gama de colores más o menos brillante -si cristal es grueso pueden variar-

Figura de interferencia: uniaxial negativa.

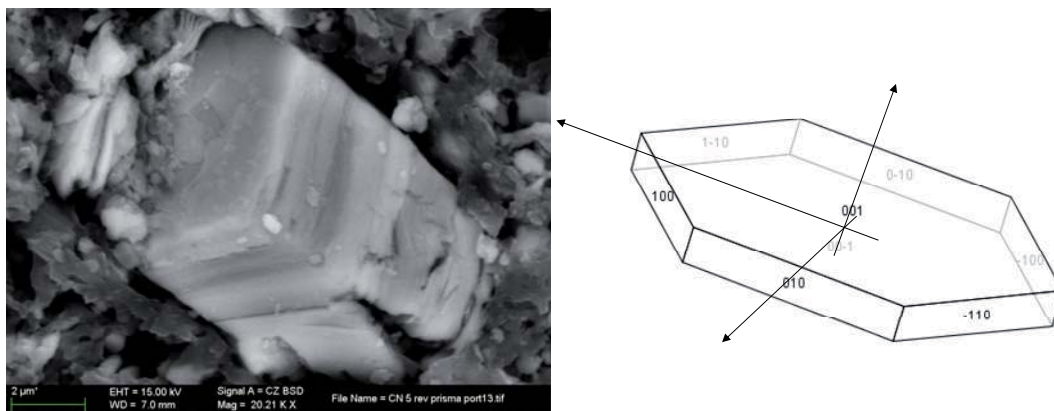


Figura 42. Izquierda. Imagen tomada en SEM-EDS en electrones retrodispersados a x20.210. Cristal prismático de portlandita en proceso de exfoliación. Derecha: direcciones principales de un cristal laminar de portlandita (Rosell, 2013⁷⁶).

La figura 43 imagen A, tomada a x1.000 XP, muestra un agregado de cristales tabulares hexagonales de portlandita al inicio de su proceso de disolución. Se disponen en forma de castillo de naipes. Exhibe colores de interferencia de segundo orden -se aprecia una gama varios de colores de aspecto perlado-. Rodeando los cristales se pueden apreciar pequeñas partículas o gérmenes cristalinos de carbonato cálcico.

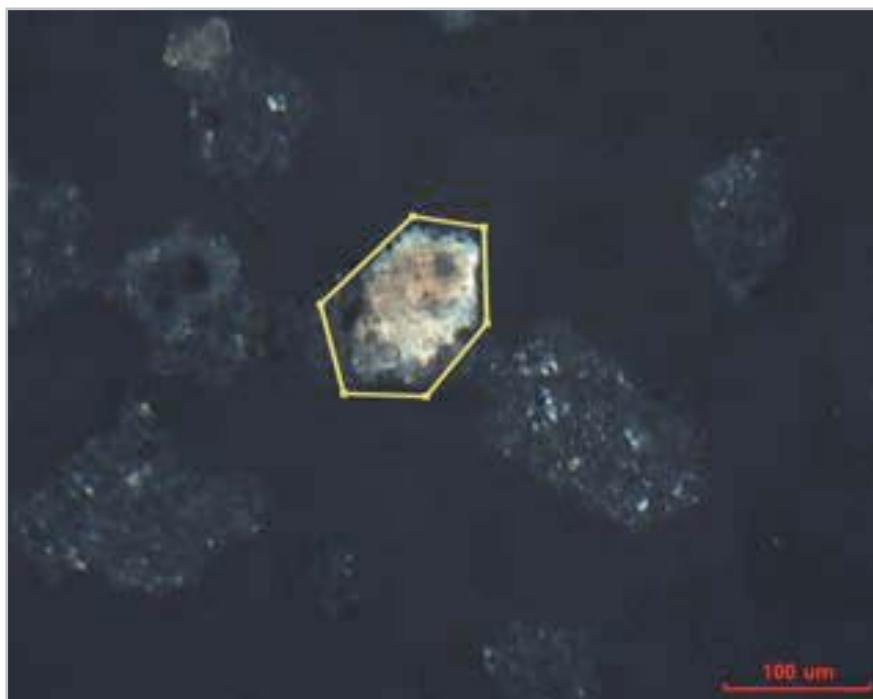
La figura 43 imagen B, a x100 XP, muestra un cristal hexagonal de portlandita en proceso de disolución avanzado. Los bordes de reacción aparecen desdibujados y la cara plana se presenta poblada de pequeños núcleos cristalinos en proceso de formación.

⁷⁵ Datos extraídos de recursos en red: <http://www.mindat.org/min-3264.html>

⁷⁶ Rosell, 2013: pág. 61.



A



B

Figura 43. A, X1000 XP. Imagen tomada 30 minutos tras la ejecución de la pintura al fresco. Agregado de cristales de portlandita en disposición de castillo de naipes. B, x100 XP, cristal de portlandita en proceso de disolución-transformación tras 60 minutos de la puesta en obra.

6.1.1.2. El carbonato cálcico

El carbonato cálcico presenta un grupo importante de polimorfos que son: la calcita, la vaterita, el aragonito y además los carbonatos cálcicos amorfos, con diversa composición molecular. Las características morfológicas y ópticas de los polimorfos⁷⁷ del carbonato de calcio son conocidas -a excepción de las variedades amorfas, muy inestables-. A continuación se describirán las características fundamentales de cada uno de ellos⁷⁸.

6.1.1.2.1. Calcita

Es el más estable de los polimorfos del carbonato cálcico, siendo uno de los minerales más comunes de la corteza terrestre. Presenta una variedad importante de formas cristalinas. La figura 44⁷⁹ es un ejemplo de algunas de las 300 formas cristalinas que puede adoptar. Su identificación por análisis a la gota es sencilla: aplicando un ácido se produce efervescencia al liberarse el dióxido de carbono en forma de gas.

La descripción óptica y específica para la calcita es:

Color: incolora, blanquecina o de tonos pastel, puede centellear.

Forma: hexagonal trigonal. Los cristales puede ser de euhédricos a ameboides. La variedad de formas cristalinas es muy extensa.

Relieve: variable.

Exfoliación: romboédrica.

Extinción: simétrica -al plano de exfoliación-.

Colores de interferencia: primer orden: -si cristal es grueso puede variar- blanco y negro, o gris.

Figura de interferencia: uniaxial negativa.

Las siguientes imágenes pertenecen a una muestra del film superficial de un enlucido de cal en pasta sin teñir que se ejecutó hace 8 años.

La figura 45 imagen A, tomada a x400 LT. Apenas se aprecia la presencia de dos cristales prismáticos. Esto se debe a que el índice de refracción de la calcita es muy similar al de la resina de embutición -circa 1,59 IR-.

La figura 45 imagen B, tomada a x400 PP. Se observan los cristales euhédricos de calcita con forma romboédrica. Su apilamiento es helicoidal a partir de un núcleo común. Se aprecia la intercesión de los dos cristales. Se trata de varios cristales bien conformados y de gran tamaño (40 μ).

En la figura 45 imagen C, tomada a x400 XP, se aprecian con mejor precisión las líneas de crecimiento -zonado- ya desdibujadas por el envejecimiento. El cristal superior aparece en extinción parcial mientras que el inferior presenta iluminación

⁷⁷ Polimorfos son aquellos minerales que tienen la misma composición química pero distinta estructura cristalina.

⁷⁸ Se describen las propiedades de las variedades cristalinas de estos compuestos que están presentes en la cal en pasta.

⁷⁹ Recursos en línea. Consultado el 2/7/2014. [Calcite_1_6.png](#)

plena. En la figura 45 imagenD, a 400λ , se aprecian detalles del crecimiento interior helicoidal, desdibujados por el envejecimiento.

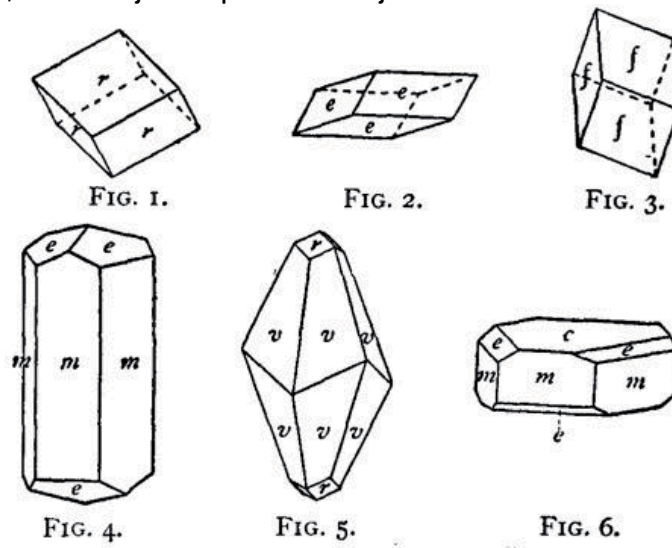


Figura 44. Algunas de las formas cristalinas de la calcita.

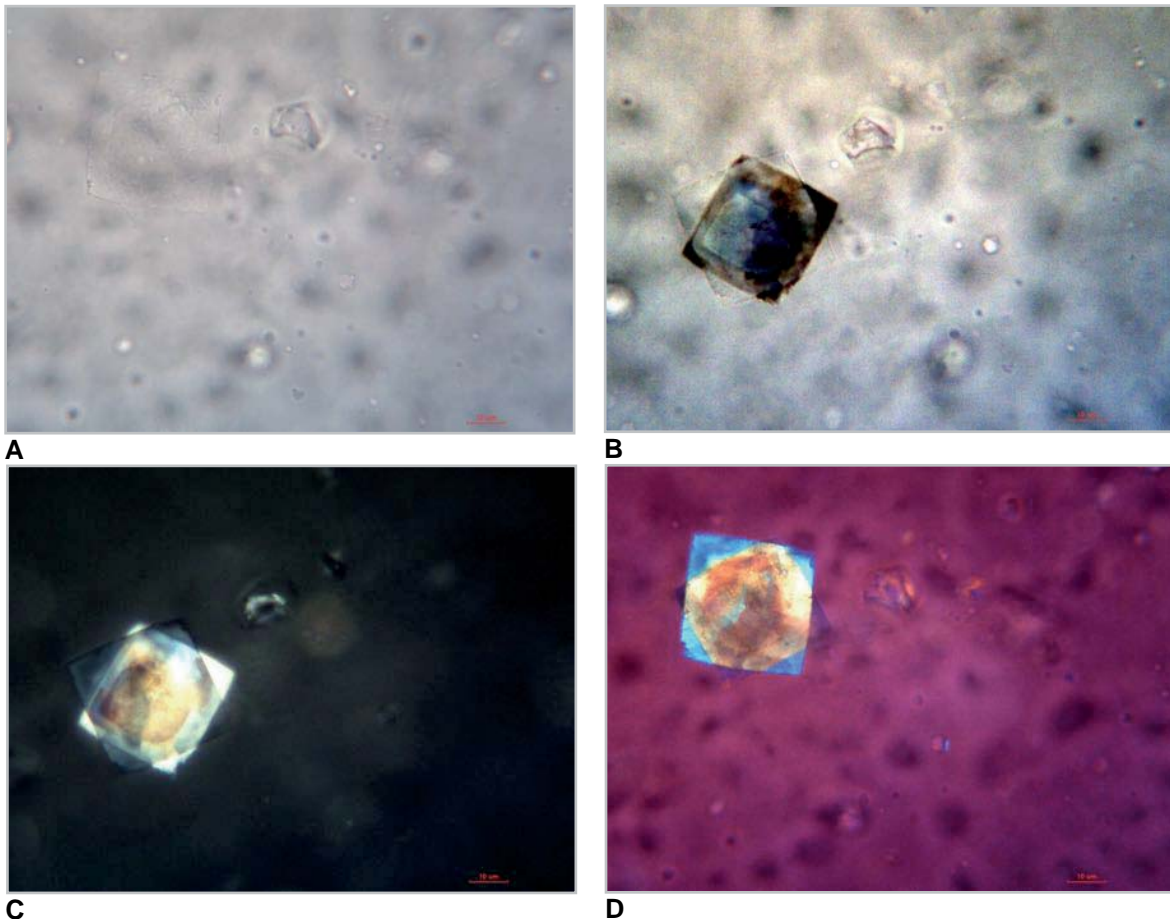


Figura 45. A/B/C/D 400λ a $LT/1/4 \lambda$ / PP/λ respectivamente. Film superficial de un enlucido de cal en pasta ejecutado en 2007. Se observa dos cristales euhédricos de calcita de crecimiento helicoidal.

6.1.1.2.2. Vaterita y aragonito

Ambos son polimorfos inestables de la calcita, y se producen en interfases de desarrollo de esta. Es decir, en el proceso de disolución de la portlandita se producen diversas fases cristalinas inestables -vaterita, aragonito y fases amorfas del carbonato cálcico -que acaban transformándose en calcita puesto que su estructura interna es más estable. También se producen como fases de desarrollo químico-minerológico de los gérmenes cristalinos presentes en la disolución o dispersión coloidal. La inestabilidad inherente de estos polimorfos hace que sea difícil su observación en POM.

Se diferencian fundamentalmente en su hábito y forma cristalina.

La vaterita presenta un hábito en forma fibras finas y en agregados esferulíticos o gavillas. Es conocida la presencia de este mineral durante las fases de desarrollo de los morteros de cal, pero la obtención de imágenes no es común, o al menos su identificación. En la figura 46 A Y B, tomadas a $\times 400$ y en $1/4\lambda$ y λ respectivamente, se muestran cristales que podrían ser de vaterita por su hábito cristalino.

El aragonito pertenece al sistema ortorrómbico. Presenta cristales de crecimiento muy rápido con hábito columnar, tabular o acicular, siendo una de sus formas características -que no exclusivas- el cristal alargado prismático piramidal.

Identificar los polimorfos mediante la técnica del POM es muy complejo. La caracterización precisa de estos materiales cristalinos se realiza mediante técnicas sofisticadas como el DRX o el FT-IR. Las imágenes C/D/E/F de la figura 46 muestran hábitos y estructuras cristalinas que se relacionan con polimorfos concretos, aunque no de manera taxativa.

Por ejemplo: las imágenes A y B , muestran finos cristales aciculares agregados en gavillas. La imagen A muestra los colores de interferencia de primer orden - blanco y negro- típicos de los carbonatos cálcicos. Tanto el hábito como la forma de estos cristales se relacionan con la presencia de vaterita. Por otra parte, las dos imágenes fueron tomadas sobre un enlucido sencillo acabado de tender -sin capa de *reenlucido* ni pintado posterior-. La presencia de estos cristales en momentos iniciales del tendido de la cal es plausible ya que no ha dado tiempo a su transformación. Gracias a la optimización del sistema de embutición ha sido posible la captación de imágenes a POM de esa fase inestable antes de que evolucione a otras más estables, como se desarrollará en el siguiente apartado.

La imagen C muestra un agregado de partículas oscuras de pigmento (partículas oscuras) y cristales de diferentes hábitos. El cristal señalado con la flecha amarilla parece mostrar una estructura prismática alargada, asociada a los cristales de vaterita, mientras que algunos de los cristales colindantes presentan forma de diente de perro, asociado tanto a la presencia del aragonito como de la calcita.

Las imágenes E y F pertenecen a un mismo cristal -visto en PP y XP. El macrocristal de crecimiento radiaxial y los cristales menores que aparecen en su base presentan también se asocian con el polimorfismo del aragonito.

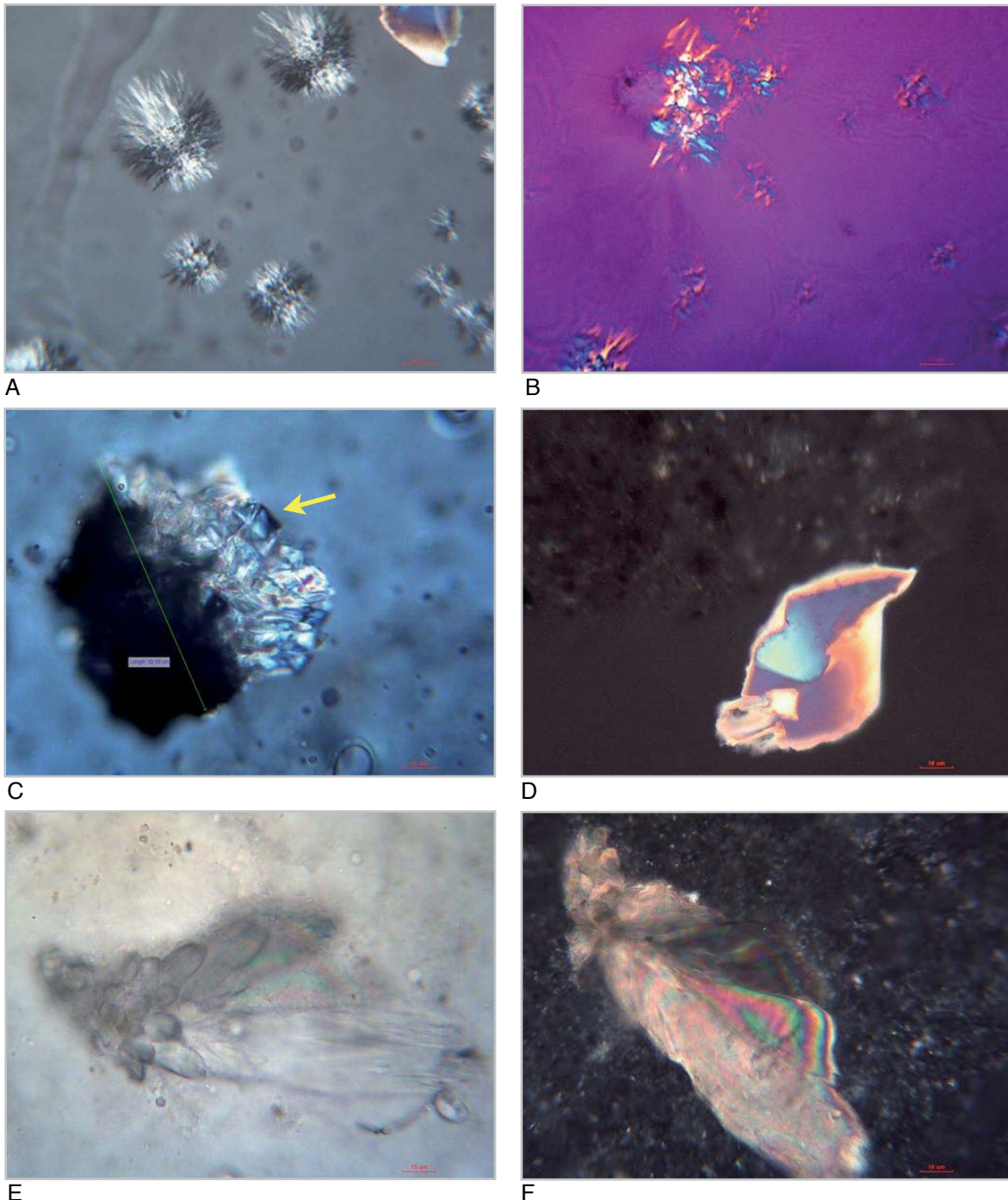


Figura 46. A: x400 $1/4\lambda$. Superficie de enlucido -sin pintar-. Cristales aciculares de hábito esferulítico o en gavillas B: x400 λ . Superficie de enlucido -sin pintar-. Cristales aciculares sueltos que se desagregan de un agregado en gavilla. C: x400 $1/4\lambda$. Aglomerado de pigmento -partículas oscuras- y cristales de carbonato cálcico 8h después de ejecutar la pintura. Se observan distintos hábitos de tipo ortorrómbico, romboédrico, trigonal. D: x400 XP. Cristal de crecimiento radioaxial rodeado de microcristales -blanco y negro-. E y F: x400 PP y XP. Distintas imágenes de un mismo macrocristal radioaxial creciendo sobre un aglomerado de cristales.

6.1.1.2.3. Carbonatos cálcicos amorfos

Su morfología es amorfa, de tipo ameboide y/o botroidal. Pueden presentarse como partículas aisladas, en cadena o en aglomerados. Su tamaño varía desde las 5-10 micras las más grandes -poco habituales- hasta llegar a tamaños nanométricos, como se mostrará en el apartado de SEM. El tamaño mayoritario a POM oscila entre los 0,350 micras a las 2 micras -perímetro-, siendo la moda más común la submicrométrica -según nuestro estudio-. Este aspecto se desarrollará en el siguiente capítulo sobre el conteo de partículas.

Dentro del conjunto de los carbonatos cálcicos amorfos que se forman a partir de la cal en pasta hay dos tipos diferenciados por su origen.

Unos son el fruto de la disolución de la portlandita, proceso conocido como carbonatación. El final de este proceso es la precipitación de calcita. La figura 47 imagen A, tomada a $\times 400 \lambda$, muestra un cristal de portlandita poblado de microcristales de calcita generados a partir de la disolución-transformación de éste. La imagen B, a $\times 1.000 \frac{1}{4} \lambda$ 30 minutos después de su puesta en obra, muestra un grupo de cristales hexagonales de portlandita en formación de castillo de naipes, ya en fase de disolución. La portlandita sufre un proceso de transformación que pasa por diversas fases. Durante la fase inicial de este proceso aparecen las fases amorfas (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012). Estas fases se identifican como los conjuntos de partículas -por encima de la resolución del microscopio a nivel individual- que son perceptibles porque conforman unas masas de aspecto nebuloso, como se puede apreciar en la imagen B. Presentan un birrefringencia muy baja pero no son isótropos.

En el proceso de carbonatación el decrecimiento de los cristales de portlandita está directamente relacionado con la formación de cristales de calcita, siguiendo la cinética establecida para la reacción, como se puede ver en el espectro de FT-IR (figura 48). Es decir, en un primer momento debe haber mucha portlandita y poca calcita, mientras que en el momento final la relación se invierte. Pero, como muestran los espectros, a parte de estos picos identificados con la reacción de carbonatación, hay un todo un conjunto de carbonatos cálcicos que no se identifican como calcita.

Por otro lado, hay otros carbonatos cálcicos amorfos que no se generan mediante el proceso de carbonatación, si no que son ya de *per se* gérmenes cristalinos de calcita en fase amorfa. Es decir: ya están en el producto de origen - en el saco- antes de su puesta en obra.

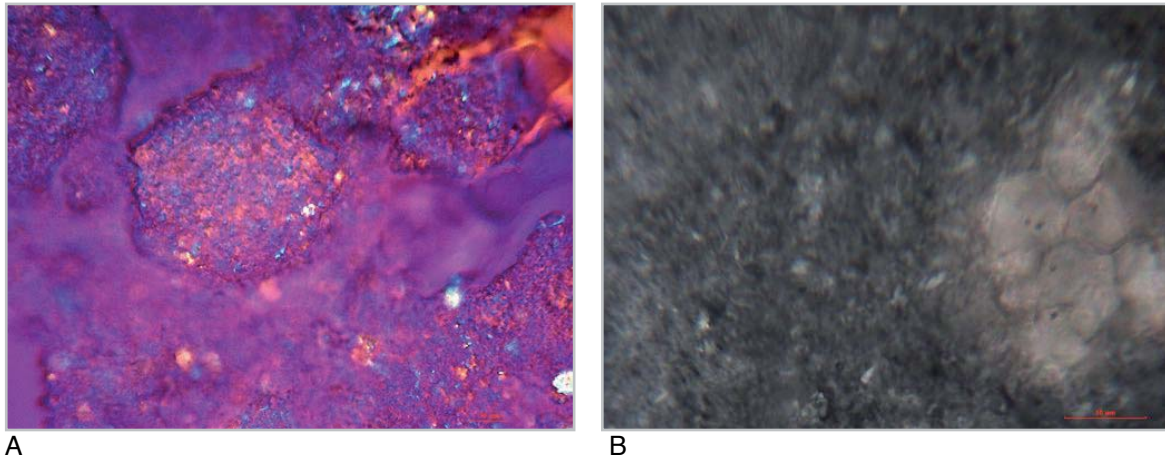


Figura 47 A: x400 λ . Microcristales de estructura poco definida que se desarrollan sobre la superficie planar (001) de un cristal de portlandita en proceso de disolución. B: x1.000 1/4 λ . Cristales de portlandita en formación de castillo de naipes rodeados de microcristales de calcita - blanco y negro- y una masa indefinida a modo de nebulosa que se ha identificado como el conjunto de carbonatos amorfos.

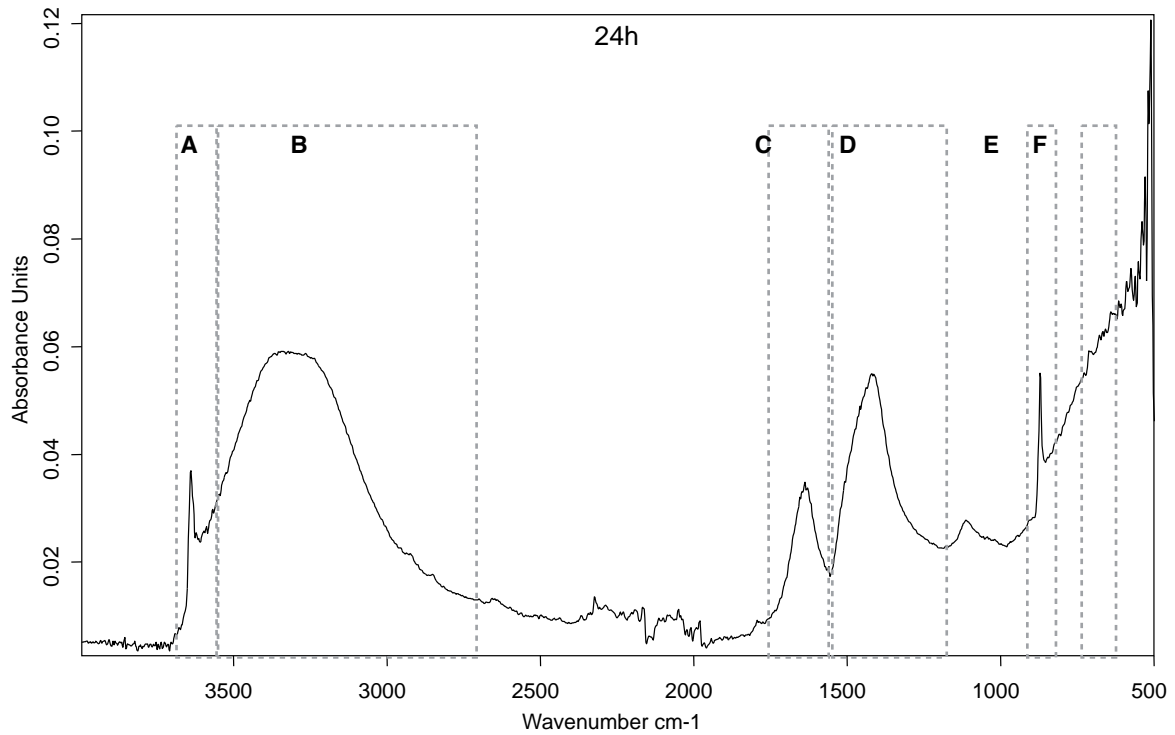


Figura 48. Espectro de FT-IR tomada de la superficie de un fresco 24h después de su ejecución. Las líneas punteadas delimitan las bandas de absorción del grupo hidroxilo A/B/C (A se asocia con el hidróxido cálcico/portlandita) y del ion carbonático D/E/F(asociado a los carbonatos de calcio, relacionándose F con la presencia de calcita). Como se puede apreciar, la región que destaca en intensidad es la D, no relacionada con los carbonatos de calcio cristalinos.

La figura 49 imagen A, a x100 TL, muestra el aspecto del film superficial del *reenlucido* entre 20-30 minutos de la ejecución de éste. Se aprecian un grupo de grandes cristales subeuhédricos cubiertos de microcristales. Todo ellos están recubiertos -o inmersos- por un film de textura geliforme.

La figura 49 imagen B muestra el aspecto de las partículas presentes en el agua de cal vistas a x400 $1/4 \lambda$. En ella se aprecian unas partículas de tamaño heterogéneo, con forma botroidal y ameboide. Éstos gérmenes cristalinos han accedido al ion carbonático presente en el agua - HCO_3^{80} - y su formación es previa al contacto de la cal en pasta con el CO_2 del aire. Su posterior desarrollo no precisa de la disolución de la portlandita y por tanto no dependen del proceso de carbonatación, lo que no quiere decir que su desarrollo no esté afectado por éste proceso. Se forman por precipitación.

Ambos procesos de cristalización -carbonatación y precipitación- se dan simultáneamente en el tiempo y por tanto interfieren uno sobre el otro y viceversa. La saturación de la solución coloidal durante el proceso de disolución de la portlandita puede afectar a la velocidad de la evolución de los gérmenes de calcita y por tanto a la densidad del mosaico cristalino final. A su vez, la densidad de la presencia de estos gérmenes y su velocidad de crecimiento afectaría al velocidad de disolución de la portlandita (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012).

Precisamente las fases amorfas que son generadas mediante el proceso de precipitación parecen ser la clave de la formación del film superficial que hace posible la ejecución de la pintura al fresco.

Una vez descritas las partículas compositivas de la cal en pasta y los enlucidos ejecutados con ella, pasemos a la descripción de la evolución de estas partículas en la secuencia temporal establecida: la ontogénesis cristalina.

⁸⁰ Proviene de los iones liberados en el agua durante el proceso de envejecimiento siguiendo la reacción.

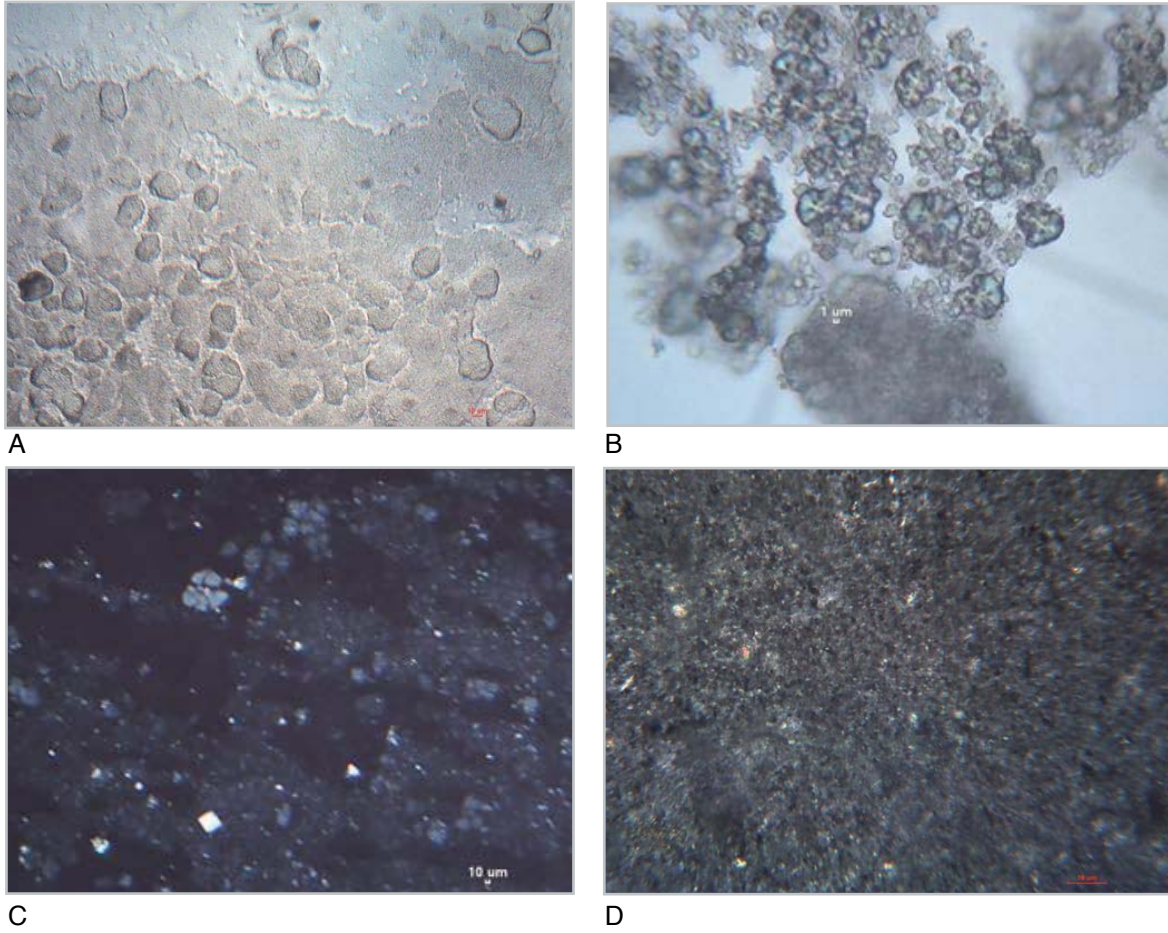


Figura 49, A: x100 a TL. Aspecto del film superficial del *reenlucido* pintado a los 27 minutos de su ejecución. Se observa una textura mixta de macro y microcristales sobre la que se dispone un film que unifica la superficie. B: x400 $1/4\lambda$, imagen del agua de cal en al que se observa una fase cristalina botroidal y ameboide del carbonato cálcico con partículas de tamaño heterogéneo. C: x40 XP. Imagen general de la superficie del film del *reenlucido* pintado al fresco a los 6 minutos de su ejecución. Se observan algunos aglomerados de microcristales, cristales grandes y euhédricos como el característico cristal romboédrico de calcita -en blanco- y el resto está formado por un gran número de microcristales que parecen inmersos en una nebulosa. D: x400 $1/4\lambda$. Superficie del film del *reenlucido* pintado al fresco tras dos horas de su ejecución. Se observan miles de cristales micrométricos -obviamente los nanométricos no son observables- y apenas unos cuantos mayores a 5 micras.

6.1.2. Ontogenia cristalina: desarrollo de la morfología y las propiedades ópticas de los materiales compositivos durante la secuencia temporal establecida.

6.1.2.1. Antes de la puesta en obra: partículas presentes en saco de cal en pasta.

6.1.2.1.1. El cristal superficial del agua de cal.

La cal en pasta es un material de aspecto untuoso que se comercializa en agua en sacos o bidones de plástico.

Para su uso, el exceso de agua es separado de la pasta manualmente⁸¹. Acto seguido la pasta es amasada para homogeneizar la mezcla o, dicho en concepto químico, para equilibrar la suspensión coloidal. Ese agua puede ser apartada o descartada. Lo más habitual es su posterior utilización para compensar la mezcla, si es que es necesario⁸².

Si se deja reposar, sobre esta agua sobrante se genera una lámina de cristales que es conocida en el argot del oficio como “el velo de la cal”⁸³. En la superficie del agua de cal, en contacto directo con el CO₂ del aire, se forman unos macrocristales que se unen entre sí para formar una capa rígida sobre el agua. Este fino estrato cristalino de aspecto translúcido es perceptible al ojo humano y al tacto. Son agregados de cristales de calcita de crecimiento axial/radioaxial.

Si el agua es agitada enérgicamente estos cristales son disueltos otra vez en el medio acuoso. Cuando el agua vuelve a reposar, se vuelven a formar en la superficie.

Esto indica la solubilidad -inestabilidad estructural- de esta forma cristalina. Estos cristales de calcita exhiben un hábito cristalino euedral, de formas planas y de bordes dentados que se agregan radioaxialmente a modo de abanico.

La figura 50 (imágenes de la A-F x400, siendo A TL /B PP/ C y D XP/ E y F en λ y $1/4\lambda$ respectivamente) muestran las imágenes obtenidas de estos cristales que se presentan flotando en el agua. El importante grosor de estos cristales genera colores anómalos tanto para el pleocroismo como para los colores de interferencia.

⁸¹ El saco se abre mínimamente por la parte superior y se deja caer el gran volumen de agua excedente.

⁸² Cuando se hacen las mezclas de árido y cal en pasta, o cal en pasta y pigmento, puede suceder que la mezcla quede excesivamente seca y precise de algo de agua. En ese caso es habitual utilizar el agua sobrante del saco, pero se puede utilizar agua corriente. Depende del espacio en obra, la facilidad de acceso de la toma del agua corriente, los gustos particulares de cada técnico.

⁸³ En las zonas tradicionales de blanqueo con cal se cree que ese “velo” se tiene que extraer puesto que desmejora la lechada.

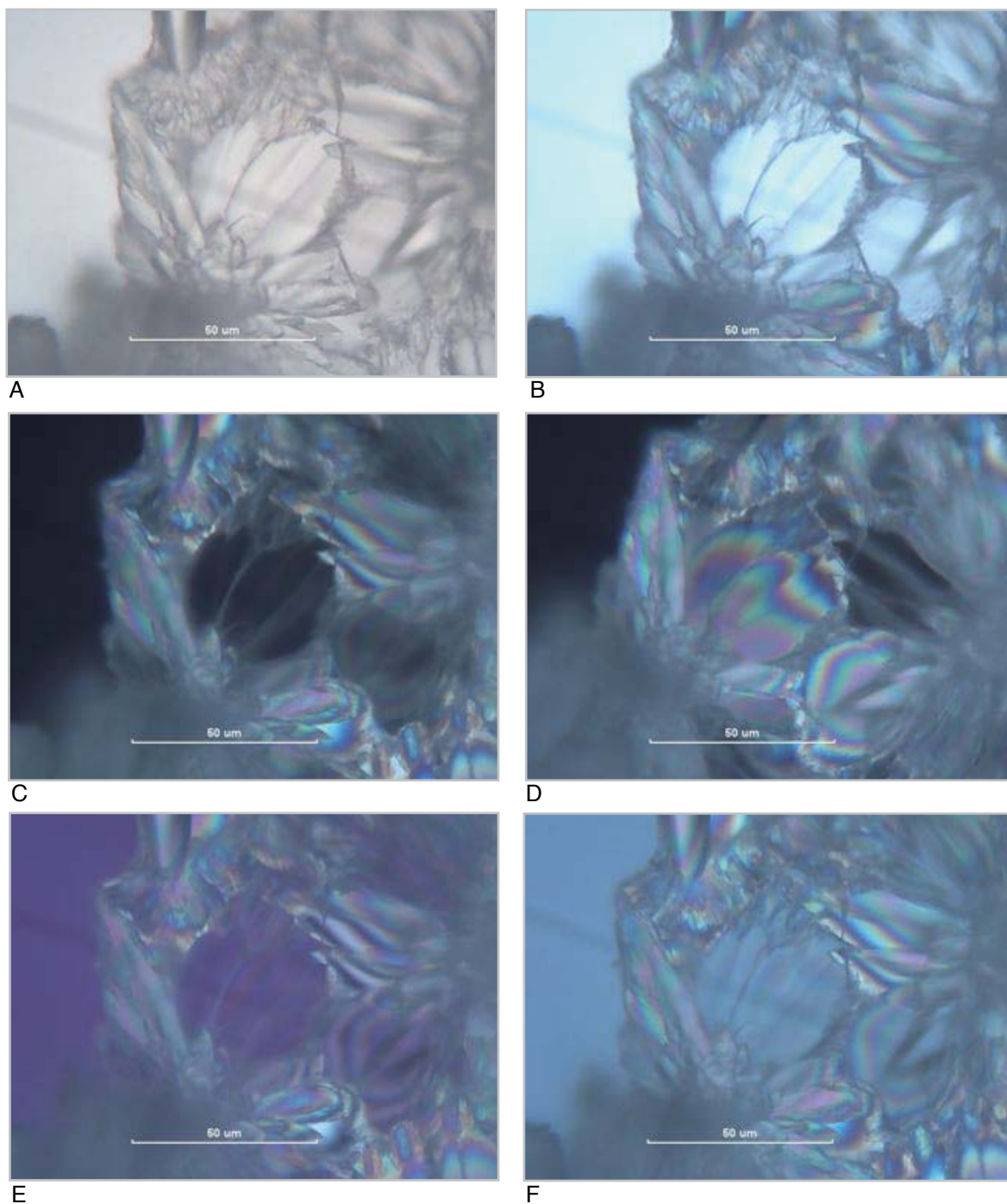


Figura 50. A-F x400. Macrocristales de agregados axiales de calcita sobre la superficie del agua de cal ("velo de la cal"). A, TL. B, PP. C y D, XP. Dos posiciones donde se puede observar la extinción de algunos de los cristales. E, λ . F, $1/4\lambda$.

6.1.2.1.2. El agua de cal.

Por debajo de los grandes cristales que acabamos de describir, se encuentra el agua de cal. A partir de este agua sobrante se puede obtener el agua de cal consolidante⁸⁴, conocido consolidante tradicional⁸⁵ para morteros, enlucidos y piedras calizas. Químicamente hablando es una disolución estable de iones de Ca^{++} , Mg^{++} , OH^- , $-\text{HCO}_3$ y probablemente una pequeña porción de carbonatos cálcicos amorfos. Cuando se aplica en una superficie porosa a consolidar se forma un mosaico microcristalino transparente o translúcido que ejerce de consolidante o protector.

Cuando este líquido es aplicado sobre una superficie calcárea porosa y entra en contacto con el CO_2 del aire, se acaban formando cristales euhédricos de calcita. Estos cristales no son opacos y no generan enblanquecinamiento de la superficie. Si esto sucede, no se ha aplicado agua de cal consolidante si no una suspensión coloidal que ya aportaba cristales formados total o parcialmente y micelas coloidales. La confusión del agua de cal con el agua de cal consolidante está en la base de algunos casos de mala praxis en la aplicación de este producto. La combinación de esta disolución con la suspensión coloidal (cristales de portlandita y carbonatos cálcicos accesorios) es lo que conocemos como cal en pasta.

Las imágenes de la figura 52 pertenecen justamente al agua de cal en obra, no la consolidante. La muestra se extrajo por absorción con jeringa -con aguja- por debajo de la superficie en contacto con el CO_2 . La observación mediante POM no permite constatar la presencia de iones ni de micelas puesto que tienen un tamaño nanométrico. Obviamente su presencia es conocida⁸⁶ y conforma la mayor parte de la disolución.

No obstante sí se puede observar la presencia de miles de pequeñas partículas del rango de la micra (figura tal A/B), aglomerados de estas partículas y algunas partículas de mayor tamaño que no superan las 10 micras. La forma de todas ellas es anhedral de tipo ameboide y/o botroidal (figura C/D). Se distingue un núcleo central a partir del cual se desarrollan en sectores más o menos iguales en tamaño. Estos sectores son distinguibles incluso a LT. Este tipo de crecimiento es conocido como crecimiento en estructura de crecimiento en sectores (figura 51).

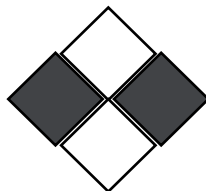


Figura 51. Dibujo esquemático de un crecimiento en estructura sectorial.

⁸⁴ Para evitar confusiones entre el agua de cal entendida como el agua del saco de la cal en pasta y el agua de cal líquido consolidante, cuando nos refiramos al consolidante la llamaremos agua de cal consolidante, mientras que al agua del saco se le llamará agua de cal.

⁸⁵ Para preparar agua de cal consolidante basta con decantar sucesivamente el agua sobrante del saco. Cada vez se decanta, el volumen de carbonato cálcico precipitado en el fondo -de un visible color blanco- va disminuyendo, hasta desaparecer. En el momento en que esto sucede el agua puede utilizarse como consolidante de materiales calcáreos en general.

⁸⁶ El conocido como ciclo de sobresaturación-nucleación-agotamiento descrito por Ostwald-Liesegang.

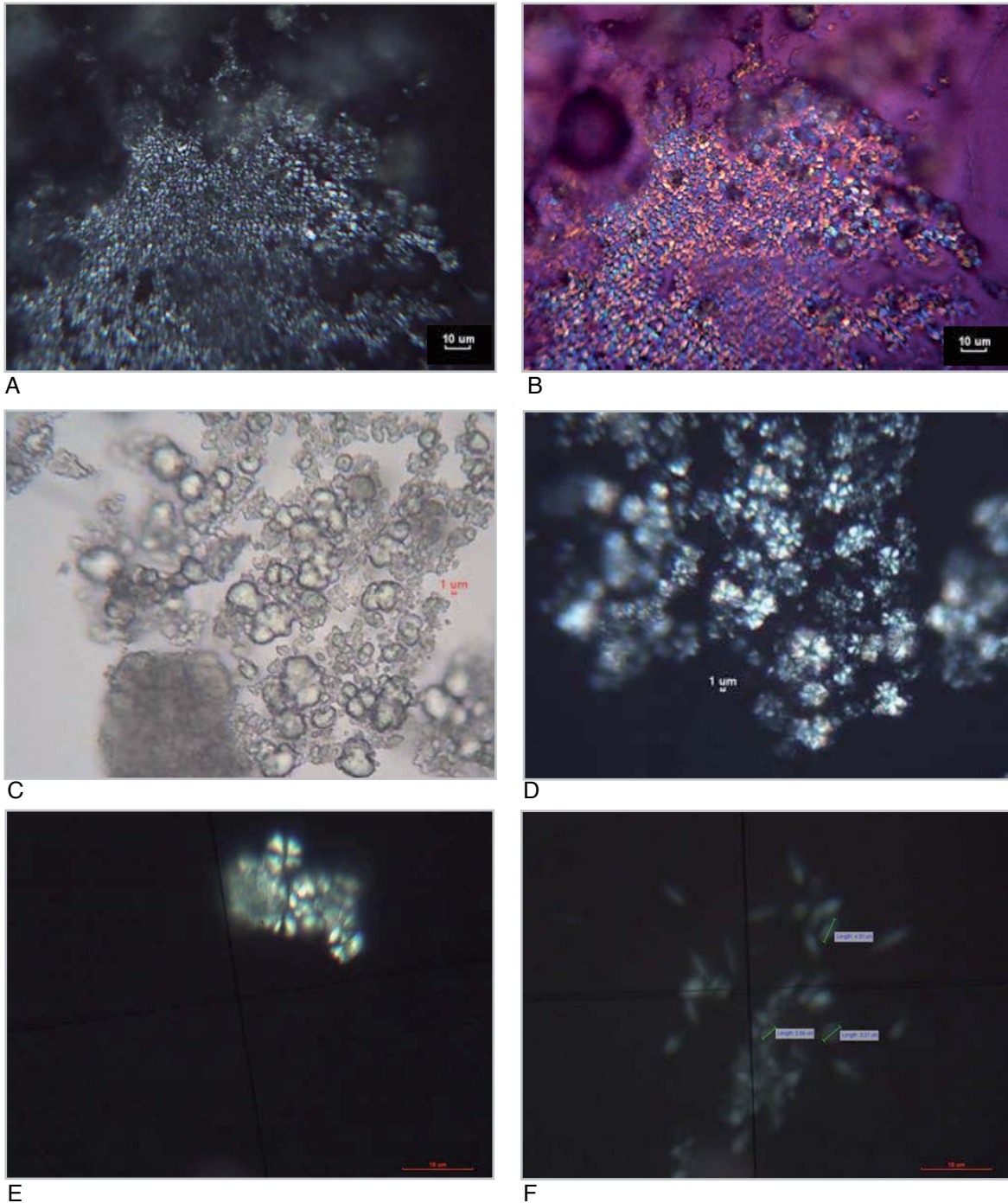


Figura 52. A/B x400 XP/ λ . Microcristales de carbonato cálcico embebidos en agua. C/Dx400 TL/XP. Cristales botroidales y ameboides de diversos tamaños, aislados o aglomerados. E x1.000 XP. Cristales botroidales de tamaño importante en iluminación plena. Se puede observar su crecimiento a partir de un centro común. F x1.000 XP. Cristales lenticulares que parecen separarse de un aglomerado inicial. Algunos presentan formas cercanas al romboedro. Todas estas muestras han sido aisladas de aire pero mantenidas en el agua original, por eso la imagen puede resultar poco definida en algunas ocasiones.

Pese a que su forma cristalina no está bien definida, su comportamiento óptico es el de un material protocristalino, como muestran las imágenes A/B. Éstas son la misma imagen vista a XP y a lámina λ respectivamente. En ellas se puede observar el comportamiento óptico del grupo de los carbonatos cálcicos -

iluminación plena/extinción en XP y *slow-length* y *fast-length* en azul y amarillo respectivamente a lámina λ -.

Como excepción se han observado partículas euhedrales de tipo lenticular incluso romboédricas (52 tal F) del rango de 2-4 micras. Estas partículas muestran un comportamiento óptico mejor definido por áreas geométricas.

6.1.2.1.3. La cal en pasta.

Entendemos como cal en pasta la combinación de la disolución de agua de cal con la suspensión coloidal (cristales de portlandita y carbonatos cálcicos accesorios). La siguiente figura muestra algunas imágenes representativas obtenidas durante esta investigación.

La 53 tal A/B/C -columna izquierda- muestra imágenes tomadas a x100. La A fue tomada a TL, B a PP y C a XP. Las imágenes D/E/F -columna derecha- responden al detalle x400 del área remarcada en rojo sometida a volteo horizontal. La imagen A muestra una gran cantidad de pequeños cristales aislados o agregados entre sí. Éstos cristales están sumergidos en agua de cal. La imagen D, ampliación de la A, hace visible los contornos poco definidos de estos cristales que muestran formas subhedrales, anhedrales y ameboides o botroidales.

La imagen B permite apreciar la presencia de un cristal euhédrico de mayor tamaño que muestra un pleocroísmo azulado. Ampliando la imagen -E- se aprecia un número muy importante de partículas micrométricas que rodean a las partículas bien definidas, cuyo tamaño medio es inferior a las 5 micras.

La imagen C y su ampliación F, muestran un cristal de mayor tamaño y euhédrico parcialmente extinguido. Es inferior a 10 micras. Se observan algunos cristales euhédricos alargados de tamaño inferior a 5 micras. Por otro lado se puede ver la gran masa de microcristales inferiores a 1 micra y unas zonas con aspecto nebuloso que corresponden a masas de partículas muy inferiores a 1 micra, correspondientes al tamaño de partícula de una micela coloidal.

En conclusión, se trata de una mezcla muy heterogénea donde todas las partículas son de tamaños inferiores a 10 micras, siendo la moda mayoritaria inferior a 1 micra.

6.1.2.2. Desarrollo de las partículas tras la puesta en obra.

Una vez descritas las partículas que se encuentran en el material antes de su aplicación, pasemos a describir las partículas que se observan una vez el material ha sido puesto en obra. Esta observación se ha llevado a cabo en los diferentes estratos susceptibles de pintura al fresco⁸⁷. Todas las observaciones fueron hechas inmediatamente después de la puesta en obra.

⁸⁷ Se puede pintar al fresco sobre enlucido y *reenlucido*. Sobre estratos más bastos se considera que el dibujo y la pintura no son ejecutables con una cierta calidad. Si se pueden ejecutar sinopias, es decir, encajes o particiones para distribuir la futura pintura en el esquema arquitectónico.

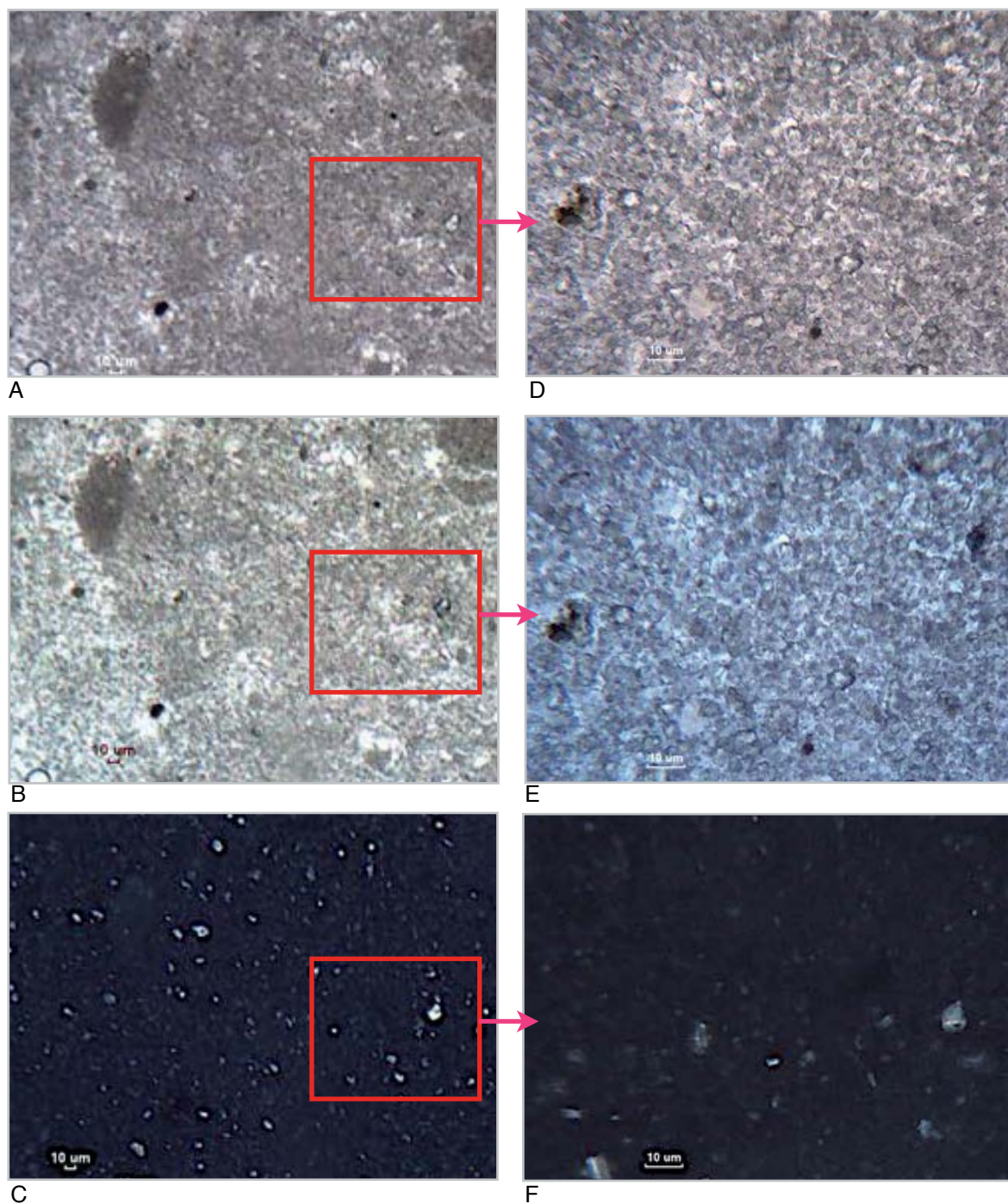


Figura 53. A/B/C x100 TL/PP/XP respectivamente. D/E/F ampliación y volteo horizontal de A/B/C a x400 TL/PP/XP respectivamente. Se aprecian partículas heterogéneas siendo la moda mayoritaria la de tamaño inferior a la micra.

6.1.2.2.1. Partículas presentes en la capa de enlucido.

Sobre la capa de enlucido se empiezan a observar cambios importantes respecto a la evolución de las formas y hábitos cristalinos de las partículas constituyentes.

La figura 55 imagen A y B, tomadas a x40 XP y λ respectivamente, muestran una visión general de la superficie del enlucido. Se pueden apreciar grandes partículas de color amarillento que corresponden al árido silicio presente en este estrato. Paralelamente se observan grandes grupos de microcristales que coexisten con un número considerable de cristales euhédricos y subeuhédricos de una tamaño mayor.

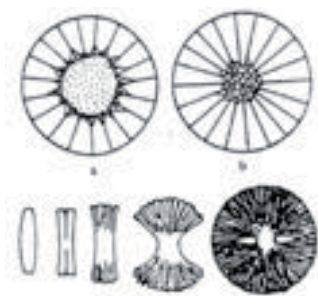


Figura 54 -izquierda-. Formación de esferulitos.⁸⁸

En la imagen B, señaladas con flechas, aparecen un gran número de partículas con forma de gavilla⁸⁹, visibles claramente con la lámina accesoria λ puesto toman su característico color azul y amarillo (*slow/fast-length*). Si observamos el resto de la imagen con detenimiento se puede apreciar que estas partículas (en tamaños menores) se encuentran a lo largo de toda la superficie pero ocultas parcialmente por otras partículas. Este tipo de crecimiento es llamado *split growth* (Viedma, 1989).

Las imágenes C y D, ambas a x400 y a $1/4 \lambda$ y λ respectivamente, muestran en detalle un grupo de estas partículas. Se trata de gavillas de cristales con forma de finas fibras.. Estos cristales se organizan tridimensionalmente en agregados donde los finos cristales aciculares se orientan en planos perpendiculares entre sí, de ahí el cromatismo tan particular. La imagen C muestra colores de interferencia de primer orden -blanco, negro-, indicativos del carbonato cálcico. Su forma cristalina de finas fibras podría interpretarse como vaterita, uno de los polimorfos de la calcita. Estas gavillas pueden acabar evolucionando a esferulitos o agregados esferulíticos, y posteriormente a cristales flor o nanoflores (Tang, Alivisatos (2006). Estas serán descritas más adelante.

En las imágenes E y F, ambas a x400 y XP y a PP respectivamente, se observa una partícula de unas 30 micras. Está formada a partir de un núcleo central del que se desarrollan sectores crecimiento de proporciones similares, respondiendo a la estructura de crecimiento de estructura sectorial. Dos de estos sectores parecen estar unidos al núcleo central, simulando la forma de una pajarita, como muestra la figura punteada en rojo. Los otros dos sectores no parecen estar en contacto con el susodicho núcleo. Se ha observado la formación y evolución de estas partículas a lo largo de los intervalos temporales estudiados en esta investigación.

⁸⁸ Viedma 1998. Recursos en línea. Consultado el 15/12/2014. [CRECIMIENTO DE CRISTALES EN LA NATURALEZA](#)

⁸⁹ Sa diferencia entre agregado en gavilla y en esferulito. La gavilla responde a conjuntos de cristales que se cruzan entre sí perpendicularmente mientras que en el esferulito se disponen a partir de un centro, como los rayos solares. Según parece, las gavillas acaban evolucionando a esferulitos.

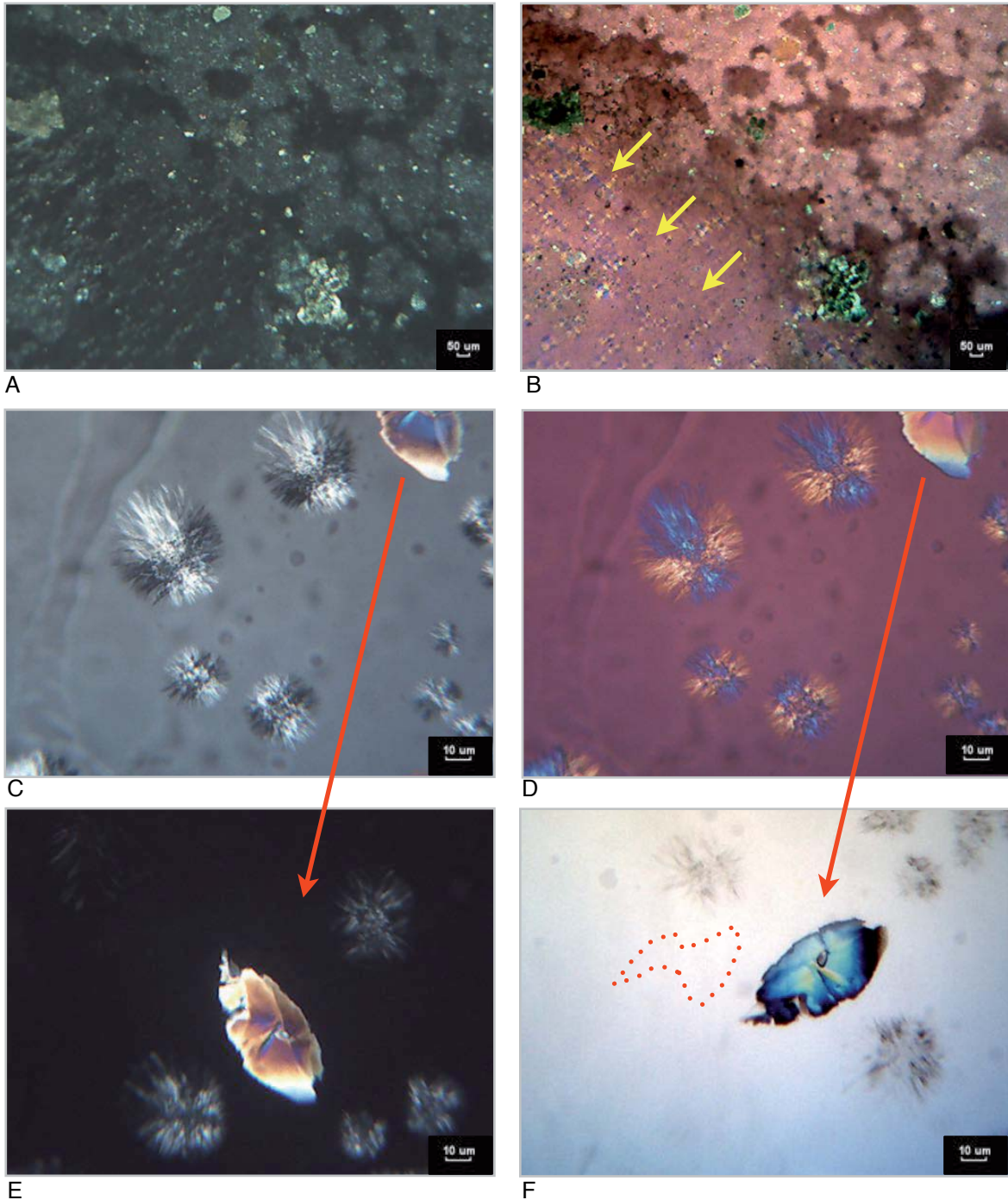


Figura 55. A/B x40 XP/ λ respectivamente. Se aprecian pequeñas partículas esféricas distribuidas por la muestra. C/D x400 $1/4 \lambda$ y λ respectivamente. Detalle de los cristales con forma de finas fibras que conforman un agregado esferulítico tridimensional. E/F x400 XP/PP respectivamente, tomadas a 60 minutos de la ejecución del enlucido. E detalle del crecimiento sectorial a partir de un núcleo central. F muestra la unión de dos de las partes desarrolladas con el núcleo (formando una figura similar a una pajarita) mientras las otras dos parecen no estar conectadas a este núcleo.

Por último, la Figura 56, imágenes tal A y B, ambas a x400 y a XP y λ respectivamente, muestran agregados en gavilla en proceso de descomposición. Estas imágenes se han tomado 60 minutos después de la puesta en obra. Este proceso de descomposición del hábito en gavilla indica la inestabilidad característica de los polimorfos de la calcita. El tipo de cristal en finas fibras podría ser indicativo de la presencia de vaterita, muy inestable y presente en momentos iniciales.

6.1.2.2.2. Partículas presentes en la capa de *reenlucido*.

La capa de reenlucido que se describe a continuación no fue pintada al fresco. Es decir: se aplicó la última y finísima capa de cal sola y se *lavó*⁹⁰ con agua.

En la figura 57, las imágenes A y B, ambas a x100 en XP y λ respectivamente, aparecen macropartículas en proceso de desagregación. En la parte superior derecha de ambas imágenes se aprecian partículas de la misma tipología pero de tamaño mucho menor. Ninguna de estas partículas es un agregado en gavilla, si no más bien parecen estructuras tabulares en agregados radiales que se han desarrollado a partir de un núcleo central. Su descomposición parece obedecer a su propia estructura radial siendo una de las posibles evoluciones del crecimiento de estructura sectorial.

Los fragmentos que se desprenden del cristal tienen forma subeuhedral, algunos parecen tener forma de diente de perro, pero no formas aciculares o fibrosas como hemos visto en las partículas descritas en el apartado anterior. Los cuatro sectores principales de crecimiento se alinean N-S y E-O (en la imagen B correspondería N-S en azul y E-O en amarillo), uniéndose dos de ellas al núcleo central mientras la otras dos parecen no estar en contacto directo con el núcleo. El comportamiento óptico de cada sector de crecimiento está bien definido y es homogéneo dentro de cada una de las orientaciones.

Por otro lado, las imágenes C y D, obtenidas a x400 en XP y λ respectivamente, muestran grandes partículas con propiedades ópticas diferentes de las partículas de las imágenes A y B. Éstas exhiben un pleocroísmo diferente (unas presentan un cromatismo más uniforme y otras más irregular) y no están en un proceso de disgregación tan avanzado. El comportamiento óptico de algunos de los sectores de crecimiento presenta una textura fibroradial (1). Sin embargo, otras partículas muestran sectores con un comportamiento óptico más uniforme (2), lo que indicaría un proceso de formación diferente o al menos una fase más avanzada en la historia cristalina. El cristal 2 sería uno de los precursores de los cristales de crecimiento sectorial o dameros⁹¹, que se describirán en los siguientes intervalos.

⁹⁰ Recordamos que el *lavado* final consiste en pasar un pincel limpio y mojado en agua clara de manera que la superficie absorba el agua sin sufrir deformación. Con ello se evita que la capa anterior absorba el agua de la capa final (cada capa “roba” el agua de la siguiente, y la forma de compensar ese “robo” es aplicando agua en superficie, como se explica en el argot profesional). Esta absorción inicialmente es positiva puesto que une las capas por succión, pero provoca un craquelado muy rápido en superficie, puesto que la última capa se queda sin la humedad que necesita para su óptimo desarrollo. Al mismo tiempo, el lavado con agua corrige pequeñas imperfecciones comunes en la aplicación a llana. Se obtiene así una superficie más afinada y estable en términos de humectación.

⁹¹ Cuando evolucionan presentan un característico aspecto de damero, por lo cual se les denomina de esta forma.

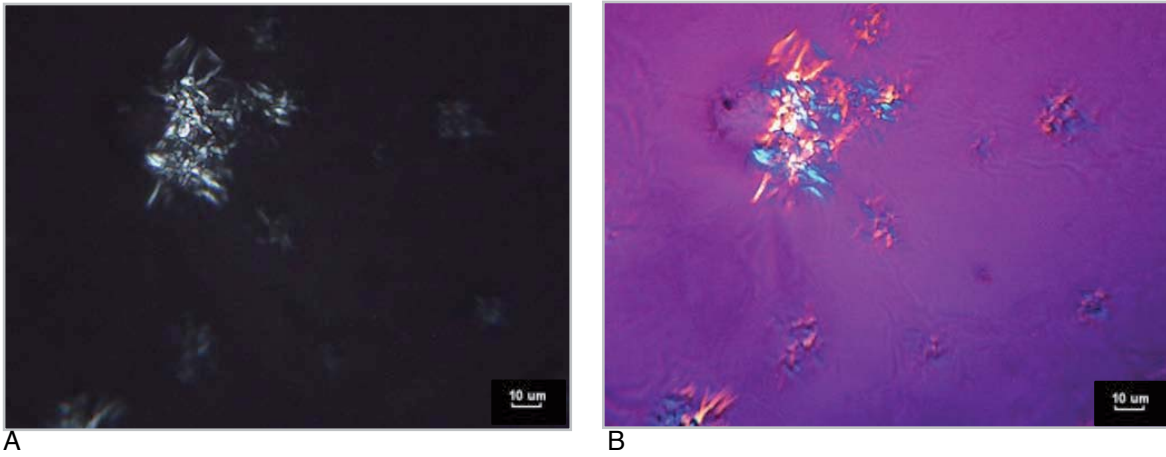


Figura 56 A/B x400 XP/λ. Imágenes tomadas 60 minutos después de la puesta en obra donde se puede apreciar la desagregación de los agregados en gavilla que aparecen en el momento de la puesta en obra.

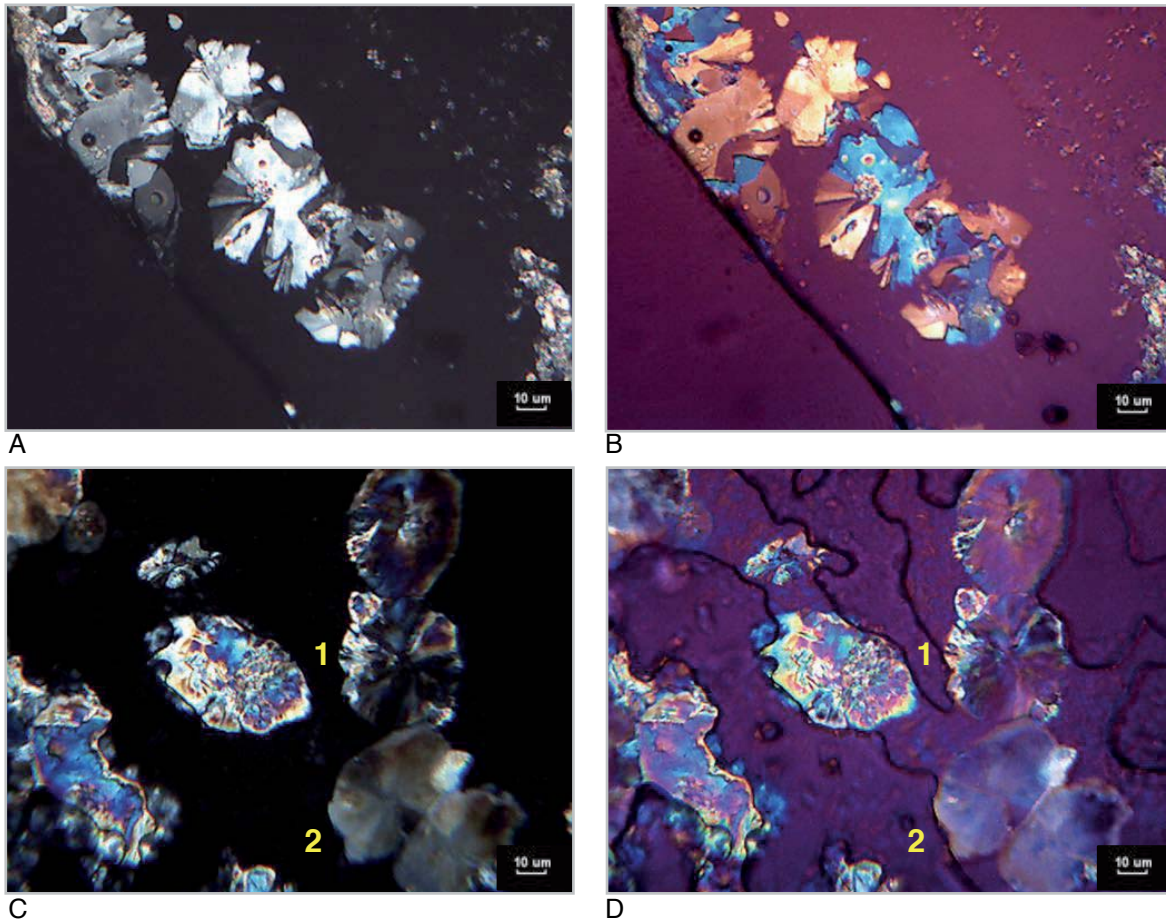


Figura 57. A/B x100 XP/λ. Imágenes de *reenlucido* acabado de tender. Macropartículas en proceso de desagregación siguiendo el patrón de orientaciones cristalinas. Los macrocristales presentan propiedades ópticas homogéneas para cada orientación. C/D x400 XP/λ. Partículas con comportamiento óptico diferente a las anteriores. Se observan comportamientos ópticos heterogéneos dentro de cada orientación de crecimiento cristalino (1) mientras otra partículas parecen mostrar comportamientos ópticos más homogéneos para cada orientación.

6.1.2.3. Desarrollo de las partículas del film durante el periodo de fresco.

A partir de este momento se ha aplicado a pincel el pigmento en suspensión acuosa. La mayor parte de las imágenes que se exponen se han extraído de muestras sin pigmento para poder observar mejor las partículas que forman el film superficial.

La secuencia temporal que comprende este apartado se inicia en el minuto 0⁹² y finaliza a los 8 años. No obstante, el periodo fundamental para la comprensión de la evolución del film superficial se sitúa en el periodo de 0 a 24 horas. Por ello, esta investigación se ha centrado especialmente en los intervalos de esta franja temporal, acortando los intervalos de extracción de muestra -cada 3 minutos 20 segundos-. Obviamente no se exponen todos los intervalos si no una selección de éstos siguiendo el logaritmo de 24 (h), siguiendo las leyes de crecimiento cristalino. Posteriormente se ha observado la evolución de este film a medio plazo. Para ello se han estudiado muestras extraídas a lo largo de los primeros 30, 90, 160 y 270 días. De estos intervalos se han seleccionado los más significativos. Para tener una referencia a largo plazo se ha incluido una muestra de 3 y 8 años de envejecimiento⁹³.

6.1.2.3.1. Intervalo 1: 0 minutos.

La figura 58 A/B/C/D muestran la misma imagen observada a 100x en TL/PP/XP y $1/4\lambda$ respectivamente. A y B permiten la observación de la textura del film. Éste está compuesto por una masa de partículas con forma ameboide, botroidal que se agrupan formando zonas más densas de color translúcido. Dentro de esta masa sólida se observan cristales mayores subeuhédricos de entre 10-20 micras (F). Las imágenes C y D permiten ver el gran volumen de cristales micrométricos que conforman el volumen principal de la muestra.

La imagen E es un detalle de una agrupación de cristales grandes de portlandita (flecha amarilla), bien diferenciada por los colores de interferencia de segundo orden en $1/4\lambda$ y la forma hexagonal de los cristales individuales. Los microcristales de carbonato cálcico (flechas rojas) se distinguen por sus colores de interferencia de primer orden.

F es la imagen en detalle de la partícula dentro del círculo de la imagen C. F, tomada a x1.000 en $1/4\lambda$ y volteo vertical. Los colores de interferencia de segundo orden se muestran distorsionados porque está completamente poblado de microcristales en superficie, lo que interfiere en el camino de la luz. Estos microcristales se desarrollan en base de la disolución del cristal. Rodeando al cristal se puede ver una cantidad de microcristales de carbonato cálcico, que muestran sus característicos colores de interferencia de primer orden -blanco y negro o gris-.

⁹² Se entiende por minuto 0 el momento a partir del cual la superficie es capaz de absorber la pintura sin sufrir deformación alguna.

⁹³ Viedma 1999. Recursos en línea. Consultado el 15/12/2014. [CRECIMIENTO DE CRISTALES EN LA NATURALEZA](#)

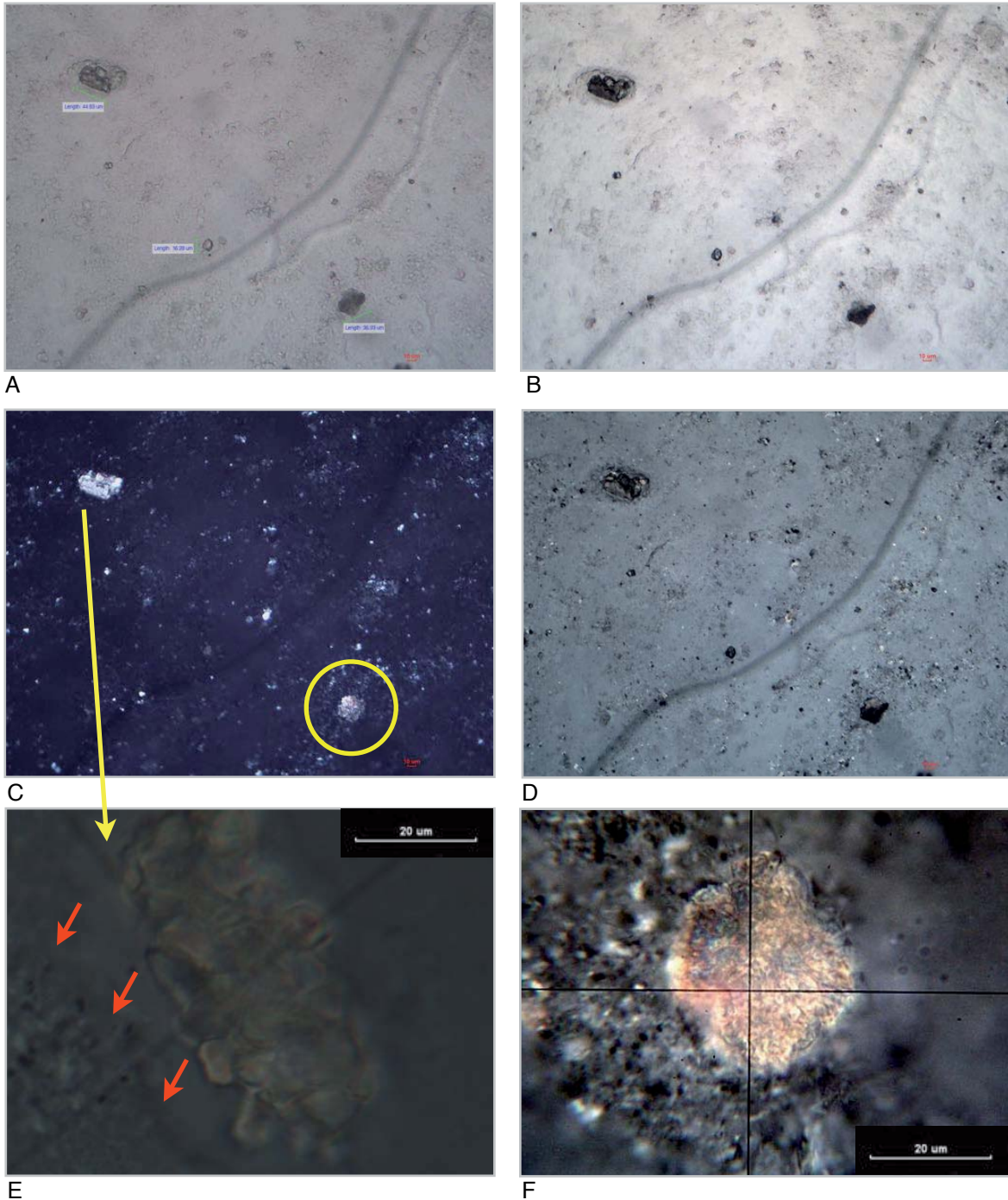


Figura 58. A/B/C/D x100 LT/PP/XP/1/4 λ . Imágenes de *reenlucido* acabado de pintar. A/B muestran la textura superficial de la masa cristalina submicrométrica mayoritaria. Se observan algunos aglomerados de cristales grandes cristales medianos aislados. C/D permiten la observación de un gran número de microcristales cuyo comportamiento óptico se alterna en extinción/iluminación para C y colores de interferencia de primer orden para D. La imagen E, x1.000 1/4, es un detalle del aglomerado de cristales hexagonales de portlandita que exhiben colores de interferencia de segundo orden. La imagen F, x1.000 1/4, muestra un cristal aislado de portlandita poblado de cristales submicrométricos de carbonato cálcico. Aparece rodeado de microcristales de carbonato cálcico que exhiben sus característicos colores de interferencia de primer orden.

La figura 59 A, tomada a x400 PP, muestra el aspecto del film sin embutir⁹⁴. En la parte superior de la imagen vemos tres cristales de portlandita exhibiendo pleocroismo y su forma tabular hexagonal. Su tamaño es aproximado a las 10 micras. Parecen estar unidos por los bordes a modo de castillo de naipes. Rodeando a estos cristales se observa una cantidad muy importante de cristales del orden de la micra o submicrométricos. Éstos, se presentan aglomerados en masas lo que hace difícil su descripción. Sin embargo, algunos de ellos están aislados y puede observarse su forma anhedral de tipo botroidal o ameboide. Exhiben pleocroismo muy suave.

La imagen B, tomada a X100 XP, nos permite apreciar un aglomerado de cristales de portlandita rodeados de partículas micrométricas. La ampliación de este aglomerado se muestra en las imágenes C y D, tomadas a x400 en PP y $1/4\lambda$ respectivamente. Destacan gracias a su relieve y pleocroismo más acusado. Presentan los bordes desdibujados por el proceso de disolución. Están unidos entre sí por los bordes, superficie de contacto con más reactividad que las caras planas. Algunos todavía conservan su forma elemental hexagonal.

La imagen D muestra como estos cristales exhiben colores de interferencia entre el segundo y el tercer orden. Esta degradación de los colores de interferencia podría interpretarse como un efecto de su parcial disolución y su transformación química. En cambio, los microcristales de carbonato cálcico que las rodean exhiben claros colores de interferencia de primer orden, esto es, blanco y negro.

⁹⁴ La muestra se ha extraído por tamponación directa y ha sido aislada inmediatamente del aire.

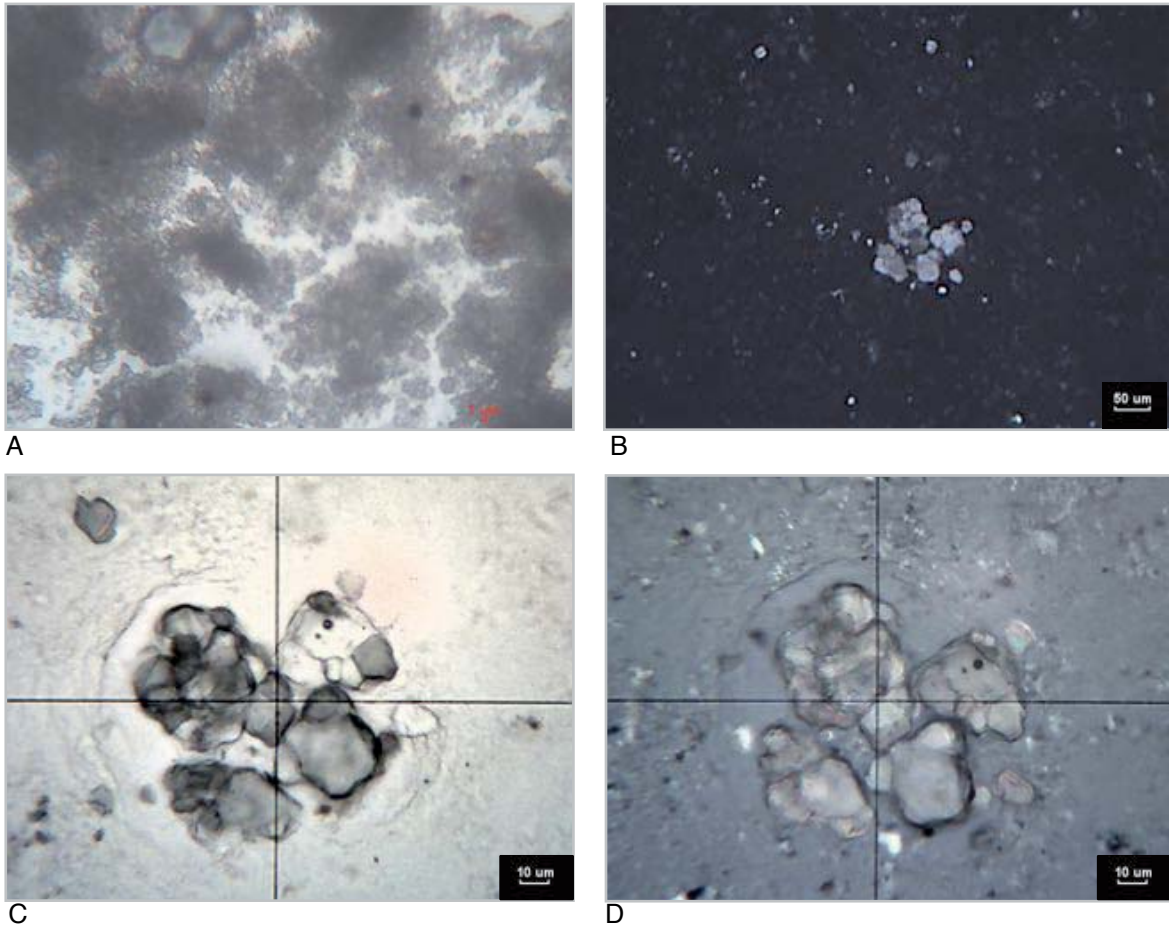


Figura 59 A x400 PP. Imágenes de *reenlucido* acabado de pintar. No ha sido embutida pero si aislada del aire. Se aprecia la textura superficial de la masa cristalina mayoritaria en el rango de la micra o inferior. En la parte superior se observan parcialmente 3 grandes cristales de portlandita unidos entre si a modo de castillo de naipes. B, x100 XP, se observa la imagen general del film donde un grupo de grandes cristales euhédricos está rodeado de una masa de pequeños cristales. C y D, detalle de la anterior, tomada a x400 XP y $1/4\lambda$ respectivamente. Los cristales presenta forma hexagonal más o menos definida. Entran en contacto a través de los bordes cristalinos.

6.1.2.3.2. Intervalo 2: 3-15 minutos.

La figura 60, imágenes A/B son una visión general. Fueron tomadas a $\times 40$ en XP y $1/4\lambda$ respectivamente. Se aprecia un aumento de la densidad de las masas de microcristales, que se hace patente por la intensificación del comportamiento óptico respecto al momento inicial, lo que se traduce en un mayor relieve y birrefringencia (respecto a figura 58 B) Dentro de esta masa micrométrica de partículas se pueden observar aglomerados de partículas cristalinas mayores.

La figura 60 imágenes C/D son un detalle de estos aglomerados mixtos de micropartículas y cristales euhédricos. La imagen C fue tomada a $\times 400$ $1/4\lambda$. Se observan unos cristales grandes con colores de interferencia de segundo orden pero también de primer orden. Rodeándolos vemos microcristales con colores de interferencia de primer orden, propios del carbonato cálcico. Otros no muestran colores muy evidentes y aparecen translúcidos, como si su estructura interna cristalina no estuviera definida ni fuese estable.

La imagen D, detalle de la anterior, es a $\times 1.000$ y PP. En ella, un conjunto de cristales submicrométricos rodean cristales planos hexagonales de portlandita bien definidos. En color verde se han marcado las áreas de estos cristales. Se observan cristales mayores de portlandita (flecha amarilla).

La imagen E, tomada a $\times 1.000$ $1/4\lambda$, corresponde al aglomerado de cristales de mayor tamaño. Se puede apreciar que se trata de cristales euhédricos, siendo algunos hexagonales y otros con forma poligonal indefinida. Se observan colores de interferencia de primer y segundo orden.

Por último, la imagen F, a $\times 400$ $1/4\lambda$, ha sido tomada en un área donde la muestra es menos densa. Se aprecian cristales euhedrales con colores de interferencia de primer orden. Algunos cristales exhiben formas lenticulares muy definidas, mientras que otros exhiben formas romboédricas tabulares que crecen formando una estructura en sectores. Éstas muestran un comportamiento óptico alterno simulando un damero. Se puede entrever una partícula esferulítica (flecha amarilla) compuesta por cristales de fibras muy finas -similares a las observadas en la capa de enlucido sin pintar pero de un tamaño menor- Este tipo de crecimiento cristalino corresponde a un proceso de *split growth* (Viedma, C., 1989) o crecimiento rápido, comentado anteriormente.

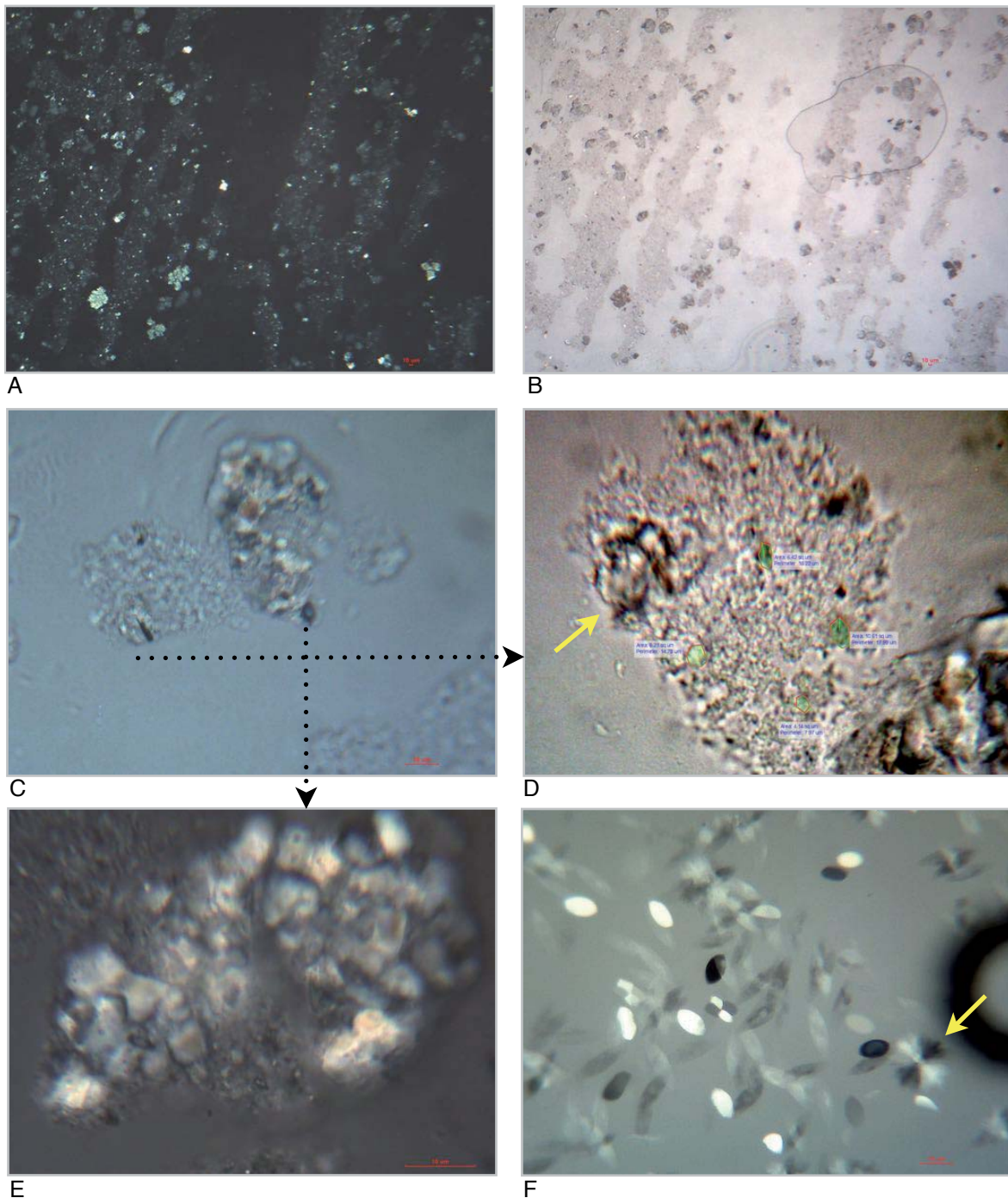


Figura 60. A /B x40 XP y PP respectivamente. Se observa una densificación de las masas formadas por cristales del rango de la micra o inferior respecto al intervalo temporal anterior, En la parte superior se observan parcialmente 3 grandes cristales de portlandita unidos entre si a modo de castillo de naipes. B, x100 XP, se observa la imagen general del film donde un grupo de grandes cristales euhédricos está rodeado de una masa de pequeños cristales. C y D, detalle de la anterior, tomadas a x400 $1/4\lambda$. Los cristales presenta forma hexagonal más o menos definida. Entran en contacto a través de los bordes. E, x1.000, aglomerado de cristales euhédricos de mayor tamaño rodeados de microcristales. F, x400 $1/4\lambda$, permite apreciar partículas aisladas de forma lenticular y cristales de crecimiento sectorial en damero. La partícula redondeada del fondo parece tener forma de gavilla o esferulito.

En la figura 61, imagen A y B, tomada a TL y en x400 y 1.000 respectivamente, se observa un cristal hexagonal de portlandita cerca de un aglomerado de pequeños cristales y partículas de pigmento -color oscuro-.

La imagen B, detalle de la anterior, muestra como las partículas de pigmento y los pequeños cristales se adhieren al borde del cristal, ya que el borde es la zona de más reactiva del cristal de portlandita. (cara tipo 010).

6.1.2.3.3. Intervalo 3: 15-30 minutos.

La figura 62 imagen A, tomada a X100 XP, muestra el aumento de la densidad del film, en términos de cantidad de cristales micrométricos aislados o agrupados entre sí. Se aprecian cristales euhédricos mayores a 5 micras, pero son claramente minoritarios.

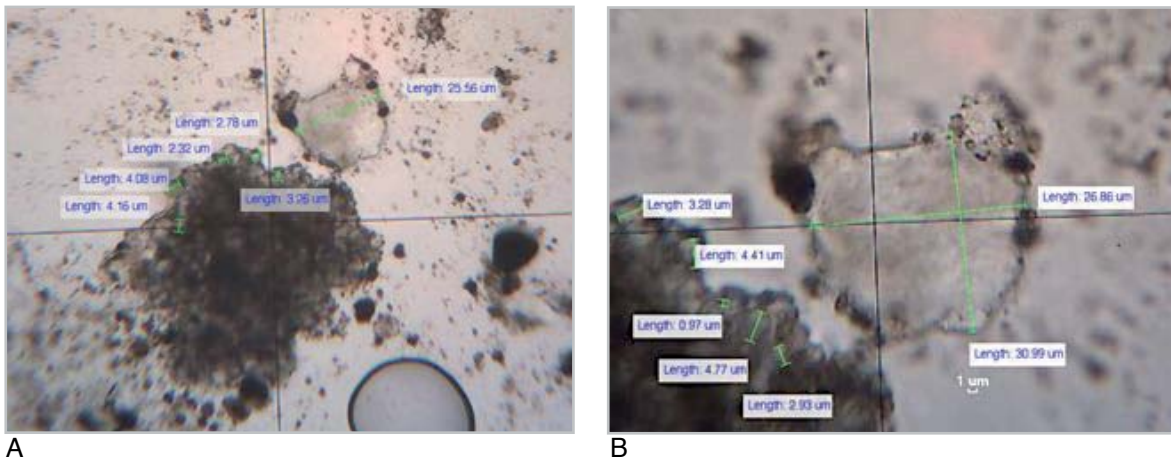
La figura 62 imagen B es la misma imagen sometida a un filtro de relieve. Este tipo de tratamiento de imagen genera un mapa topográfico del plano de enfoque de la imagen. La imagen resultante evidencia que la moda de tamaño imperante está por debajo de la micra.

La optimización de este tipo de filtrado con otros procesos de tratamiento de imagen⁹⁵ es lo que nos ha permitido realizar las tareas de conteo y estudio del tamaño de partículas en términos de área, perímetro y diámetro máximo de Feret, como se desarrollará en el apartado relativo a conteo.

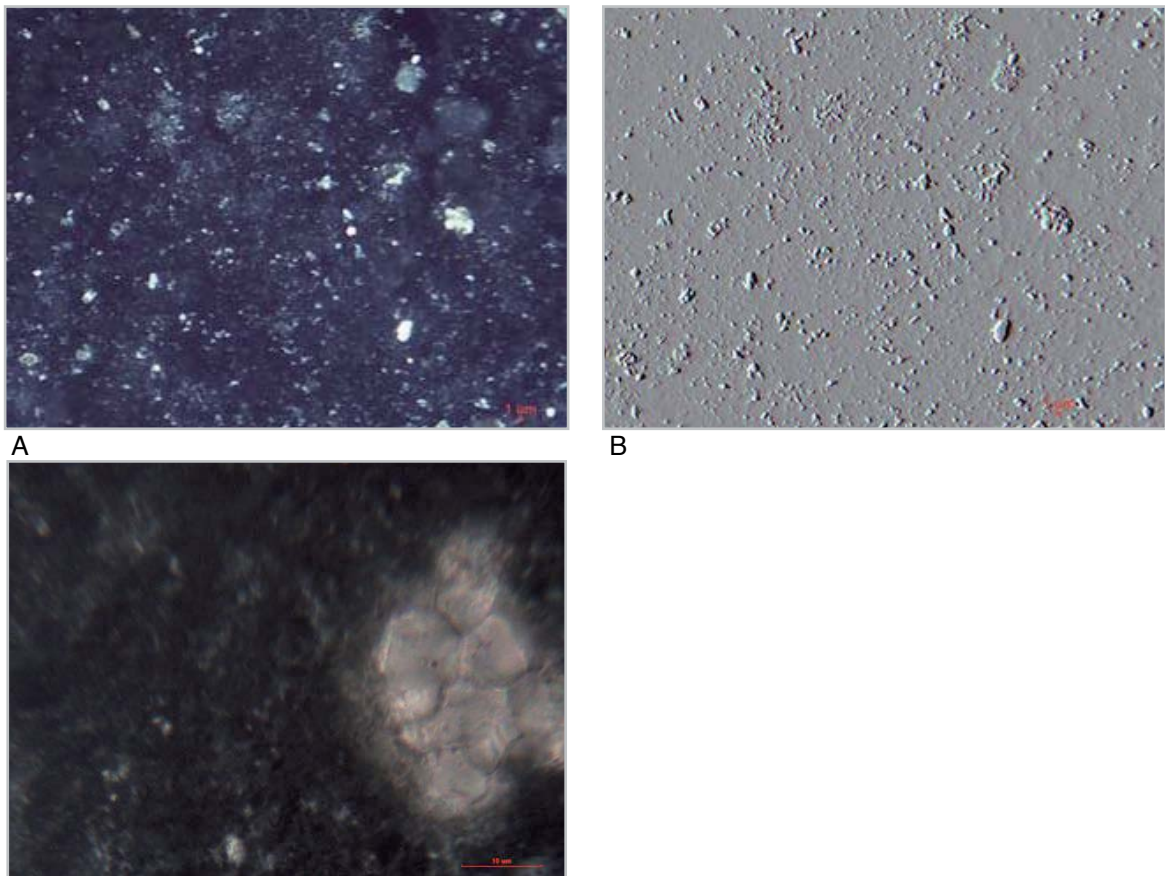
La imagen C, a x1.000 XP, muestra un aglomerado de cristales de portlandita en disposición de castillo de naipes. Los cristales hexagonales de portlandita están rodeados por un gran número de microcristales y submicrocristales. Las agrupaciones en forma de nebulosa poco definidas corresponde a la suma de cristales todavía más pequeños que están por debajo de la resolución óptica del POM.

Llegados a este punto, podemos afirmar que el modo mayoritario de las partículas que estamos viendo en este tipo de muestras es claramente micrométrico. Se constata además que un volumen importante de partículas está por debajo del rango de la micra. Estas últimas están en el límite de la resolución del microscopio óptico. Parte de estas partículas submicrométricas no pueden ser caracterizadas mediante POM, pero como se agrupan generan unas masas más o menos definidas a modo de nebulosas que exhiben comportamiento óptico de baja birrefringencia perceptible y por tanto constatable. Si además tenemos en cuenta aquellas partículas no perceptibles en POM porque están en el rango del nanómetro -sean micelas, iones o nanocristales-, es indiscutible que el conjunto de cristales superior a la 5 micras es minoritario dentro del contexto que nos ocupa, que es el film superficial del *reenlucido* pintado.

⁹⁵ Software ImageJ Public Domain.



A B
Figura 61. A x400, TL y B imagen en detalle x1.000 TL. Cristal de portlandita rodeado de cristales más pequeños de pigmento y carbonato cálcico.



A B C
Figura 62. A, x100 XP y B, la misma imagen con filtro de relieve sobre un plano de enfoque concreto. Ambas imágenes muestran como el film se densifica a base de pequeños cristales. Los cristales grandes son minoritarios. C, x1.000 XP, aglomerado de cristales hexagonales de portlandita en disposición de castillo de naipes.

La figura 63 imagen A, x40 XP, aporta una imagen general del film. En este caso se aprecia un conjunto de grandes cristales euhedrales de portlandita rodeados de microcristales. La imagen B, a x100 PP, es un detalle de la imagen anterior. Algunos cristales de portlandita han perdido ya su forma hexagonal y presentan un aspecto subredondeado mientras que otros todavía exhiben algunos de los bordes bien dibujados y se puede apreciar su forma hexagonal al menos parcialmente. Se observan partículas romboédricas que son indicativas de la presencia de calcita.

La 63 tal C y D, a x400, corresponde a la misma imagen vista a TL y XP respectivamente. En ella se aprecian varios tipos de partículas. A parte de algún pequeño cristal euhédrico, la masa mayoritaria presenta un aspecto laminar fragmentado. Cada fragmento presenta una textura botroidal o granulosa. En el centro se pueden apreciar dos partículas una al lado de la otra de mayor tamaño (flechas amarillas). Se trata de núcleos cristalinos rodeados por un crecimiento zonado o sectorial de aspecto tabular, descritos en intervalos anteriores.

Este tipo de partícula cristalina es la que conforma la masa microcristalina, pero en un tamaño mucho menor, llegando al límite de la resolución fotográfica del microscopio.

Se puede concluir que el aumento de la masa sólida del film no parece estar en proporción con el grado de disolución observado en los cristales de portlandita, puesto que este proceso parece necesitar más tiempo. Hay que tener en cuenta que el film que se estudia está en contacto directo con el CO₂ del aire, lo que favorece la reacción de carbonatación y aún así la disolución de la portlandita no es proporcional respecto al crecimiento microcristalino que se observa en el film.

Es importante señalar que las partículas del film están embebidas en agua. Este alto porcentaje de humedad se debe tanto al proceso mismo de manufactura de la cal en pasta como a la aplicación de agua durante la ejecución del *reenlucido* y la técnica pictórica. Esta presencia tan importante de agua facilita el acceso directo de las partículas y de los iones presentes en el film al CO₂ del aire.

Paralelamente existe otro proceso de formación de carbonatos debido a la presencia en la disolución acuosa del ion carbonático HCO_3^- procedente de la cal en pasta presente en el sustrato.

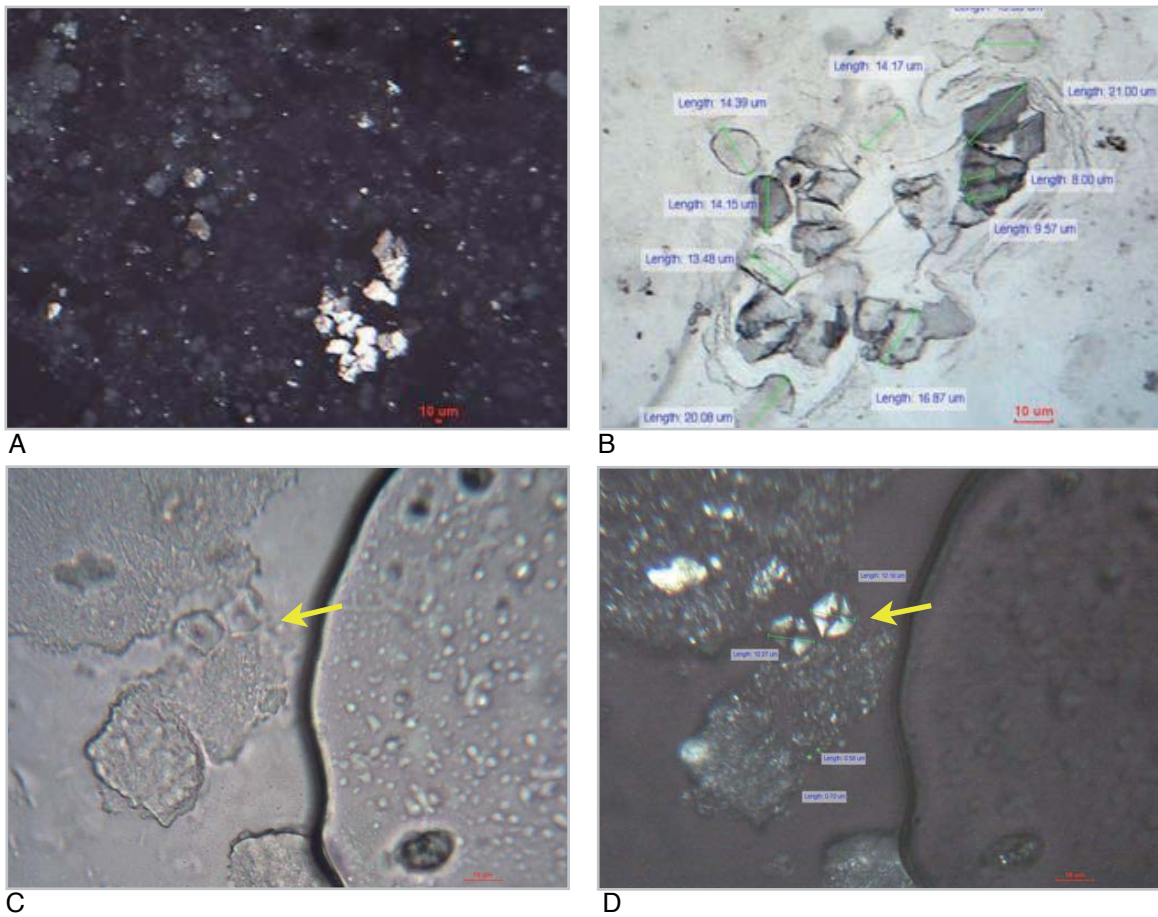


Figura 63. A, x40 XP y B, detalle a x100 PP. A muestra como el film se densifica a base de pequeños cristales. Los cristales grandes de portlandita están en fase de disolución. C y D, x400 en TL y XP respectivamente, muestran la gran masa de microcristales y dos cristales con núcleo central y 4 sectores de crecimiento, según la estructura de crecimiento en estructura sectorial.

6.1.2.3.4. Intervalo 4: 30-45 minutos.

La figura 64 se agrupa por columnas.

En las imágenes A/B, tomadas a x100 TL y XP respectivamente, hacen patente un aumento de la densidad del film, tanto por la precipitación de microcristales como por el crecimiento de éstos. Se aprecian también cristales grandes euhedrales que coinciden con la descripción de la portlandita. En la imagen B se ha remarcado en rojo un cristal hexagonal ampliado en la imagen C.

La imagen C muestra en detalle el cristal hexagonal de portlandita a x400 λ . Se aprecia como la cara plana y los bordes del cristal aparecen completamente recubiertos por microcristales adheridos a la superficie, imagen del proceso de disolución y transformación del cristal, esto es, durante el proceso de carbonatación.

Las imágenes D/E/F muestran distintas formaciones cristalinas observadas durante este intervalo.

D, imagen a x400 λ , muestra un aglomerado de cristales de tamaño heterogéneo en el que destaca un gran cristal de portlandita de color rosado. Este cristal está parcialmente disuelto. Su pérdida de masa no justifica la formación del gran volumen de cristales al que está asociado. Esto sugiere que el proceso de formación de carbonatos es multifactorial.

La imagen E, x400 $1/4 \lambda$, muestra un gran cristal de crecimiento radioaxial que ha germinado a partir de un agregado cristalino, siguiendo la estructura de crecimiento de nucleación heterogénea. Es decir, se trata de un cristal que ha crecido a partir de otro sobre el que nuclea, siguiendo su camino óptico y lo acaba englobando. En contacto con éste se observa un gran número de microcristales y partículas de pigmento.

Por último, la imagen F, tomada a x1.000 XP, muestra una interesante asociación de un cristal euhédrico de calcita -en iluminación plena con forma romboidal- y una masa cristalina de forma indefinida. Posiblemente se trate de una fase inicial del crecimiento por nucleación heterogénea.

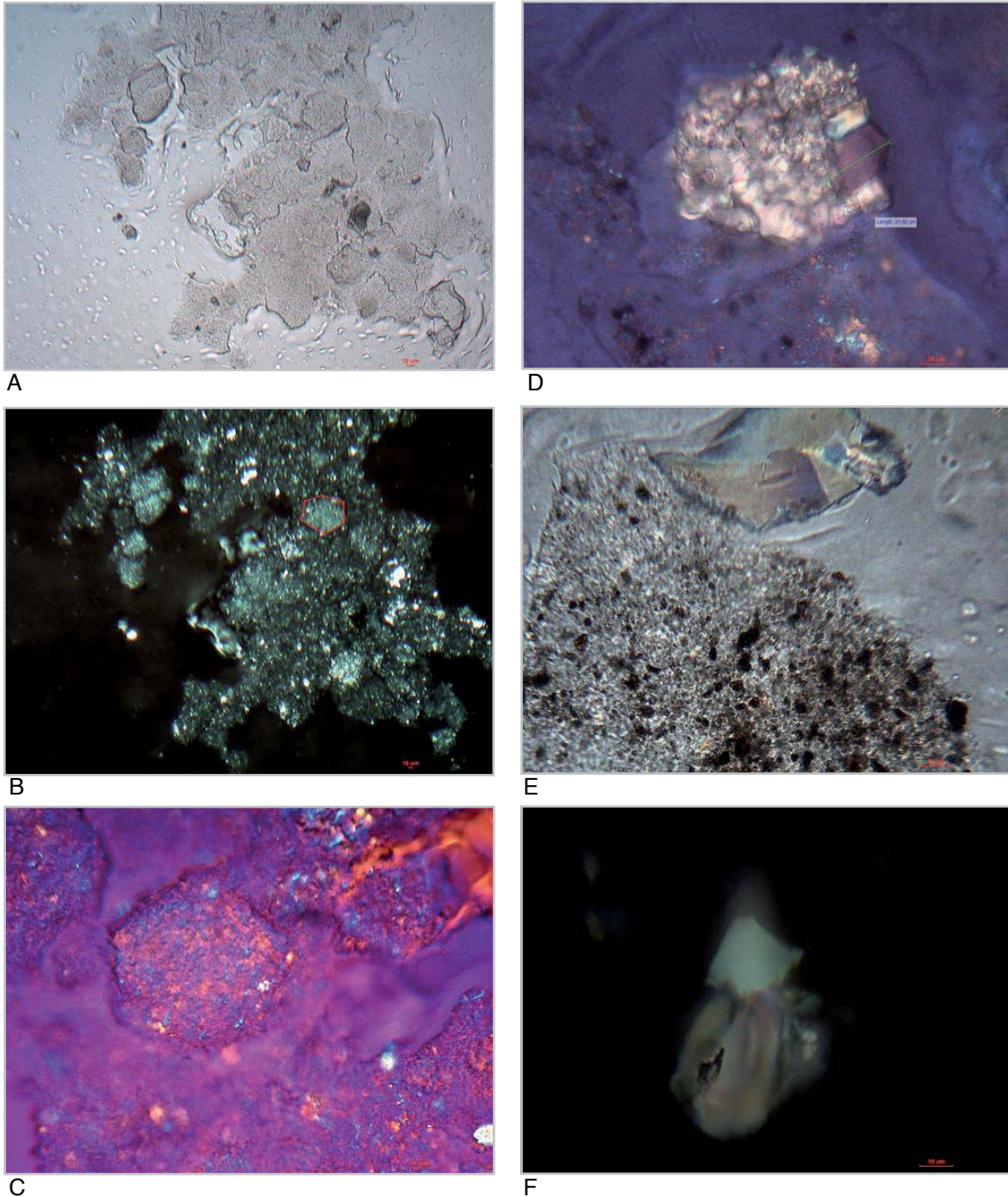


Figura 64. A/B, x100 TL/XP y C, detalle a x400 λ . A/B muestra el aumento en la densidad del film. C, detalle de la imagen B, muestra un cristal de portlandita en fase de disolución. D, x400 en λ , aglomerado de cristales de diversos tamaños donde destaca en color rosado un cristal de portlandita. E, x400 $1/4 \lambda$, cristal radioaxial en contacto con un aglomerado de microcristales. F, x1.000 XP, cristal de calcita -en blanco- asociado a una masa cristalina indefinida, siguiendo el modelo de crecimiento por nucleación heterogénea.

6.1.2.3.5. Intervalo 5: 45-60 minutos.

En la figura 65 imagen A, $\times 100 \ 1/4\lambda$, muestra un film cristalino con partículas heterogéneas donde predominan los tamaños inferiores. Se observan cristales euhedrales (partículas en blanco o negro), partículas micrométricas con crecimiento anisótropo con forma de estructura zonal (flecha amarilla corta) y aglomerados de partículas mayores (flecha amarilla larga).

La imagen B, $\times 400 \ TL$, es un detalle de este aglomerado. Se aprecian partículas de forma redondeada-subredondeada. Estas partículas crecen en forma fibroradial a partir de un núcleo. Alrededor de este aglomerado se puede observar la textura microcristalina y submicrocristalina envuelta en una masa translúcida que la amalgama. Esta masa, que se ha descrito como masa de aspecto de nebulosa dentro de este apartado, es observable en conjunto pero no en detalle a la resolución permitida en POM. Esta masa, que es la estructura esencial del film en superficie, estaría compuesta mayoritariamente por partículas coloidales, de composición básicamente carbonatada: nanocristales de carbonato cálcico y de portlandita, ambos embebidos en una disolución iónica.

Las imágenes C y D, $\times 120 \ 1/4\lambda$ y $\times 100 \ XP$ respectivamente, es una interesante imagen de un cristal de portlandita en proceso avanzado de disolución. En la parte inferior del hexágono se aprecia la pérdida de una masa importante del cristal. La superficie aparece completamente colonizada de microcristales en proceso de formación. En la parte superior de la partícula se observa un crecimiento radioaxial alargados según el eje -C en forma de cristales aciculares dispuestos en abanico.

Las imágenes E y F, $\times 400 \ XP$ y $1/4\lambda$ respectivamente, son imágenes en detalle del crecimiento radioaxial descrito C y D. Los cristales tiene forma acicular y sus colores de interferencia son de segundo orden. Se aprecia claramente como los cristales se están desarrollando a costa de la disolución del gran cristal de portlandita. Allí donde no se ha desarrollado el crecimiento radioaxial el cristal de portlandita aparece cubierto completamente de microcristales de carbonato cálcico.

Resumiendo, se observa que la cristalización por precipitación que se desarrolla en el seno del film es más rápida que el proceso de carbonatación directa de la portlandita.

El proceso de disolución de los cristales de portlandita se desarrolla a partir varios mecanismos, entre ellos la reprecipitación de microcristales en la cara 001 y crecimientos cristalinos a partir de las caras 100 y -110 ⁹⁶.

⁹⁶ Ver figura 42.

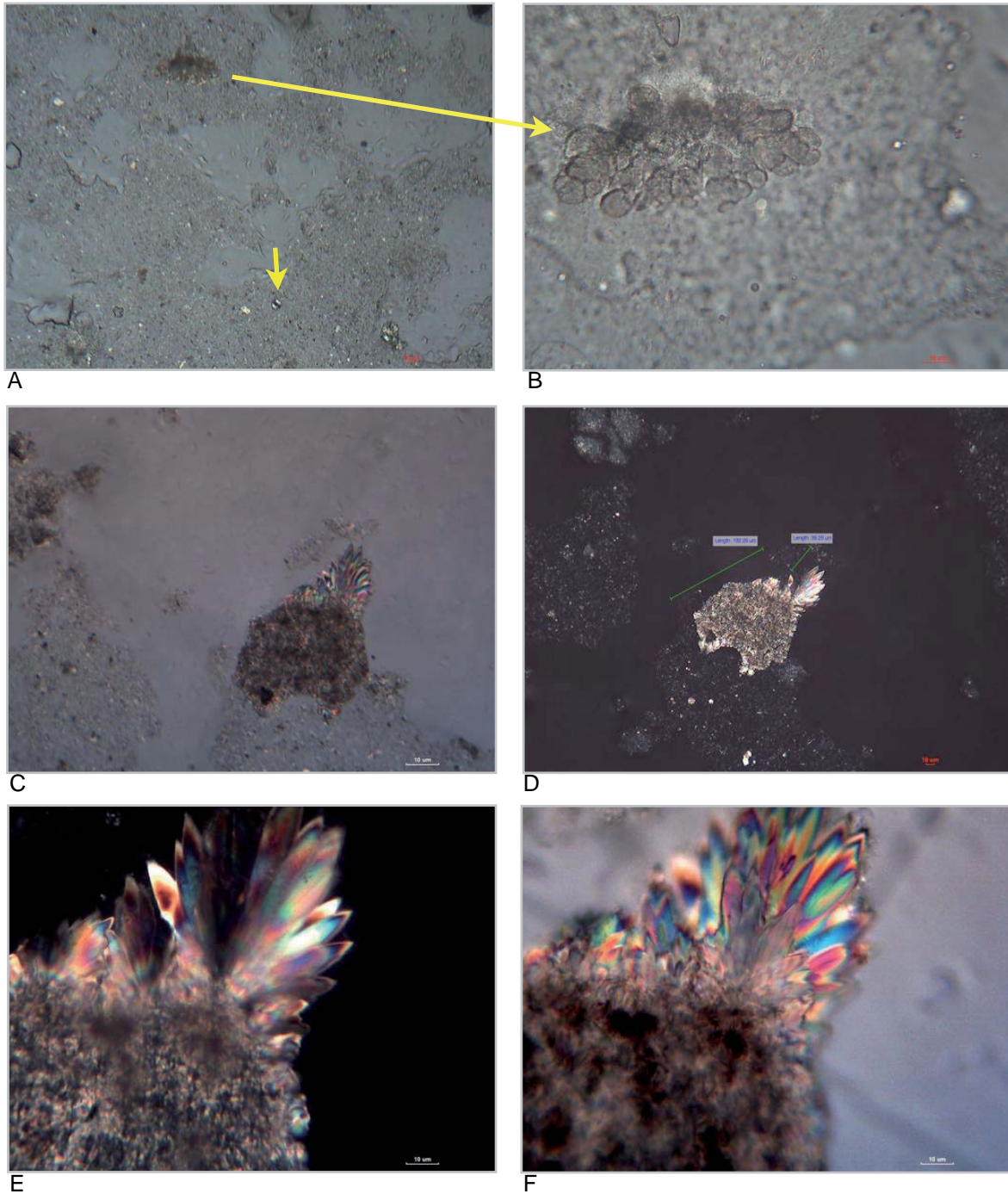


Figura 65. A, x100 $1/4\lambda$. Vista general del film superficial donde se aprecia el mayor número de micro y submicrocristales sobre otros tamaños superiores. B, x400 TL, detalle del aglomerado de partículas redondeadas dispuesto desde un núcleo central. Crecen en forma fibroradial. La pequeña flecha amarilla muestra un cristal sectorial. Rodeándolo se observa el film compuesto por una masa que envuelve el cuerpo de cristales de tamaño heterogéneo con claro predominio de las modas micro y submicrométricas. C x120 $1/4\lambda$ y D x100 XP, partícula hexagonal de portlandita en proceso de descomposición. E y F, X400 XP y $1/4\lambda$, muestran en detalle el crecimiento radioaxial en forma acicular que se desarrolla en el borde del cristal mientras la superficie es recubierta por microcristales. Ambos son procesos de disolución de la portlandita.

La figura 67 se agrupa por columnas.

Las imágenes A/B/C, x400 XP, $1/4\lambda$ y λ respectivamente, fueran obtenidas de áreas menos densas de la muestras.

Se observa un agregado de partículas lenticulares en proceso de desagregación. Las partículas exhiben colores anómalos debido a su forma lenticular redondeada: es decir, no son planas. Los bordes presentan los colores más definidos mientras que los colores del interior de la partícula son más variables. Esto se debe seguramente a que están embebidas en agua. Estas partículas parecen haber sido precipitadas en el medio acuoso del film superficial. El agregado aparece envuelto en una masa de aspecto nebuloso.

Por otra parte, en el fondo se aprecian partículas de crecimiento en estructura sectorial a partir de un núcleo cristalino, con incipiente aspecto de damero. Muestran una fase de su desarrollo de crecimiento rápido tipo *split growth* (Viedma, 1989; Tang, Alivisatos, 2006). Éstas son más evidentes a $1/4\lambda$ y λ , donde el contraste entre las propiedades ópticas entre los sectores de crecimiento es mayor -blanco-negro y amarillo-azul-.

Las imágenes D y E, tomadas a x400 a $1/4\lambda$ y λ respectivamente, muestran una imagen general del film. Es patente que la inmensa mayoría de partículas están en el rango de la micra o por debajo de éste. La imagen F es la ampliación de un detalle de D y E tomada a XP. Sobre la imagen se ha aplicado un tamiz de medición de $1 \times 1 \mu$ para poder apreciar el tamaño mayoritario. Hay que tener en cuenta que se trata de un film continuo donde destacan los cristales ya formados puesto que su respuesta óptica es más clara, pero toda la superficie está recubierta de partículas.

En la imagen D, se ha señalado un cristal de crecimiento en estructura en sectores de aspecto subredondeado (flecha amarilla). En la imagen E se ha señalado un cristal con forma de doble romboedro unido en el centro (flecha amarilla).

Ambas formas podrían estar relacionadas. El cristal de crecimiento en estructura de sectores señalado en D parece evolucionar hasta dividirse siguiendo el patrón establecido por sectores. Primero se separarían los sectores no unidos al núcleo central, dejando los otros dos sectores unidos al núcleo a modo de "pajarita", como muestra el cristal señalado en la imagen E, cristales que también acabarían separándose. El siguiente dibujo muestra la evolución de este tipo de crecimiento.

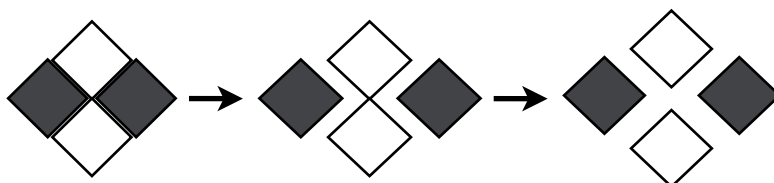


Figura 66. Progresión de la evolución de un cristal de crecimiento en estructura en sectores.

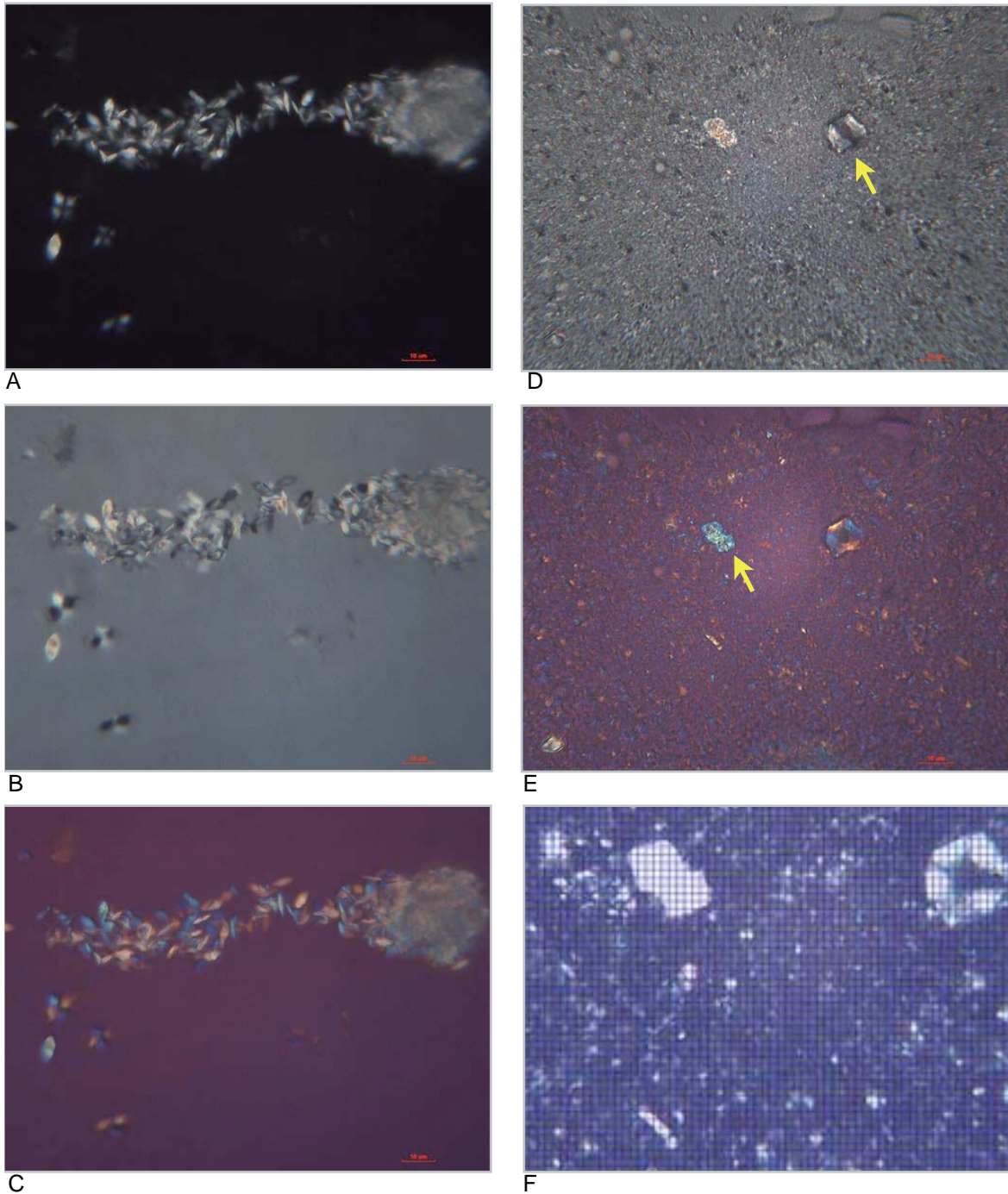


Figura 67. A/B/C x400 XP, $1/4\lambda$ y λ respectivamente. Disgregación de un agregado de cristales lenticulares redondeados. En el fondo se aprecian cristales de crecimiento sectorial exhibiendo su característica forma de damero. D y E, x400 $1/4\lambda$ y λ respectivamente. Se observa el film compuesto por partículas de rango de la micra o inferior. Se aprecia un cristal de crecimiento sectorial en fase inicial de desarrollo y otra en forma de pajarita que es una evolución del primero. F, detalle de las anteriores tomada a x400 XP con red de medición de $1 \times 1 \mu$ para mostrar el tamaño mayoritario de las partículas.

6.1.2.3.6. Intervalo 6: 1-4 h.

La figura 69 imagen A y B, tomadas a x100 XP, muestra un gran cristal de portlandita en avanzado proceso de transformación.

En los bordes del cristal -caras 100, 010 y -110- se ha desarrollado un grupo de cristales de crecimiento fibroradial de gran desarrollo, mientras que en la cara plana -001- se observan multitud de microcristales de textura granulosa. Entorno a éstos se aprecia un conjunto de cristales aún menores -submicrométricos o de tamaño inferior- que conforma un masa de aspecto nebuloso. Esta masa, perceptible en conjunto pero no en detalle, es la base material del film.

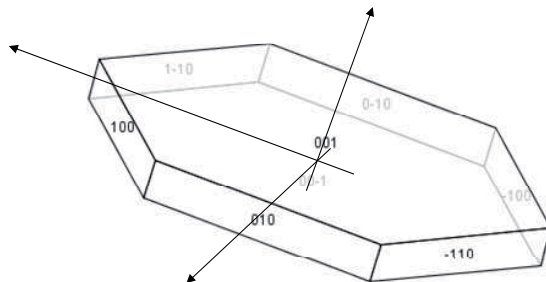


Figura 68. Direcciones principales de un cristal laminar de portlandita (Rosell, J.R., 2013).

Las imágenes C y D, son otras imágenes de cristales de portlandita en proceso de disolución el primero y transformación el segundo. C, x400 $1/4 \lambda$, muestra un cristal de portlandita exhibiendo colores de interferencia de segundo y tercer orden.

Los bordes del grano se presentan desdibujados por efecto de la disolución, y el aspecto levemente moteado de la cara plana evidencia la precipitación de carbonato cálcico en la superficie -cara 001- Rodeando el cristal se observa el gran conjunto de cristales de carbonato cálcico que se encuentra dentro de la masa de aspecto nebuloso de cristales y otras partículas no perceptibles a POM - Esta masa parece compuesta de forma mayoritaria por partículas coloidales de composición esencialmente carbonatada: nanocristales de carbonato cálcico y de portlandita, embebidos en una disolución iónica.

La imagen D, x100 XP, es un ejemplo más de un cristal de tamaño importante en proceso inicial de transformación con los típicos bordes desdibujados en los que se desarrollan los agregados fibroradiales.

La imagen E, a x40 XP, muestra el aspecto general del film. Destaca un gran cristal descrito en la imagen F.

La imagen F, tomada a x400 $1/4 \lambda$, es un detalle de la anterior. Muestra un crecimiento cristalino radioaxial de gran tamaño desarrollado sobre un agregado de cristales de textura granulosa que exhiben llamativos colores de interferencia de segundo y tercer orden.

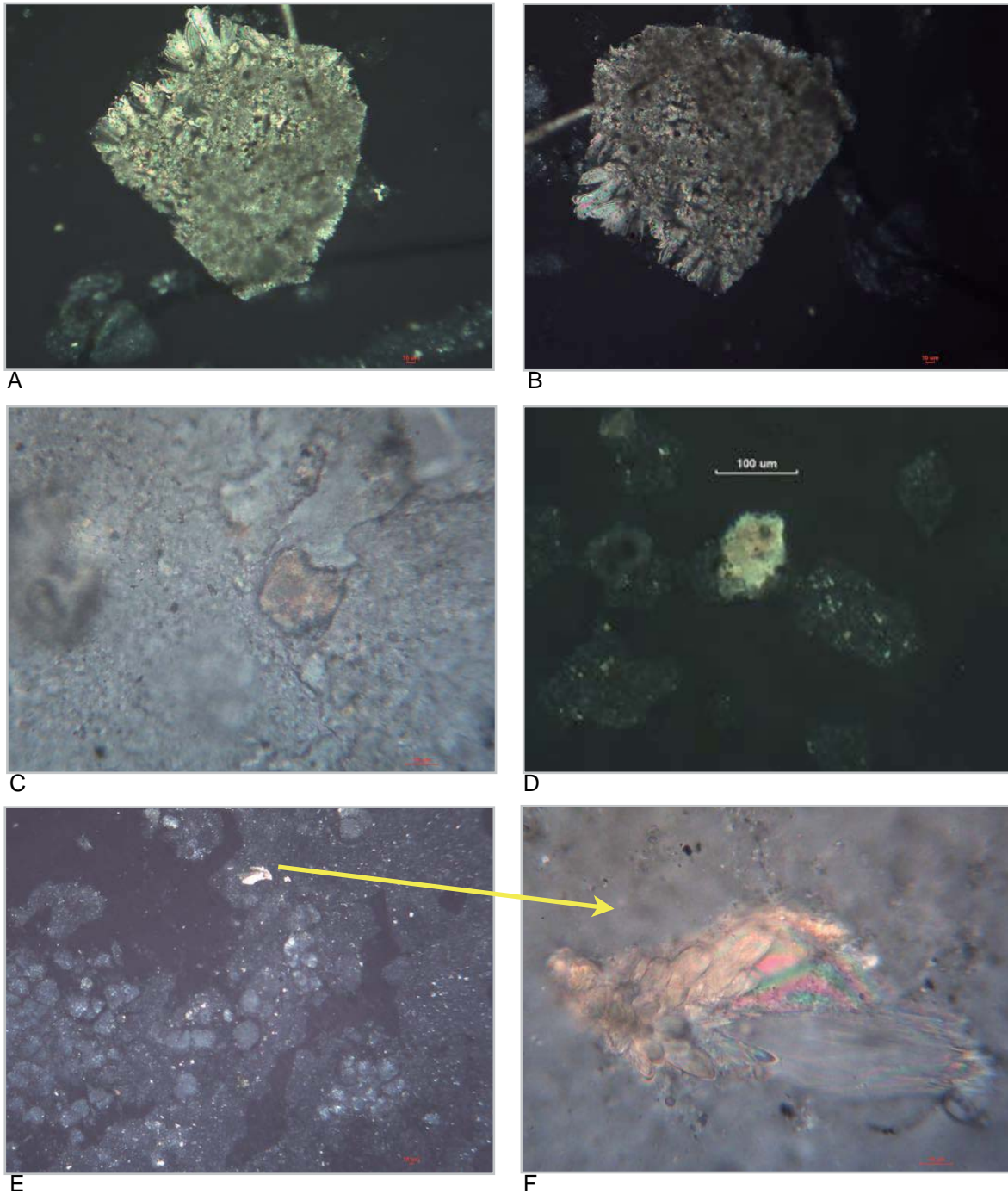


Figura 69. A/B x100 XP. Gran cristal de portlandita en proceso de disolución por dos vías: precipitación en superficie y crecimiento fibroradial en los bordes. C, x400 $1/4\lambda$, superficie del film donde un cristal de portlandita de color rosado está en proceso de disolución. D, x100 XP, otro ejemplo del proceso de disolución de un cristal de portlandita. E, x40 XP, visión general del film donde se aprecia un cristal mayor. F, x400 $1/4\lambda$, detalle de la imagen anterior. Cristales desarrollados por crecimiento radioaxial a partir de un conjunto de cristales aglomerados.

La figura 71 imagen A, tomada a $x400 \frac{1}{4} \lambda$, muestra como el film se ha densificado a lo largo de las primeras 4h tras la ejecución de la pintura al fresco.

La imagen B, a $x1.000 \frac{1}{4} \lambda$, detalle de la anterior, muestra tres cristales de portlandita en disposición de castillo de naipes. Son de tamaño menor que los mostrados hasta este momento. Exhiben colores de interferencia entre primer y segundo orden. El primer orden -blanco/negro- se muestra en la zona perimetral de los cristales mientras que el segundo orden -colores brillantes- se sitúa en la zona interior. Esto puede deberse al proceso de disolución-reacción, puesto que la zona perimetral es la más reactiva (borden de reacción).

Las imágenes C y D, a $x400 \lambda$ y $\frac{1}{4} \lambda$ respectivamente, son ejemplos de esferulitos generados por procesos de tipo *split growth*, de crecimiento rápido en sobresaturación elevada. Estas partículas del *reenlucido* pintado al fresco son bien diferentes de las captadas en la superficie del enlucido. Aquí, las partículas exhiben una hábito esferulítico y no tanto en gavilla, como sucedía en momentos iniciales del fresco o sobre la superficie del enlucido. Esto evidencia que estas partículas esferulíticas son un desarrollo de las partículas en gavilla, y como hemos indicado son propias de situaciones de elevada sobresaturación en una disolución acuosa (Viedma, 1989). No las encontramos en todos los intervalos y, si aparecen, no presentan este tamaño tan importante.

Es importante resaltar que en este intervalo se inicia el periodo de fresco (figura 70).

GRAFICA INSPECCIÓN VISUAL SOBRE EVOLUCIÓN TÉCNICA DEL PINTADO EN EL PERIODO DE 24 H

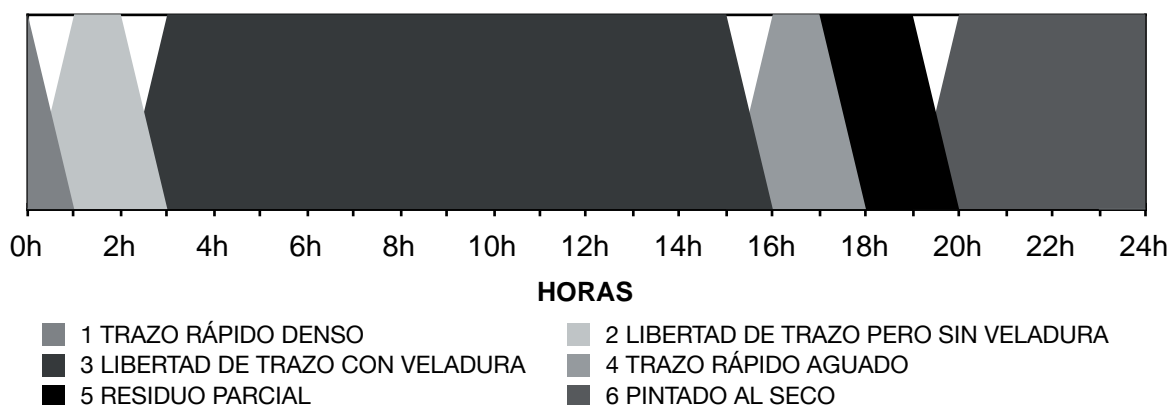


Figura 70. Cuadro de inspección visual sobre la evolución técnico-pictórica en el periodo de 24 horas y su correspondiente gráfica.

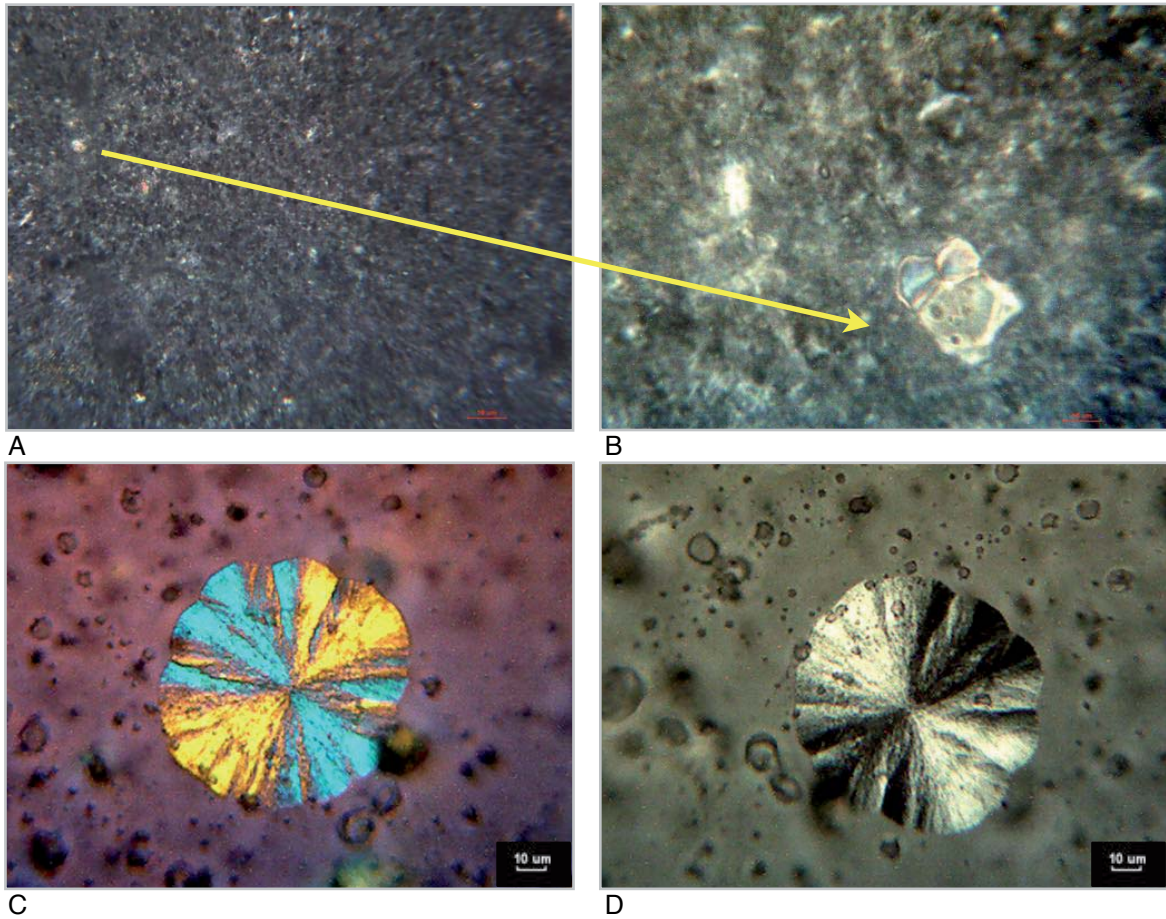


Figura 71. A $\times 400$ $1/4\lambda$, muestra la densidad del film superficial. B, $\times 1.000$ $1/4\lambda$, es una imagen de cristales de portlandita en disposición de castillo de naipes. Se puede apreciar el proceso de disolución afectando a las propiedades ópticas. C y D, $\times 400$ λ y $1/4\lambda$ respectivamente, evolución de los agregados en gavilla hacia los agregados esferulíticos.


6.1.2.3.7. Intervalo 7: 4-8 h.

La figura 72, imágenes A y B, tomadas a x100 PP y XP respectivamente, muestran la textura del film, de aspecto muy denso. En la parte superior se puede apreciar un aglomerado de partículas mixtas, siendo las oscuras de pigmento y el resto cristales propios del *reenlucido*.

La imagen C, x400 $1/4\lambda$, detalle de la anterior, permite apreciar el desarrollo de un agregado cristalino en crecimiento paralelo en forma de drusa. Estos cristales se han desarrollado sobre un aglomerado de partículas del pigmento. Éste aglomerado es el núcleo sobre el que cristaliza (nucleación heterogénea).

La imagen D, x400 XP, muestra la presencia de núcleos cristalinos diseminados por áreas menos densas de la muestra.

E y F, x400 XP y λ respectivamente, muestra un cristal poligonal de forma entre romboédrica y hexagonal. Se presenta rodeado perimetralmente por partículas de pigmento (de color oscuro) mientras que en superficie está recubierta de microcristales.

Se podría deducir que el pigmento se adhiere más fácilmente en el perímetro del cristal, en el borde de reacción puesto que se trata de un cristal probablemente de portlandita en un proceso avanzado de transformación hacia el carbonato cálcico. Los microcristales presentes en la cara plana  cristales precipitados.

Entre las 4 y las 8 horas, el desarrollo de cierto tipo de cristales más complejos ha tenido lugar. Este proceso es paralelo al aumento de densidad del film superficial.

Se observan dos comportamientos diferentes del pigmento. En C, el pigmento es la base de nucleación de los cristales de carbonato cálcico mientras que en E es el cristal de portlandita en transformación el que sirve como base de adherencia a las partículas de pigmento en los bordes de reacción -caras de mayor energía- y ofrece a su vez superficie de precipitación en su cara 001, según se ha explicado anteriormente.



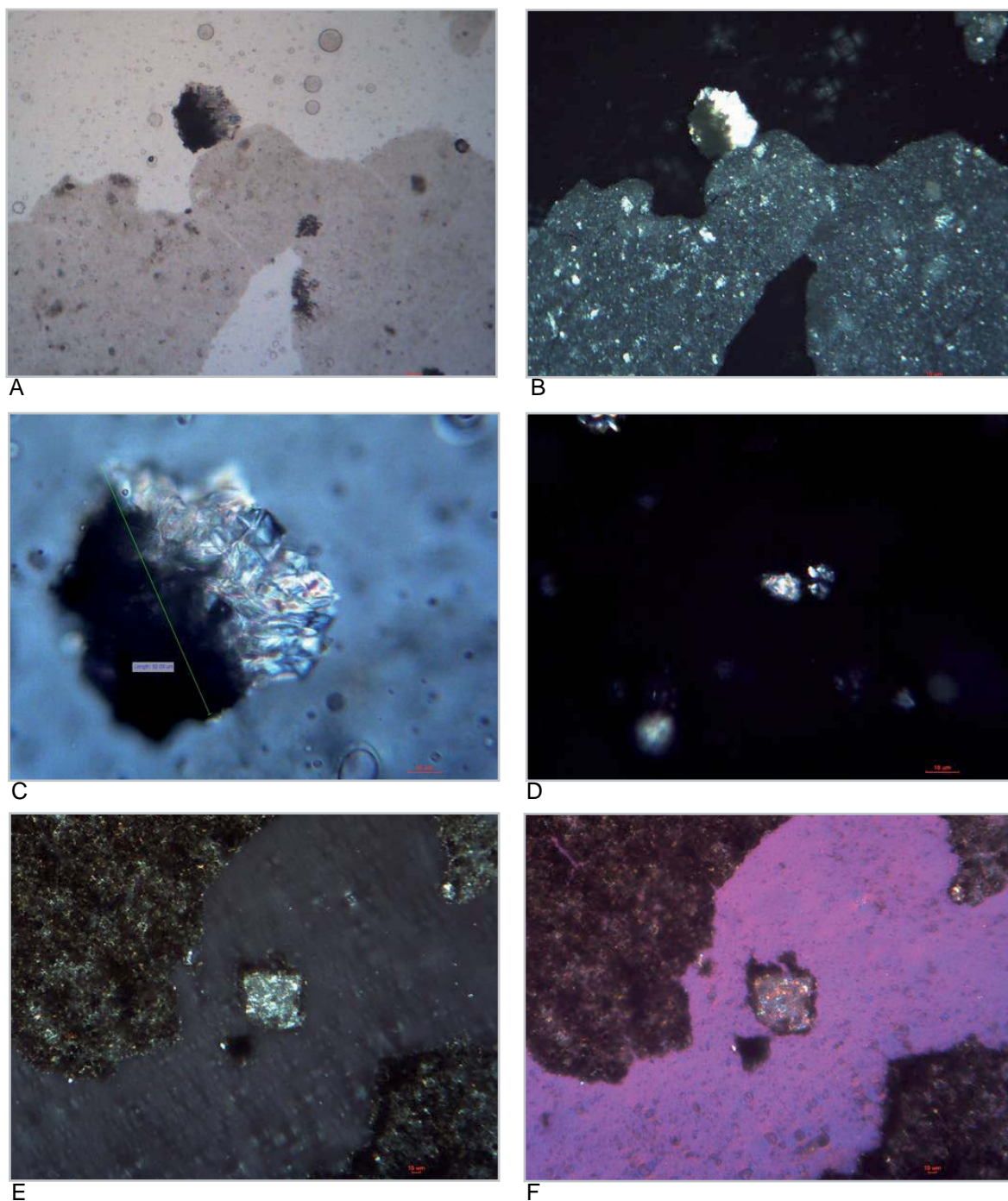


Figura 72. A/B, x100, PP y XP. Imagen general del film donde destaca un aglomerado de partículas de pigmento sobre el que se ha desarrollado un grupo de cristales siguiendo el sistema de crecimiento paralelo en forma de drusa. D x400 XP, núcleos cristalinos diseminados por la muestra. F, x 400 XP/λ, cristal poligonal sobre el que se depositan partículas de pigmento.

6.1.2.3.8. Intervalo 8: 8-12 h.

La figura 74 se agrupa por columnas.

La figura 74 imagen A B, a $\times 100$ y $1/4\lambda$, muestra el aspecto muy denso del film. En el centro, destaca una partícula redondeada que exhibe pleocroismo y extinción ondulante.

La imagen B es un detalle de la imagen anterior tomada a $\times 400$ a $1/4\lambda$. En ella se puede apreciar una partícula cristalina que exhibe un comportamiento óptico diferenciado según una estructura en sectores o cuadrantes. Se trata de un cristal “flor”, ya mencionado anteriormente, pero con mayor desarrollo en este intervalo. Este tipo de cristales están relacionados con fenómenos de crecimiento cristalino rápido o *split growth* y se relaciona con la evolución de gavillas y esferulitos, antes descritos. La figura 73 muestra el esquema evolutivo y una imagen a SEM de un cristal tipo “nanoflor”. En su centro se observa un microagregado de partículas cristalinas, que son el centro inicial de nucleación del cristal tipo “flor” Esta partícula se presenta rodeada de microcristales y submicrocristales.

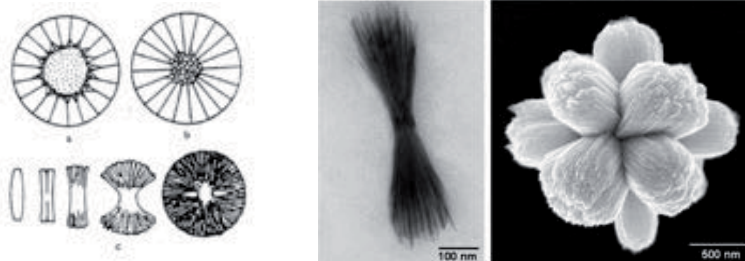


Figura 73. Izquierda. Formación de un esferulito a partir de la nucleación sobre un centro (a,b) y a partir del proceso de *split growth* (Viedma, 1989⁹⁷). Derecha. Imagen del desarrollo de un cristal nanoflor de sulfuro de bismuto (Tang,, Alivisatos, 2006⁹⁸).

La imagen C es un detalle de la anterior a $\times 1.000$ $1/4\lambda$. Se trata de un apilamiento de cristales “flor” según el eje C vertical. En la imagen B se puede observar el núcleo central de crecimiento.

La imágenes D y E, $\times 400$ a λ y $1/4\lambda$ respectivamente, muestran un conjunto de cristales de crecimiento con estructuras en sectores enlazados entre sí a modo de cadena cristalina.

La imagen F, tomada a $\times 1.000$ $1/4\lambda$, permite apreciar la estructura interna de los cristales de crecimiento con estructura en sectores. En el centro se sitúa un núcleo cristalino claramente tridimensional a partir del cual se forma un cristal con un contorno más poligonal de forma hexagonal/romboédrica. Rodeando a este cristal o partícula vemos submicrocristales con colores de interferencia de primer orden y un cristal que destaca por sus colores de interferencia de segundo orden. Este intervalo es en el que la superficie se presenta en óptimas condiciones para el pintado al fresco.

⁹⁷ Viedma 1998. Recursos en línea. Consultado el 15/12/2014. [CRECIMIENTO DE CRISTALES EN LA NATURALEZA](#)

⁹⁸ Tang, Alivisatos, 2006. [PDF w/ Links](#)

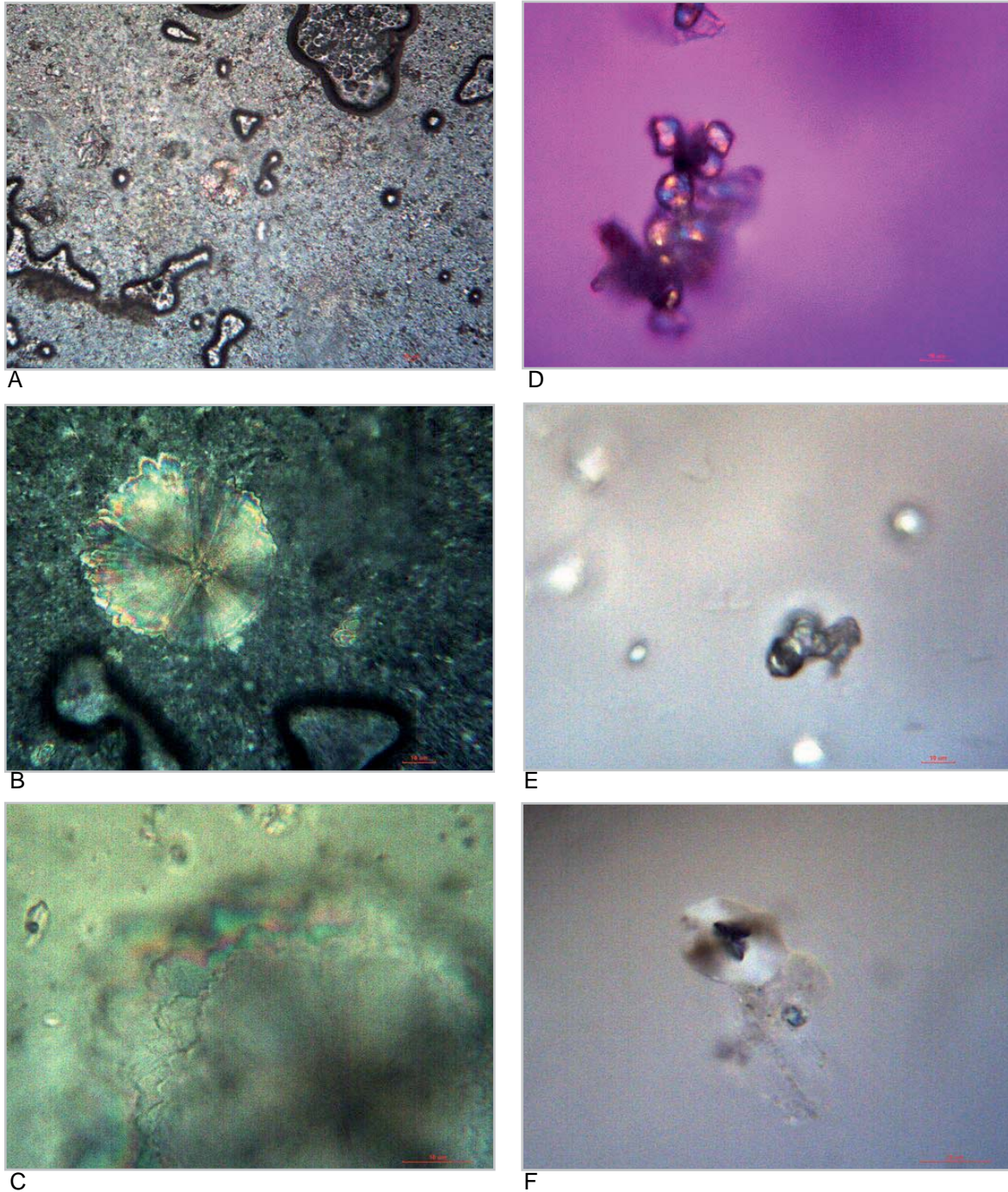


Figura 74. A/B/C a $1/4\lambda$ y $\times 100/400/1.000$ respectivamente. Dentro del film ya muy denso se observa un cristal de crecimiento sectorial. C muestra la superposición de estos cristales a modo de prisma. Es una fase de crecimiento sectorial que se transforma en crecimiento esferulítico a través de proceso de *split growth*. La evolución de estos apilamientos de esferulitos son los cristales flor. D/E $\times 400$ $1/4\lambda$, muestran la formación de cadenas de cristales. F, $\times 1.000$ $1/4\lambda$, muestra un cristal de crecimiento sectorial donde se puede apreciar su núcleo que presenta un aspecto muy tridimensional. A partir de éste se desarrolla el cristal sectorial de aspecto más bidimensional. Se aprecian cristales micrométricos y submicrométricos. Se observa un pequeño cristal de portlandita -colores de interferencia de segundo orden.

6.1.2.3.9. Intervalo 9: 12-24 h.

La figura 75 se agrupa por columnas.

La figura 75 A, tomada a x100 a XP, es una visión general del film durante este intervalo temporal. Se aprecia la compactación del film y la progresiva aglomeración de las partículas.

La imagen B, x400 a XP, ha sido tomada en una zona menos densa de la muestra. Se puede observar un conjunto de cristales de crecimiento en estructura en sectores de tamaño heterogéneo. Algunos se presentan aislados, otros aglomerados en forma de cadena.

La imagen C, a x400 λ , muestra un cristal aislado al que se han adherido una serie de partículas de pigmento (en color oscuro). Estas partículas se disponen a lo largo del borde perimetral del cristal. Por encima del pigmento se han adherido o precipitado microcristales y submicrocristales adheridos a su superficie. Esta es una imagen muy similar a la observada en las estratigrafías de pintura al fresco y de pintura al agua de cal, donde el pigmento aparece cubierto por una línea de microcristales de calcita.

La imagen D, a x100 λ , tomada en una zona de muestra menos densa, muestra un conjunto de grandes partículas cristalinas con un comportamiento óptico muy variable. La mayoría son cristales de crecimiento con estructura en sectores. Cada uno de los sectores presenta un color de interferencia de diferente tonalidad.

Las imágenes E y F son un detalle de la anterior, tomadas a x400 $1/4 \lambda$ y λ respectivamente. El cristal que aparece exhibe colores de interferencia de primer, segundo y tercer orden. Este comportamiento seguramente se debe al grosor y orientación variables de la partícula. Se puede apreciar la incipiente fragmentación de los sectores que conforman el cristal tipo sectorial. Los fragmentos posteriormente se desarrollarán y contribuirán a la formación de la estructura cristalina. La imagen E permite ver al fondo todo un grupo de partículas sectoriales con aspecto de damero. Su tamaño no supera las 5 micras y muchas de ellas están en el rango de la micra o inferior (flechas amarillas).

Este intervalo es en el que finaliza el periodo de fresco -entre las 16-20h-(figura 70).

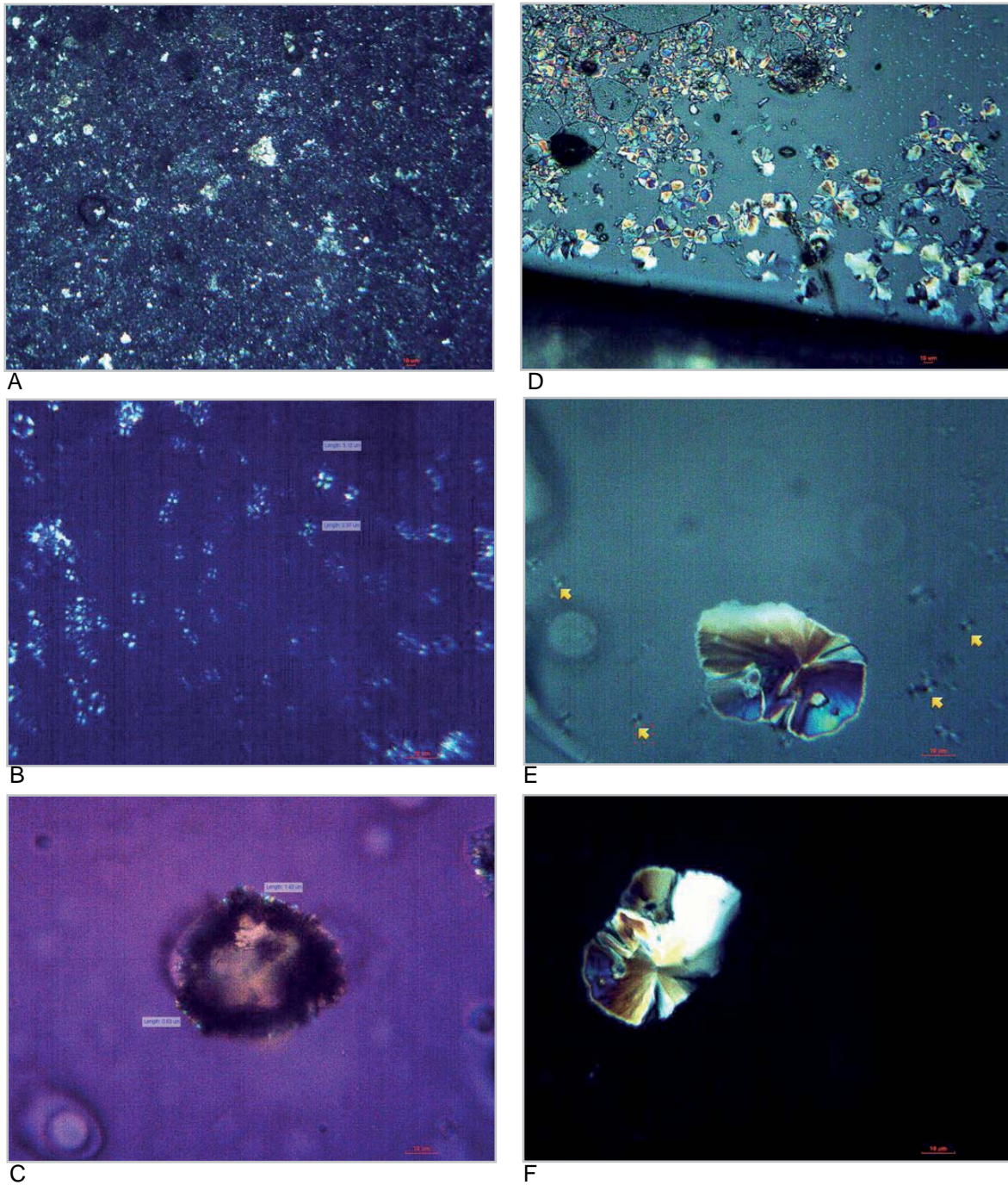


Figura 75. A, a x100 XP. Imagen general del film entre 12-24 h. Muestra un aspecto muy denso. B, x400 XP, cristales sectoriales de tamaño heterogéneo. Se presentan aislados o en pequeños aglomerados o cadenas y exhibiendo aspecto de damero. C, a x 400 λ , cristal sobre el que se han adherido partículas de pigmento (color oscuro). Sobre el pigmento se ha precipitado o adherido microcristales de carbonato cálcico. D a x100 $1/4 \lambda$, zona menos densa de la muestra donde se observan grandes cristales sectoriales en proceso de fragmentación. E/F x400 $1/4 \lambda$ y XP respectivamente. Detalle de uno de los cristales sectoriales. Sus colores de interferencia son anómalos debido posiblemente a la densidad diferencial del cristal en crecimiento.

6.1.2.3.10. Intervalo 10: 1 día-15 días.

La figura 76 se agrupa por columnas.

Las imágenes A, a x1.000 a LT y B y C, tomadas a x1.200 PP, muestran en detalle las partículas con crecimiento con estructura en sectores en una fase inicial de formación.

La imagen A, tomada a x1.000 a LT, muestra la disposición de estas partículas formando una cadena. Las partículas cristalinas tiene una forma entre redondeada y subeuhedral, aunque se puede apreciar como tiende hacia formas poligonales. La partículas de mayor tamaño se disponen en contacto unas con otras. A su vez, todo un conjunto de microcristales y submicrocristales se disponen alrededor de las partículas mayores, ocupando los huecos interpartículas.

La partícula cristalina señalada con una flecha negra muestra como el contacto entre los cristales parece iniciarse en los bordes. Se producen solapamientos durante la evolución de la cadena cristalina, pero observado con detalle el contacto directo entre los cristales mayores se da en las caras laterales -bordes- y no en la cara plana o laminar.

Las imágenes B y C, x1.200 a PP, son un detalle de la anterior. B nos muestra como los tres cristales se encuentran en contacto directo a través de los bordes. En el cristal 1 y marcado con una flecha roja se puede observar la sucesión de capas cristalinas de bordes irregulares, indicando una tendencia a una exfoliación laminar. Aunque parezca un sencillo cristal tabular, la zona de crecimiento sectorial está compuesta por estratos cristalinos. Ésta partícula exhibe un pleocroismo leve siguiendo el comportamiento óptico propio de las partículas de crecimiento con estructura en sectores. Los núcleos cristalinos de las partículas 1 y 2 tiene un tamaño de 3-4 μ .

La imagen C permite observar un comportamiento óptico por sectores, apenas perceptible como una ligera sombra gris. Las partículas presentan un relieve bajo. En el interior de la partícula 1 se puede observar claramente la imagen del núcleo cristalino, de forma acampanada. El cristal 2 deja intuir un núcleo cristalino con forma de aspa.

La imagen D y E, tomada a x1.200 PP y LT respectivamente, muestran en detalle el núcleo de la partícula 2, claramente dispuesto en forma de estrella de tres puntas, a diferencia del núcleo de la partícula 1 que presenta una estructura campaniforme. Estas partículas exhiben bajo relieve lo que parece evidenciar que se trate de fases iniciales del proceso de formación. Es probable que este comportamiento protocristalino se derive del hecho que están aún embebidas en agua.

La imagen F, a x400 $1/4\lambda$, muestra un grupo de partículas aisladas de forma entre lenticular y romboidal. Se aprecian al fondo partículas sectoriales con su característico comportamiento óptico en damero.

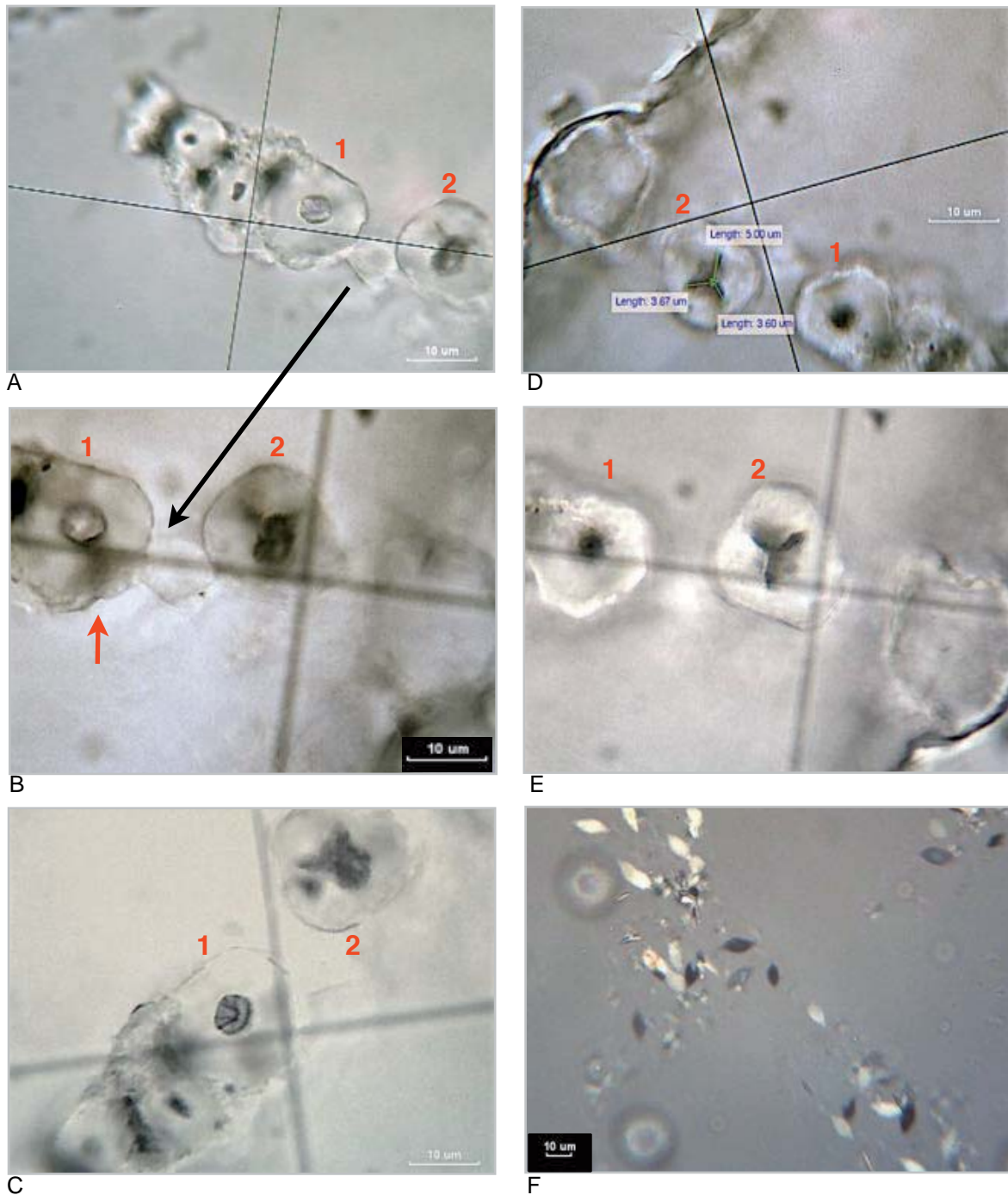


Figura 76. A, $\times 1.000$ LT. Partículas cristalinas dispuestas en cadena. B/C, $\times 1.200$ PP. Detalle de la anterior donde se aprecia como los cristales se unen por los bordes. Se aprecia el núcleo cristalino en las partículas 1 y 2. Ambas partículas exhiben comportamiento óptico pero atenuado. D/, $\times 1.000$ a PP y TL respectivamente. Detalle y medición del núcleo cristalino de la partícula 2 que presenta forma de triple aspa. F $\times 400$, $1/4\lambda$. Partículas cristalinas con forma lenticular y romboédrica exhibiendo colores de interferencia de primer orden. En el fondo algunas partículas sectoriales con su característico comportamiento óptico en forma de damero.

La figura 77, imágenes A y B, tomadas a x100 XP y $1/4\lambda$ respectivamente, muestran un conjunto de numerosos cristales aislados de estructura en sectores. Estos cristales, bien formados muestran un proceso de fragmentación, siguiendo el esquema de la figura 66. Las imágenes se han obtenido de una zona menos densa de la muestra. En general se observa un mayor desarrollo de las fases de crecimiento tipo *split growth*. Es decir mayor número de cristales de crecimiento en sectores y su evolución a una forma mas poligonal tipo “damero”.

Las imágenes C,D, tomadas a x400 en XP y $1/4\lambda$ respectivamente, muestran en detalle cristales de estructura en sectores. Su extinción en oblicua y sus colores de interferencia son claramente de primer orden -blanco y negro-. Se puede ver claramente la unión de dos de los sectores de crecimiento con el núcleo en -orientación N-S-, a modo de pajarita, mientras que los otros dos sectores no están unidos al núcleo cristalino -orientación E-O-.

Todas las partículas presentan una forma geométrica definida y uniforme. No se observa ninguna con aspecto redondeado, subredondeado o incluso con forma hexagonal, como hemos visto anteriormente.

Las imágenes E y F son ampliaciones de imágenes obtenidas a x400 en $1/4\lambda$ y PP respectivamente. En la imagen E se han señalado dos cristales: 1 y 2.

El cristal 1 muestra las fases de crecimiento en la sucesión de anillos concéntricos generados a partir del núcleo cristalino. Se trata de un crecimiento zonado. Se aprecia claramente la unión de dos sectores entre sí y con el núcleo - *slow-length*/color amarillo- mientras que los otros dos permanecen separados entre sí y del núcleo. Su moderado relieve cristalino permite ver que el perímetro de los cristales está ligeramente desdibujado, siendo indicio de su incipiente separación.

El cristal 2 permite observar parte de la forma del núcleo, del que sobresale una pequeña partícula de forma lenticular. El cristal superior en *fast-length* -color azul- muestra los contornos bien definidos del cristal romboédrico que se desarrollará posteriormente, una vez se haya separado del núcleo y del cristal simétrico al que está unido. Los sectores en *slow-length* -color amarillo- exhiben una textura de estriaciones radiales.

La imagen F, ampliación de imagen obtenida a x400 PP, permite observar un cristal de crecimiento con estructura en sectores en el que se puede apreciar la separación física entre los dos cristales no unidos al núcleo.

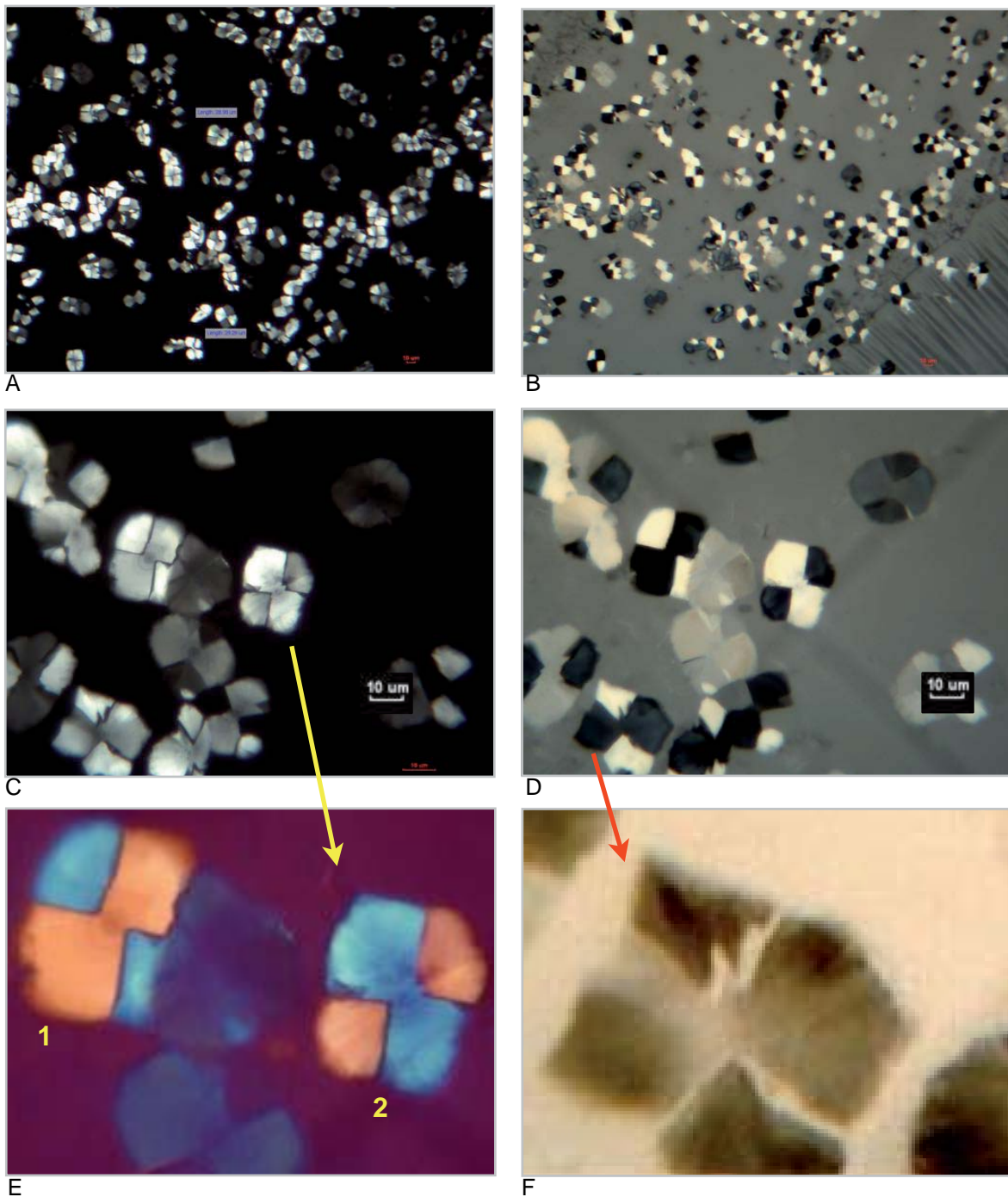


Figura 77. A/B, x100 $1/4\lambda$ y XP respectivamente. Cristales sectoriales aislados exhibiendo su característico comportamiento óptico a modo de damero. C/D, x400 XP y $1/4\lambda$ respectivamente, detalle de las imágenes anteriores y E/F ampliación sobre imágenes a x400 λ y PP. Se observa la textura interior de los cristales donde se aprecia en crecimiento zonado en forma de anillos concéntricos y la separación incipiente de los dos cristales no unidos al núcleo.

6.1.2.3.11. Intervalo 11: 15-30 días.

La figura 78 imagen A, tomada a $x400 \lambda$, muestra el aspecto general del film. Se observa un aumento en la intensidad de las propiedades ópticas en cuanto a relieve y birrefringencia, seguramente debido al aumento de la cristalinidad del conjunto de las partículas.

En la superficie de microcristales se observa una zona amarillenta con microcristales menores. Según lo observado en otras muestras, se trataría de un cristal de portlandita cubierto de microcristales de carbonato cálcico precipitados. Las vistosas partículas de la parte superior exhiben un comportamiento óptico similar al observado en la figura 77 E, correspondiente a los cristales de crecimiento con estructura en sectores. Su tamaño es heterogéneo.

La imagen B, tomada a $x400 \frac{1}{4} \lambda$, muestra algunas partículas similares a las de la imagen A, pero en evolución hacia una morfología en damero. Algunas partículas muestran un perímetro más poligonal mientras otras mantienen una forma subredondeada.

La imagen C y D, $x400 \lambda$ y XP, muestran un apilamiento de cristales prismáticos en disposición helicoidal según el eje C vertical. Esta asociación parece estar influenciada por un crecimiento sobre dislocaciones cristalinas de tipo helicoidal, tipo B.C.F (Burton, Cabrera, Frank, 1951)⁹⁹. Su tamaño es de 60μ . Está rodeado de un gran conjunto de microcristales y submicrocristales. La imagen D, permite ver la presencia de agrupaciones criptocristalinas con aspecto de nebulosa. Estas masas cristalinas permanecen visibles pese al proceso avanzado de secado del *reenlucido* pintado.

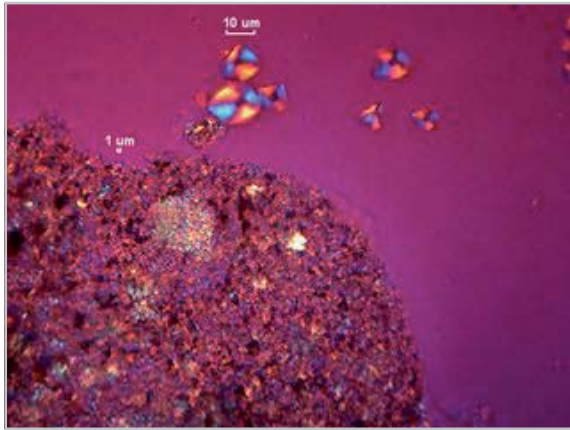
La imagen E y F, tomadas a $x400 \lambda$ y XP, son posiciones alternativas del cristal anterior. Se puede observar como varía la disposición interna entre los cristales según la posición, también podría indicar un crecimiento zonado, o inclusiones debido a fluctuaciones del medio (Viedma, 1989¹⁰⁰).

Este tipo de macrocristal euhédrico -no heredado del saco¹⁰¹- aparece en este intervalo temporal, no en intervalos anteriores.

⁹⁹ Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, 1951. Recursos en línea. Consultado el 20/5/2015. [The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces](#)

¹⁰⁰ Viedma 1998. Recursos en línea. Consultado el 15/12/2014. [CRECIMIENTO DE CRISTALES EN LA NATURALEZA](#)

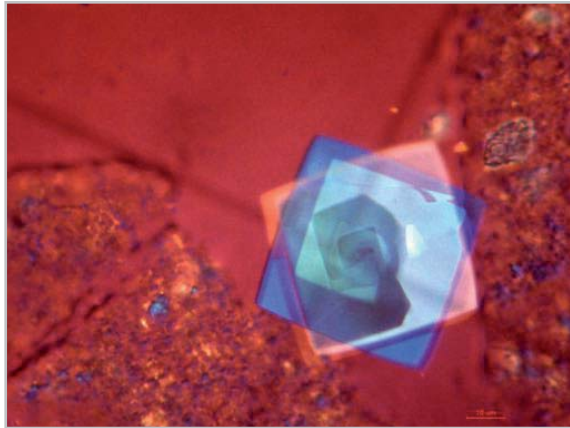
¹⁰¹ Los cristales euhédricos observados en la cal en pasta previamente a su uso tienen una forma romboédrica sencilla en el que no se aprecia la estructura de crecimiento interna.



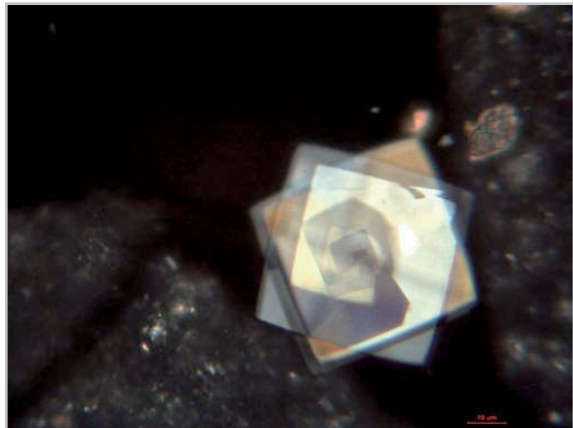
A



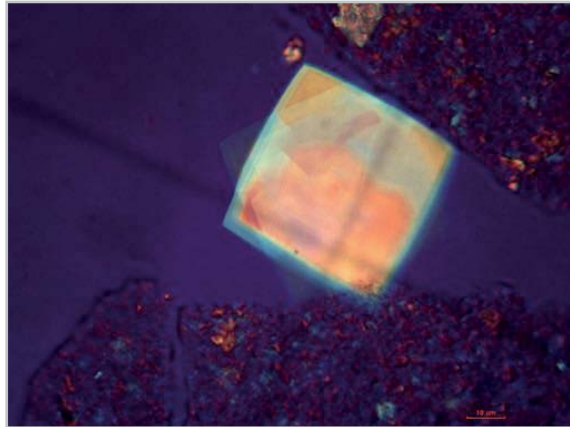
B



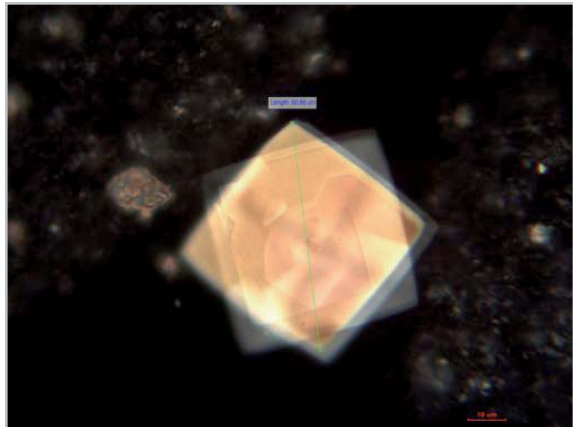
C



D



E



F

Figura 78. A, $\times 400 \lambda$, vista general del film, con comportamiento cristalino más definido. Se observan partículas aisladas con comportamiento óptico sectorial. B, $\times 400 \frac{1}{4}\lambda$. Partículas con comportamiento óptico sectorial muy suave y morfología poco definida. C/D $\times 400 \lambda/PP$ respectivamente. Muestran un cristal de calcita que ha crecido por dislocación helicoidal. Se aprecia la estructura interna de crecimiento. E/F $\times 400 \lambda/PP$ respectivamente. Posiciones alternativas del cristal anterior donde se pueden apreciar otros aspectos de la morfología interna del cristal.

6.1.2.3.12. Intervalo 12: 90 días.

La figura 79 imagen A, tomada a x400 XP, es una observación general del aspecto del film superficial tras 90 días de su ejecución. La extracción de la muestra ha presentado dificultades debido a la compactación de la superficie. Es decir, se extraía más material del preciso. Es evidente como las partículas de menor tamaño son mayoritarias. No se deben confundir los aglomerados de estas micropartículas o submicropartículas con cristales de tamaño menor. Por encima, aparecen aún una masa a modo de nebulosa que cubre la muestra y es perceptible en algunas zonas de ésta. Esta nebulosa parece estar pasando del color blanquecino a uno más dorado o amarillento.

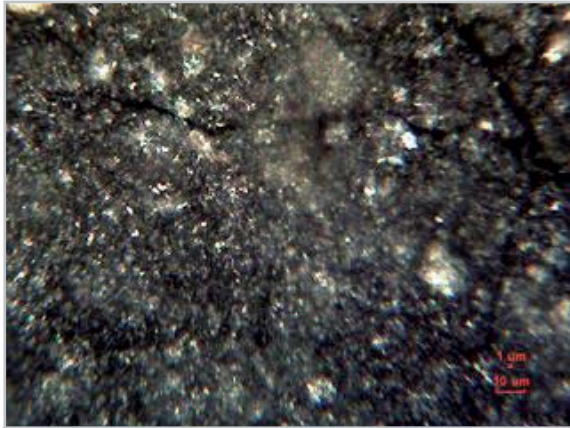
La imagen B es una ampliación de la zona central sobre la que se ha insertado un tamiz de $1 \times 1 \mu$. Aunque la imagen sea algo difusa, se puede apreciar como el moda mayoritaria está en el rango de $1-2 \mu$.

La imagen C, ampliación de una imagen tomada a X400 TL, muestra una partícula redondeada en la parte superior. Esta partícula muestra una textura rugosa. En el centro se puede ver muy claramente el núcleo cristalino en forma de estrella de tres puntas. Esta partícula de contorno o perímetro irregular y rugoso parece embebida en agua.

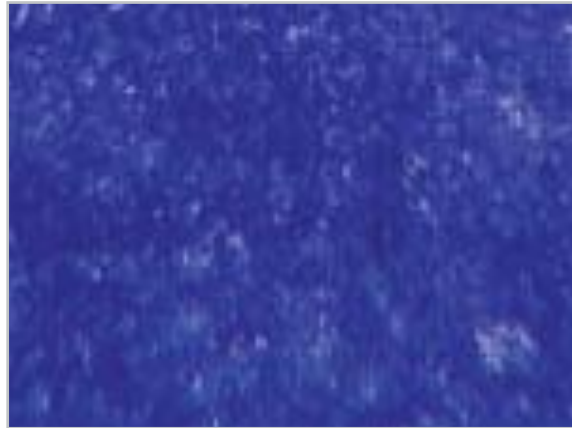
6.1.2.3.13. Intervalo 13: 9 meses.

La figura 80 A se obtuvo a x100 XP. En ella se aprecia una gran cantidad de cristales de tamaño muy pequeño principalmente micrométricas y submicrométricas. aglomerados masivos de estos microcristales y un número creciente de cristales euhédricos de tamaño mayor.

La imagen B, tomada a x400 XP, es un detalle de la zona central de la imagen A. En ella se aprecia el tamaño micrométrico y submicrométrico de la mayor parte de los cristales. Éstos aparecen envueltos en una masa de aspecto nebuloso que respondería a los cristales de tamaño muy inferior a la micra. Pasados 9 meses de la ejecución, estas masas aún están presentes y parece estar pasando del color blanquecino a uno más dorado o amarillento. Paralelamente, el cuerpo de cristales más grandes ha crecido y se distribuyen en modas de distribución de tamaño más homogéneas. Es decir, en un primer momento los cristales más grandes eran de tamaños heterogéneos, pero ahora parece que el rango de tamaños es menor y por tanto las modas más homogéneas.



A

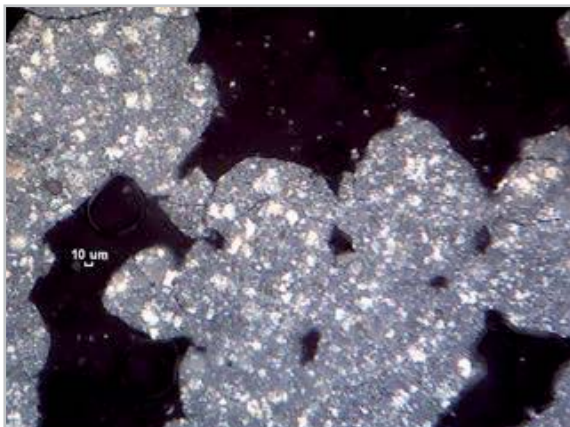


B

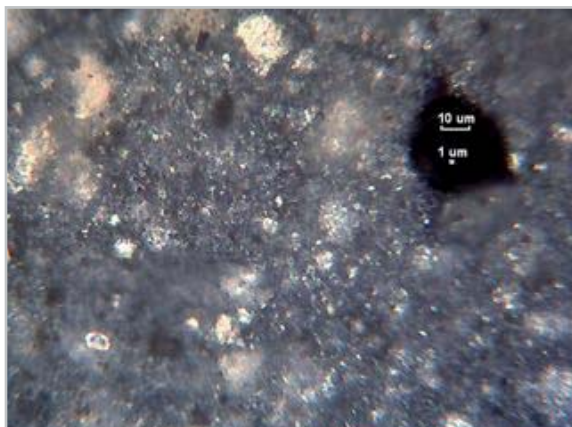


C

Figura 79. A, x400 XP. Aspecto del film. Se observa la presencia mayoritaria de microcristales. B x400 XP con tamiz de $1 \times 1 \mu$. Se puede apreciar un gran conjunto de cristales que se acota a la luz del tamiz. C ampliación de una imagen tomada a x400 TL. Se observa una partícula redondeada de textura rugosa con un núcleo cristalino central en forma de estrella de tres puntas.



A



B

Figura 80. A, x100 XP. El film superficial presenta un aspecto compacto y denso. Los cristales son principalmente micrométricas y submicrométricas. Los cristales mayores parecen tener una distribución modal más homogénea. B, x400 XP. Detalle de la zona central de la imagen anterior. Se aprecia con mayor detalle la preponderancia de los modas micrométricas y submicrométricas. Se aprecia una masa cristalina que envuelve todo el cuerpo de cristales. Se aprecia la presencia de una masa de aspecto nebuloso que tiende al color dorado/amarillento.

6.1.2.3.14. Intervalo 14: 3 años.

Las imágenes de este apartado se han obtenido de muestras extraídas de *reenlucidos* pintados sobre muro, no de probetas experimentales. La técnica de ejecución es la misma pero los enlucidos están expuestos¹⁰² (fuera del alcance de la mano), no protegidos como las probetas experimentales.

En la figura 81, las imágenes A y B se obtuvieron a x400 XP y $1/4\lambda$ respectivamente. Se observa una gran cantidad de microcristales y submicrocristales. También se pueden observar cristales euhédricos mayores. El cristal señalado -flechas amarillas- muestra colores de interferencia de tercer orden -tonos pastel- y presenta la morfología de un cristal de portlandita en fase de disolución muy avanzada. El gran cristal que exhibe colores brillantes coincide con la descripción descrita para la portlandita a nivel morfológico. Coincide a su vez con las fases de disolución de la portlandita observadas en el desarrollo de este estudio descriptivo, obviamente en un estadio más avanzado.

La imagen B muestra el cristal exhibiendo en los bordes colores de interferencia de tercer orden mientras que en el centro exhibe colores de segundo orden. Esto podría indicar que se encuentra en fase de disolución. Seguramente su importante tamaño y grosor ralentizan el proceso. Se puede apreciar una masa cristalina de aspecto nebuloso -color dorado- que recubre el conjunto de cristales. El film superficial del enlucido ha evolucionado notablemente. El film está compuesto por una densa masa cristalina de textura granular sobre la que se observa una fina capa semitransparente de aspecto nebuloso -color dorado- que recubre el conjunto de cristales. Su tonalidad dorada es producto del grosor adquirido por la masa cristalina y su naturaleza carbonatada, con predominio de la calcita.

¹⁰² Se trata de *reenlucidos* ejecutados en el interior de un edificio, no en el exterior.

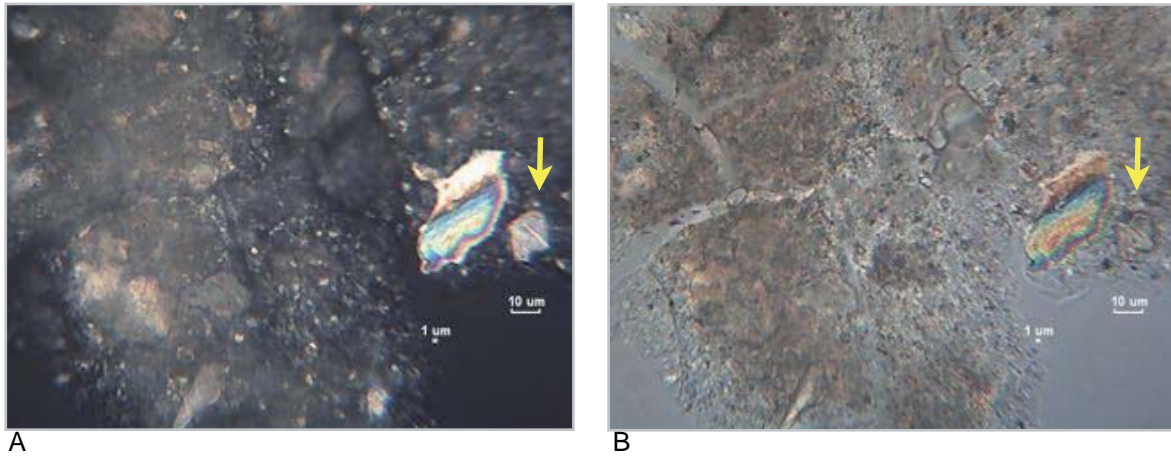


Figura 81. A/B x 400 XP/1/4λ respectivamente. Vista del film donde se aprecia el gran número de microcristales y submicrocristales que lo componen. Por encima de éste, se encuentra una masa cristalina de aspecto nebuloso que recubre todo el conjunto de cristales. Destacan dos cristales mayores, que coinciden con la descripción de la portlandita en fase de disolución que se ha venido observando durante este estudio descriptivo.

6.1.2.3.15. Intervalo 15: 8ñ.

Las imágenes de este apartado se han obtenido de muestras extraídas de probetas experimentales ejecutadas 8 años atrás, siguiendo la misma técnica que las probetas experimentales de los apartados anteriores.

La figura 82 imágenes A y B, tomadas a $x400$ XP y $1/4\lambda$ respectivamente, nos permiten observar el estado del film superficial a largo término. Se aprecia la ingente cantidad de microcristales y submicrocristales. Estos se observa con más definición en la imagen A, al exhibir su característicos colores de interferencia de primer orden -blanco y negro-. Por encima del conjunto de cristales se aprecia, como en el intervalo anterior, una masa cristalina -o al menos anisótropa- de color dorado/amarillento más intenso que en los dos intervalos anteriores..

En imagen C, detalle la zona central de la imagen A a $x1.000$ también a $1/4\lambda$, se han incorporado dos escalímetros de 1 y 0.5μ . La mayor parte de las partículas visibles se sitúan dentro de este rango. Se puede apreciar la presencia de esa masa con aspecto nebuloso de color dorado que recubre el conjunto de cristales.

La imagen E, a $x1.000$ y $1/4\lambda$, es un detalle de una aglomerado de partículas de aislado presente en la imagen anterior. Se observa como está compuesto por un conjunto de partículas en el rango de 0.5μ o inferior, unas en mostrando color d e interferencia blanco o negro en función de su posición. Vistas a menor aumento, puede llevar a la confusión de que se trate de un solo cristal cuando se trata de un agregado de cristales. Esta imagen tan clara no se ha podido obtener en intervalos anteriores. Esto puede deberse al hecho de que las partículas no estuvieran cristalizadas del todo con lo que su comportamiento óptico era difuso y/ o por la presencia de agua ya sea en la solución como siendo parte del cristal - embebido en agua-.

En la figura 82 imágenes E y F, tomadas a $x400$ XP y $1/4\lambda$ respectivamente, se observa un cristal de calcita que se desarrollado en dislocación helicoidal. Comparado con cristal homólogo del intervalo 11, se puede apreciar como las estructuras internas del cristal se han desdibujado por el envejecimiento, mostrando una pérdida de definición tanto en las regiones ópticas como en los colores que se exhiben.

A pesar de la gran variedad cristalina presente tras ocho años de curado, la superficie del film sigue estando principalmente compuesta por cristales del orden de la micra o inferior.

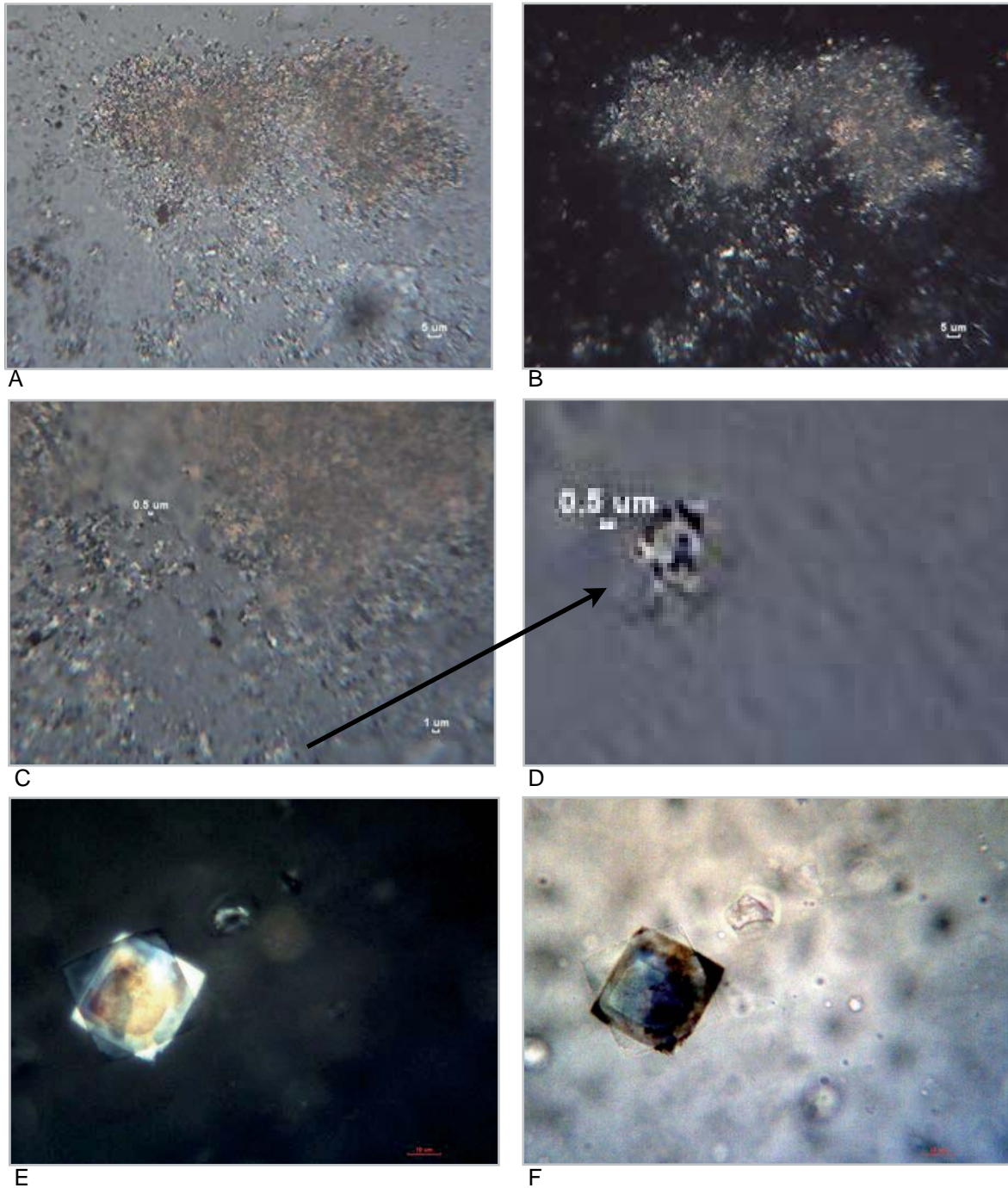


Figura 82. A/B x 400 $1/4\lambda$ /XP. Film superficial tras 8 años de curado. Predominan las modas submicrométricas. Se observa una masa de aspecto nebuloso y color dorado que recubre la superficie. C x1.000 $1/4\lambda$. Detalle de la zona central de la imagen A. Se han insertado dos escalímetros de 0.5 y 1 μ . D x1.000 $1/4\lambda$. Ampliación aglomerado de cristales submicrométricos. E/ F x400 λ . Dos cristales sectoriales de tamaño mayor rodeados de pequeños cristales sectoriales de tamaño submicrométricos.

6.1.2.3.16. Resumen de la ontogénesis cristalina presente en la superficie de un *reenlucido* pintado al fresco.

A continuación se muestra un resumen de la ontogénesis cristalina desde el momento de ejecución del fresco hasta los 8 años (figura 83).

DENOMINACIÓN CRISTALINA Y COLOR EN LA GRÁFICA	IMAGEN DE REFERENCIA	DENOMINACIÓN CRISTALINA	IMAGEN DE REFERENCIA
CRISTALES SUBMICROMÉTRICOS		LENTICULAR POLIGONAL EUHÉDRICO	
FILM NEBULOSO TRANSLÚCIDO		CRECIMIENTO SECTORIAL EN DAMERO	
HEXAGONAL EN DISOLUCIÓN TRANSFORMACIÓN		CRISTAL FLOR EN APILAMIENTO	
CRECIMIENTO NUCLEACIÓN HETEROGENEA		CADENAS CARBONATO CÁLCICO	
CRECIMIENTO ESTRUCTURA SECTORIAL		DESARROLLO MACROCRISTALES POLIFÁSICOS	
BOTROIDAL		GAVILLA	
AMEBOIDE		ESFERULITO TRIDIMENSIONAL	
LENTICULAR		ESFERULITO LAMINAR	

Figura 83. Tipologías cristalinas caracterizadas en el transcurso de esta investigación.

ONTOGÉNESIS CRISTALINA : REENLUCIDO PINTADO DE 0 MINUTOS A 8 AÑOS

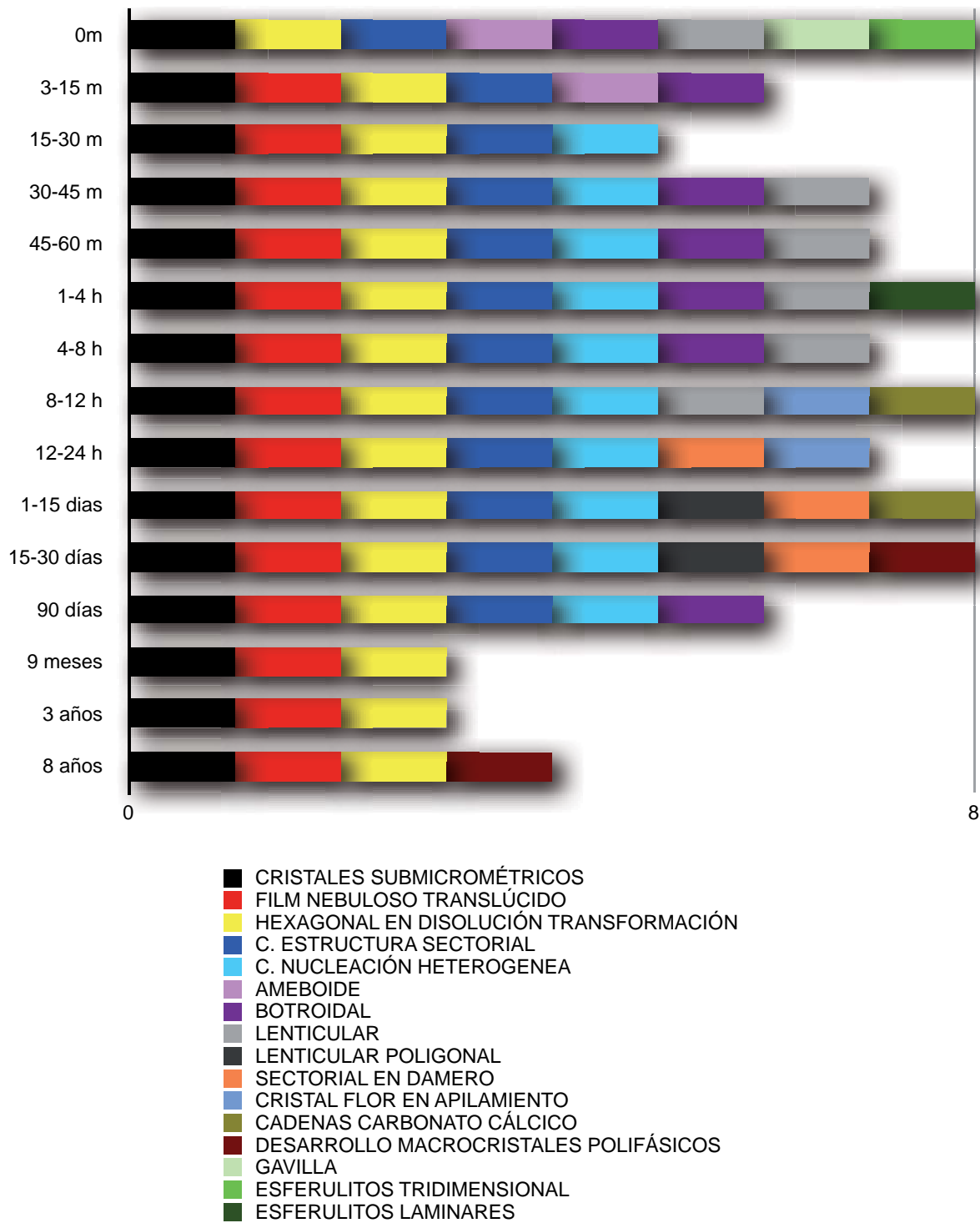


Figura 84. Gráfico que muestra la historia cristalina de la superficie de un *reenlucido* pintado al fresco según las especies cristalinas caracterizadas en el transcurso de esta investigación.

6.1.2.4. Desarrollo de las partículas del film sobre otros acabados.

6.1.2.4.1. Reenlucido bruñido: 3 años.

La figura 85 imágenes A y B, tomadas a x40 en $1/4\lambda$ y XP respectivamente, muestran el aspecto de un reenlucido bruñido en frío tras 3 años de su ejecución. Los grandes cristales euhédricos de calcita pertenecen al polvo de mármol, que es visible en la superficie gracias al tipo de acabado (presión y fricción muy intensas).

Se puede apreciar la masa anisótropa de color dorado que cubre el conjunto de cristales. Esta masa parece más densa que la observado en las muestras de provenientes de probetas al fresco. Seguramente este hecho viene dado por la técnica, que favorece la compactación de este film superficial.

6.1.2.4.2. Enlucido: 6 meses.

En la figura 85, imágenes C, D y E, tomadas a x1.000, en $1/4\lambda$, XP y λ , respectivamente, se observan aglomerados cristalinos con forma de gavilla. Estos no han evolucionado a otras formas cristalinas, si tan siquiera a las formas esferulíticas.

Esto parece indicativo de que la evolución de estos cristales está condicionada a la presencia de humedad durante un periodo temporal mayor. Esta presencia es potenciada por la aplicación de más capas de cal en pasta y su posterior lavado en agua o pintado al fresco.

6.1.2.5. Ontogénesis cristalina según la técnica de ejecución.

Para poder sacar conclusiones respecto a las diferencias en la textura cristalina según la técnica de ejecución, se ha realizado una comparativa de las diferentes técnicas mostradas en este capítulo en su momento inicial y en su momento final (de observación). Las figuras 86 y 87 muestran los resultados.

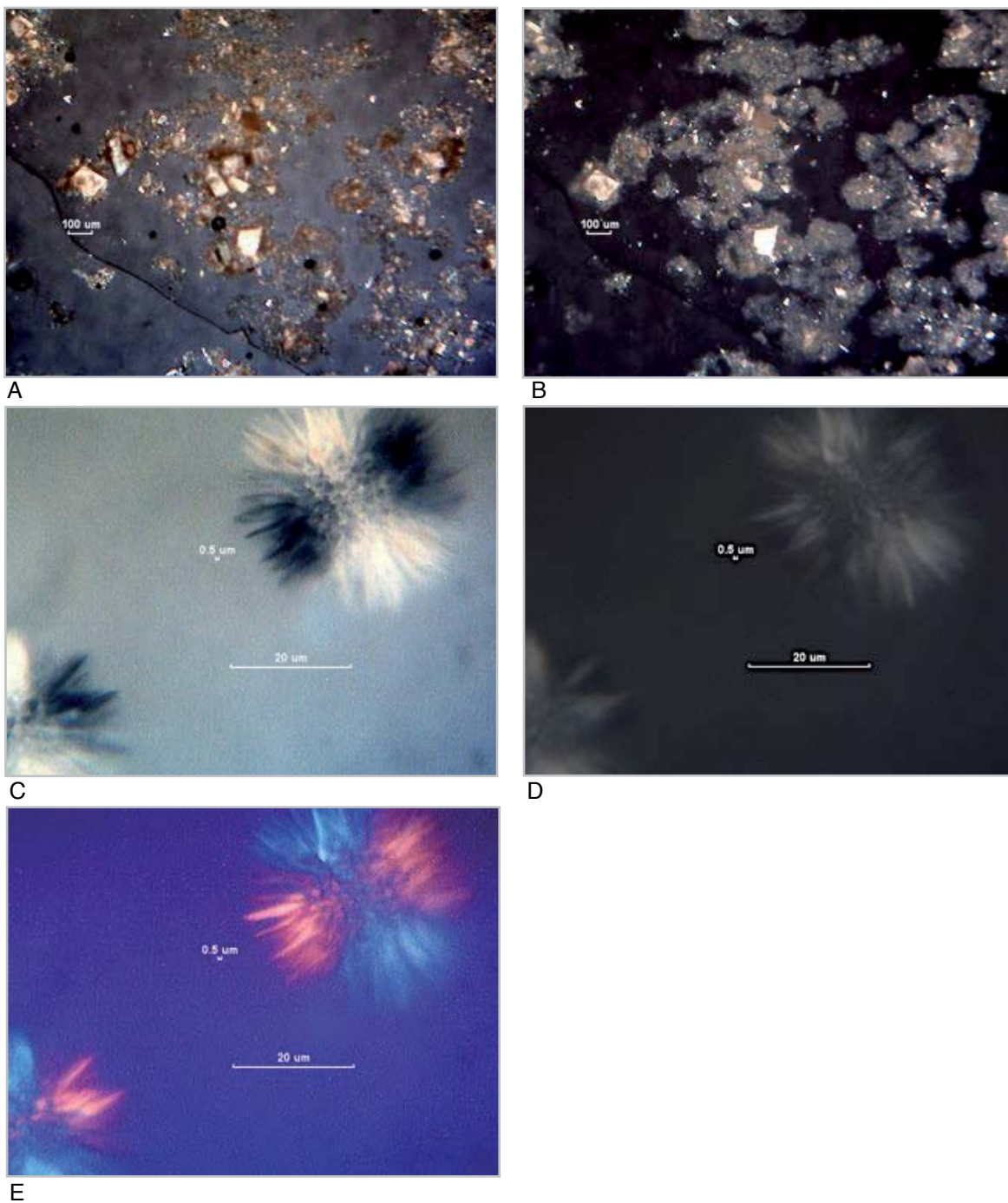


Figura 85. A/B, x40 $1/4\lambda$ y XP. Superficie de reenlucido bruñido. Se observa la masa de aspecto nebuloso más compacta y de color dorado más intenso. C/D/E, x1.000 $1/4\lambda$, XP y λ . Superficie de un enlucido. Gavillas, más densificadas.

DENOMINACIÓN CRISTALINA Y COLOR EN LA GRÁFICA	IMAGEN DE REFERENCIA	DENOMINACIÓN CRISTALINA	IMAGEN DE REFERENCIA
CRISTALES SUBMICROMÉTRICOS		LENTICULAR POLIGONAL EUHÉDRICO	
FILM NEBULOSO TRANSLÚCIDO		CRECIMIENTO SECTORIAL EN DAMERO	
HEXAGONAL EN DISOLUCIÓN TRANSFORMACIÓN		CRISTAL FLOR EN APILAMIENTO	
CRECIMIENTO NUCLEACIÓN HETEROGENEA		CADENAS CARBONATO CÁLCICO	
CRECIMIENTO ESTRUCTURA SECTORIAL		DESARROLLO MACROCRISTALES POLIFÁSICOS	
BOTROIDAL		GAVILLA	
AMEBOIDE		ESFERULITO TRIDIMENSIONAL	
LENTICULAR		ESFERULITO LAMINAR	

Figura 86. Tipologías cristalinas caracterizadas en el transcurso de esta investigación.

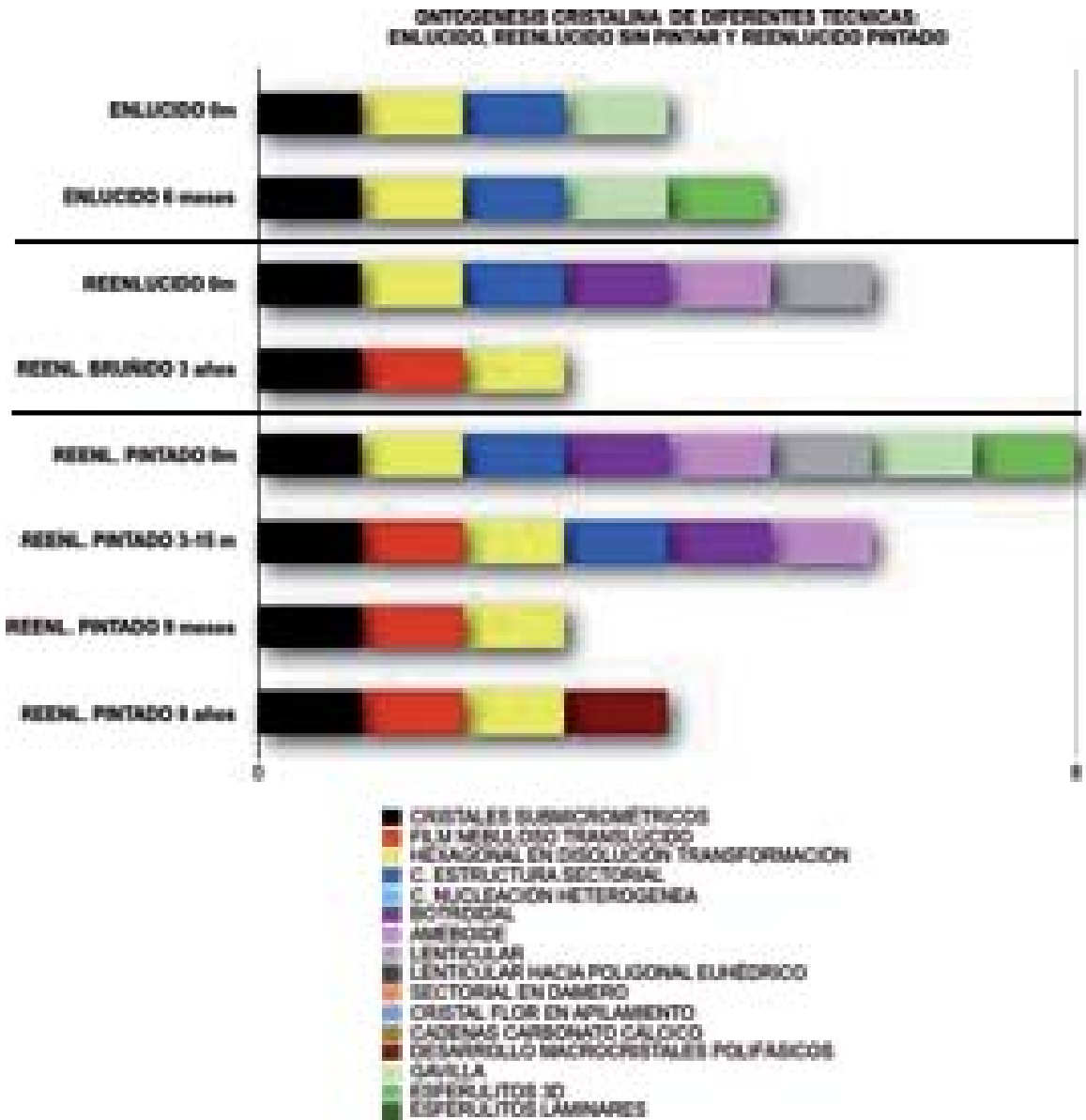


Figura 87. Gráfico que muestra la historia cristalina de la superficie de un enlucido, un *reenlucido* sin pintar, un *reenlucido* bruñado y un *reenlucido* pintado al fresco según las especies cristalinas caracterizadas en el transcurso de esta investigación.

6.2. Resultados del conteo de partículas mediante POM-IMAGEJ.

6.2.1. Selección de las imágenes sobre las que realizar el conteo.

Como se ha podido constatar mediante la caracterización de las partículas por POM, las partículas presentes en el film superficial de un *reenlucido* pintado son claramente heterométricas. No obstante, se ha hecho patente la gran superioridad numérica de las partículas de tamaños cercanos a la micra o inferiores.

Para poder profundizar en este aspecto se ha decidido realizar un conteo de las partículas observables mediante POM, siempre teniendo en cuenta los límites ópticos de esta técnica instrumental.

Actualmente, el conteo de partículas es una práctica muy común en diversas disciplinas. Con el fin de facilitar esta tarea han sido desarrollados diversos sistemas basados fundamentalmente en el tratamiento de imágenes mediante diversos *softwares*.

El concepto básico consiste en configurar la imagen de tal manera que el *software* sea capaz de poder discriminar entre fondo y partícula. A su vez, el tamaño de la imagen -número de píxeles- y su definición son también cualidades a tener muy presentes. Las particularidades de las imágenes obtenidas con POM a partir de las cuales se ha hecho este conteo han condicionado la metodología a emplear. Los criterios de tratamiento de imagen para el conteo han sido descritos de manera pormenorizada en el apartado de procedimientos.

Como se ha podido observar en el apartado dedicado a POM, una misma muestra vista con diferentes técnicas ópticas -LT,PP,XP, y láminas accesorias de λ 1/4 de λ - nos reporta informaciones muy diferentes. No obstante, para el llevar a cabo el conteo lo fundamental es la visibilidad más o menos uniforme de la partículas y su discriminación con respecto al fondo. Teniendo en cuenta estos requerimientos se optó por la utilización de las imágenes obtenidas mediante XP. Estas imágenes se caracterizan por tener el fondo oscuro -negro- mientras que las partículas objeto de este estudio presentan posiciones de iluminación de color blanco o gris claro, con lo que el contraste fondo-partícula es muy evidente.

Obviamente, las imágenes obtenidas mediante polarizador cruzado (XP) no permiten la observación de todas las partículas presentes en la muestra, si no sólo aquellas que están orientadas de tal manera que permiten la transmisión de luz, sea en el grado que sea -iluminación plena o parcial-. En cambio, las que están en posición de extinción no transmiten luz y por lo tanto no pueden ser observadas -ni contadas-. Es decir, de una imagen en XP solamente es observable un porcentaje de las partículas que realmente están en la muestra.

Teniendo en cuenta este hecho, se decidió igualmente realizar el conteo de la población de partículas visible a XP puesto que es suficientemente representativa de la población total presente en la muestra.