

### III. Técnicas de caracterización de materiales

1. La difracción de Rayos X en la Conservación del Patrimonio Arquitectónico
2. Caracterización de las propiedades hídricas de los materiales lapídeos.
3. Utilidad de la Microscopia electronica de barrido en el estudio y conservacion del Patrimonio Historico.
4. Fundamentos y aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM). Análisis Porosimétrico de Rocas Ornamentales
5. Las rocas en el patrimonio arquitectónico: Normas y Referencias para la investigación con técnicas no destructivas sobre el comportamiento físico-mecánico

# La difracción de rayos x en la conservación del patrimonio arquitectónico

Eduardo M. Sebastián Pardo

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada

## INTRODUCCIÓN

Las técnicas experimentales utilizadas en el estudio de los diferentes materiales que se emplean en el Patrimonio Arquitectónico son muy numerosas y variadas. Se suelen agrupar sobre la base de dos clases de métodos de estudio: métodos químicos y métodos físicos. Los primeros consisten en provocar reacciones que originen compuestos característicos cuando el elemento a investigar esté presente en el material analizado. Los métodos físicos de análisis se basan en la medida de propiedades físicas de la materia, las cuales están íntimamente relacionadas con su estructura, simetría y composición. A partir de estas medidas es factible identificar el tipo de sustancia o fase mineral. Los métodos físicos se pueden usar también para análisis químico. Presentan, en general, ventajas frente a los químicos, ya que muchos no son destructivos, son capaces de analizar fases independientes sin tener que llevar a cabo una separación previa u otro tipo de manipulación y suelen ser muy sensibles.

En consecuencia, los métodos físicos sirven para determinar la estructura, composición y propiedades de los minerales, y de esta forma conseguir su caracterización y cuantificación. Estos métodos no se utilizan exclusivamente en el estudio de minerales y rocas, sino que es posible emplearlos, también, en el análisis de morteros, hormigones, materiales cerámicos, pigmentos, vidrios, metales, etc. es decir, son los métodos fundamentales de investigación en ciencias de los materiales.

En los últimos años se ha producido un importante trasvase de procedimientos fisicoquí-

micos de análisis al campo de la conservación y restauración de obras de arte, y de forma particular a los bienes de interés cultural fabricados con materiales pétreos y, en general, con cualquier producto.

De acuerdo con la metodología de las técnicas empleadas, los principales métodos físicos se pueden clasificar en los siguientes grupos: 1) métodos difractométricos, 2) métodos ópticos, 3) métodos espectroscópicos y 4) métodos térmicos. Existen además otros métodos basados en principios específicos que no permiten agruparlos entre sí, ni en ninguno de los grupos anteriores.

En esta monografía se presentan aquellas técnicas instrumentales que, habitualmente se emplean en los laboratorios y organismos que están más directamente implicados en la conservación y restauración de obras de arte, y son de uso más general. Los métodos físicos de mayor interés para la caracterización mineralógica-petrográfica de los materiales de construcción y de sus productos de alteración son los ópticos y los difractométricos. Los métodos ópticos tratan del estudio de los fenómenos de interferencias de la luz transmitida o reflejada por un cristal; constituyen el contenido de otro apartado de este libro.

Los métodos difractométricos, objetivo esencial de este capítulo, se basan en la difracción de radiaciones por la materia cristalina. Mediante el estudio del diagrama o película, que resultan de dicho fenómeno de interferencia, se deducen las características estructurales y los datos geométricos de la estructura cristalina, ello permite identificar la fase mineral y, en su caso, cuantificar las

proporciones en que se encuentra en una mezcla. Aunque existen varios métodos (dependen del tipo de radiación que utilizan) el más universalmente empleado y el más versátil, tanto para identificación, como para determinaciones estructurales, es la difracción de rayos X (DRX).

## PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

La radiación X es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz; es fuertemente energética debido a su pequeña longitud de onda ( $\lambda$ ), sobre todo el tramo de  $\lambda$  más cortas (radiaciones "duras"), que dentro del espectro electromagnético ocupan este tipo de radiaciones. El valor de este parámetro es comparable a los espaciados reticulares de los cristales y, en consecuencia, un cristal puede actuar como una red de difracción de rayos X. Esta pequeña longitud de onda le confiere, por otra parte, la capacidad de atravesar materiales opacos a la luz, además de propagarse en línea recta a una velocidad análoga a la de la luz y ser capaz de impresionar emulsiones sensibles de placas fotográficas, debida a su reactividad fotoquímica.

En una primera aproximación un cristal puede considerarse como una agrupación ordenada y periódica de átomos. Todos los cristales, al ser alcanzados por un haz de rayos X, los difunden simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de ondas. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como difracción. Estas direcciones privilegiadas están condicionadas únicamente por la geometría y dimensiones de la red cristalina.

## DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X. MÉTODOS EXPERIMENTALES

El término difracción implica que la "reflexión" de los rayos X tiene lugar al incidir en sólidos cristalinos; esto es, a un ángulo de incidencia ( $\theta_1$ ) corresponde otro ángulo del mismo valor de reflexión ( $\theta_2$ ). Pero a diferencia con el fenómeno de reflexión de la luz, los rayos X se

"reflejan" solamente en una mínima proporción y, también son distintos, en que la "reflexión" tiene lugar únicamente a valores determinados de ángulos de incidencia ( $\theta_1$ ), que dependen de lo siguiente:

- a) de la longitud de onda ( $\lambda$ ) utilizada,
- b) del tipo de cristal empleado y,
- c) de la orientación cristalográfica ( $\theta$ ) del cristal.

Estas condiciones necesarias para que se produzca la difracción de radiaciones X fueron recogidas por Bragg mediante una expresión matemática  $\lambda = 2d \sin\theta$

Por tanto, la difracción de rayos X ocurre siempre que se satisfaga la ecuación de Bragg. Evidentemente, para un cristal dado esta ecuación pone de manifiesto que sólo ocurrirá difracción para determinados valores de  $\lambda$  y  $\theta$ . Si se utiliza radiación X monocromática (con un valor de  $\lambda$  prefijado), el único grado de libertad de que se dispone es el ángulo  $\theta$ , lo que obligará a modificar la posición del cristal respecto al haz monocromático de rayos X de alguna de las siguientes formas:

- a) modificando la orientación del cristal, bien girándolo, bien oscilando en torno a un eje
- b) empleando una masa de material cristalino formada por multitud de pequeños cristales desorientados.

Si se utiliza radiación X heterocromática (un amplio margen de  $\lambda$ ) será suficiente un sólo cristal en una posición específica. Evidentemente siempre habrá alguna  $\lambda$  de rayos X que satisfaga la expresión de Bragg. Se puede deducir, entonces, que existen tres procedimientos básicos para obtener la difracción y que se resumen en los siguientes: método de Laue; método del cristal único y método de polvo desorientado.

Dentro de los diversos métodos experimentales de difracción de rayos X, el de mayor utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos es "el método de polvo cristalino desorientado". Este método utiliza un material policristalino formado por cristalitas minúsculos que, en prin-

cipio, consideramos distribuidos al azar en todas las direcciones posibles. Este polvo se irradia con radiación monocromática e indudablemente habrá cristalitas en la posición adecuada para reflejar los rayos X al satisfacer la ecuación de Bragg. En realidad es como si un monocristal se rotase en todas las posiciones posibles.

Hay que tener en cuenta que en muchos casos no es posible disponer de cristales suficientemente grandes como para estudiarlos aisladamente. En concreto, muchos minerales de la arcilla y materiales artificiales de enorme interés (cerámicas, metales, pigmentos, etc.) difícilmente desarrollan monocristales de dimensiones adecuadas para DRX, siendo, en general, agregados policristalinos de individuos, frecuentemente sin desarrollo de hábito cristalino y de muy pequeño tamaño (diámetro de 0,1 a 5 micras); en estos casos es imprescindible la utilización del método del polvo cristalino. Se denomina así porque el material a estudiar se reduce previamente a un polvo muy fino ( $\leq 50$  micras), normalmente en un mortero de ágata.

#### DIFRACTÓMETRO DE POLVO. SISTEMA DE REGISTRO

El difractómetro de polvo constituye en la actualidad la técnica de difracción de rayos X más ampliamente utilizada. Básicamente, consta de un portamuestras plano en el que se deposita la muestra a analizar que gira en torno a un eje. El haz de rayos X es el foco de un tubo de rayos X colimado mediante una rendija. El haz de rayos X difractado va a parar a una rendija de recepción e incide en la ventana de un contador de intensidad de radiaciones. La posición de esta rendija de recepción y el contador, respecto al haz directo de rayos X puede leerse en una escala adicional. Para que rendija y contador estén en condiciones de recoger los haces reflejados por la muestra problema, deberán desplazarse a una velocidad angular constante. Hay que asegurar el giro sincronizado de muestra y rendija-contador.

La muestra se suele preparar por dos métodos. Uno consiste en rellenar un portamuestras metálico con un hueco rectangular (tamaño aproximado de 20 x 15 mm, con una profundi-

dad de 1,5 mm) en el que se compacta la muestra pulverulenta, sin ejercer excesiva presión para no forzar orientaciones preferenciales de los cristales. Es necesario asegurar una superficie lisa enfrentada a la radiación. Otro procedimiento muy utilizado consiste en depositar en un portaobjetos de vidrio unas gotas de una suspensión del polvo desconocido en agua, alcohol, acetona, etc. que se extienden por toda su superficie. Al secarse la suspensión deja una película bien adherida a la superficie del porta de vidrio; ésta modificación se denomina método del agregado orientado (A.O.). Este último procedimiento es muy utilizado en el estudio de los minerales de las arcillas, debido a que presentan un marcado hábito laminar, ya que proporciona una mayor rapidez y facilidad en su identificación.

El sistema de registro permite obtener lo que se conoce como diagramas de difracción o diagramas de polvo de los sólidos cristalinos, que consisten en una serie de líneas o "picos" de reflexión a unos ángulos discretos y que siendo, en definitiva, características de cada tipo de material cristalino sólido, facilitan su identificación de forma rápida y fiable.

En la figura 1 se presenta el difractograma de polvo desorientado de una muestra, perteneciente a un árido empleado en una intervención de la Catedral de Granada, constituida exclusivamente por cuarzo -Q- (sílice). Todas las líneas o reflexiones que contiene el registro pertenecen a este mineral; su línea característica aparece a  $26.7^\circ$  grados  $2\theta$ , equivalente a un espaciado reticular de  $3.34 \text{ \AA}$ , de acuerdo con la ecuación de Bragg. Es claramente la reflexión más intensa (mayor área y/o altura de "pico").

#### IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS

Cada especie cristalina presenta un diagrama de polvo característico de ella, constituyendo, por así decirlo, una tarjeta de identidad de la sustancia o mineral en cuestión. De esto se deduce que si dos sustancias presentan idénticos diagramas de polvo, se tratará en realidad del mismo producto. Ello ofrece la posibilidad de utilizar el método de polvo como un procedimiento seguro de identificación de sustancias sólidas sin más

limitación, en principio, que la de poseer una estructura cristalina. Así, pues, se trata de un método universal de identificación de sólidos cristalino.

En la figura 2 se exponen dos difractogramas. En el superior (A) se identifican dos fases cristalinas, una de ellas claramente dominante, es calcita -Cc- (carbonato cálcico); el otro compuesto es halita -Ha- (cloruro de sodio, -sal común-). En el registro B, de mayor complejidad, ya que están presentes, al menos, tres compuestos, se analizan las eflorescencias procedentes de la zona de contacto entre piedra del muro y el mortero de unión de una zona interior de la Capilla Real de Granada; las sales que constituyen estas eflorescencias de colores muy claros son: Epsomita -E- (sulfato magnésico con 7 moléculas de agua), Hexaedrita -H- (sulfato magnésico con 6 moléculas de agua) y yeso -Y- (sulfato cálcico con dos moléculas de agua), las tres sustancias cristalinas son sulfatos, todos ellos están originando un importante efecto de deterioro en esos elementos constructivos

Existen numerosos ficheros de referencia y bases de datos con diagramas tipo, confeccionados a partir de sustancias puras, que sirven para la identificación de sólidos por comparación con los diagramas problema. Uno de los más importantes lo ha elaborado la American Society for Testing Materials (ASTM), su fichero normalizado constituye el (PDF) o Powder data file, en el que se recogen todas las sustancias conocidas (orgánicas e inorgánicas). El método permite identificar sustancias aisladas o mezclas, y realizar análisis comparativos de minerales en rocas u otros materiales heterogéneos (morteros, ladrillos, etc). La agregación de dos o más sustancias cristalinas producirá un registro que será mezcla a su vez de los diagramas de las sustancias puras (vease la figura 2 B). Esto llevará consigo un debilitamiento general de las intensidades de las, dos o más, fases presentes.

La identificación hoy en día de las fases minerales o de otras sustancias cristalinas presentes en los registros de DRX, se consigue de forma muy rápida y bastante fiable mediante programas de ordenador específicos, como por ejemplo, el programa PLV diseñado por Martín Ramos (1990).

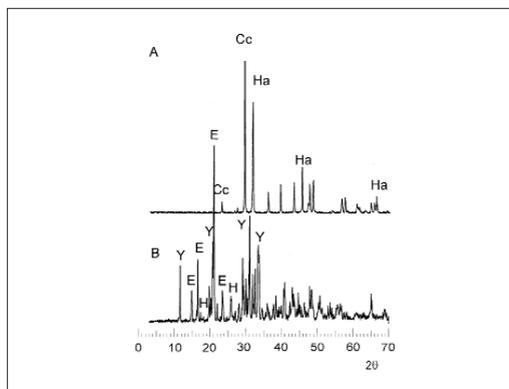
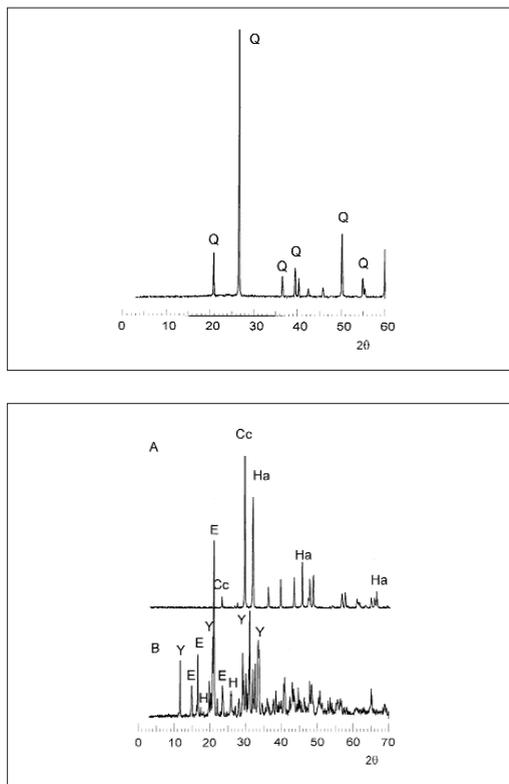


Figura 1. Difractograma de árido de construcción. Longitud de onda ( $\lambda$ ) empleada 1.5405 Å. Escala en grados  $2\theta$ .

Figura 2. Difractogramas de dos muestras de eflorescencias salinas.

## ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES CRISTALINAS

Una posibilidad adicional que ofrece el análisis por difracción de rayos X es calcular las proporciones en que entran, en la composición de un material, sus diferentes componentes; aunque es preciso reseñar que los resultados que se obtienen no son válidos de forma absoluta sino de forma relativa; ello es debido a que el error de medida con esta técnica es de  $\pm 5\%$  (incluso algo superior según algunos investigadores); es por ello que la expresión más adecuada a utilizar sea análisis semicuantitativo.

El procedimiento se basa en que la intensidad de las líneas de difracción de los diagramas están en función de la cantidad de cada sustancia presente en la muestra, aunque este postulado habría que matizarlo, pues entran en juego numerosos factores que pueden modificarlo: por ejemplo, el tamaño de las partículas, el grado de cristalinidad, la orientación preferencial de algunas fases minerales, la absorción de radiación por la muestra, etc. Para superar este problema se ha calculado en muchas sustancias cristalinas su poder reflectante, que representa el factor corrector por el que hay que multiplicar la intensidad de las líneas de difracción diagnóstico (usualmente el área o, en otros casos, su altura) de los minerales para corregir su verdadera concentración en mezclas.

En la figura 3 se presentan los registros de difracción de rayos X correspondientes a dos muestras de cal comercial procedentes de distintos fabricantes, recogidas en una intervención de un determinado edificio histórico. En B la composición que se deduce es de portlandita -P- (hidróxido cálcico) casi exclusivamente; mientras que en el difractograma A se identifica, además de la portlandita, otro componente que se encuentra en cantidades llamativas, es calcita -Cc- (carbonato cálcico); este último mineral procede de la reacción entre la portlandita y el  $\text{CO}_2$ , debido a mal almacenaje, incorrecta manipulación de la cal, o cualquier otra causa. En función del registro de DRX, las proporciones en que se encuentran estas dos fases, en los sacos de cal suministrados a la obra son: 65-70% de hidróxi-

do cálcico y 35-30% de calcita. Ello representa que un tercio de la cantidad de aglomerante (la cal) del contenedor no va a ejercer la función constructiva para la que se adquirió.

## APLICACIONES EN EL ÁMBITO DE LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO EDIFICADO

Otras aplicaciones importantes a considerar en la utilización de la difracción de rayos X, además de los que se deducen del comentario anterior (control y seguimiento de materiales a emplear en una intervención de conservación-restauración en un edificio), son las siguientes:

- 1) Establecer de forma cualitativa y cuantitativa la composición mineralógica de rocas, morteros, hormigones, ladrillos, estucos, etc.
- 2) Identificar cualitativa y cuantitativamente los minerales de la arcilla existentes en los materiales de construcción. Aspecto de gran importancia ya que pueden ser una de las causas más determinantes en la degradación de edificios; sobre todo la presencia de arcillas expansivas del grupo de las esmectitas.
- 3) Conocer la composición de las fases y de los productos de alteración de los materiales de construcción.
- 4) Caracterizar pigmentos, fases metálicas y cerámicas.

Más concretamente, en el campo de la conservación y restauración del Patrimonio Arquitectónico, y por extensión en construcción, algunas aplicaciones especialmente útiles del estudio mediante difracción de rayos X, son el control de la idoneidad y calidad de los materiales a emplear en los procesos de intervención. Así por ejemplo, es factible evaluar la calidad de una cal, como ya se ha comentado anteriormente (figura 3), controlando su carácter y grado de hidraulicidad, la proporción de material inerte que contiene, la posible presencia de restos de cal viva, etc.

Idénticos objetivos se pueden lograr respecto a la calidad y otras aplicaciones de ladrillos o de otros tipos especiales de cerámicas: presencia de sales, de granos de carbonatos que originen rotu-

ras por "caliches", datos de la temperatura de cocción en función de la mineralogía de la pieza cerámica, aspectos tecnológicos de su fabricación con la posibilidad de aplicación en estudios de arqueometría, etc. Asimismo, es posible verificar la idoneidad de los áridos adicionados a un mortero u hormigón, sobre todo en sus aspectos composicionales.

En la figura 4 se muestran los difractogramas pertenecientes a dos ladrillos composicionalmente muy diferentes. En B la mineralogía nos indica que la temperatura de cocción del ladrillo ha sido la adecuada ya que las fases principales que se identifican son wollastonita -W- y diopsido -D- (silicatos de calcio y magnesio que indican temperaturas de cocción elevadas), además se identifican otras fases minerales que inciden en la misma hipótesis : gehlenita -G-, feldspatos, y el desgrasante adicionado a la pasta: cuarzo- Q-. En A se observa la presencia de fases como calcita, dolomita -D-, mica-I- etc. que nos permiten concluir que la temperatura de cocción del ladrillo no fue muy elevada (posiblemente inferior a 750° C), sobre todo a partir de la presencia de dolomita. Es un argumento de peso para desechar cerámicas con esta composición.

En la figura 5 se expone un ejemplo de registro de DRX de un pigmento de coloración rojiza. La interpretación del difractograma nos indica que la composición de la muestra está basada exclusivamente en hematites -Hem- (mineral de hierro); es, por tanto, este producto el que comunicara la cromaticidad rojiza a un mortero, estuco o cualquier otro material de construcción que se le adicione.

Sin embargo, se han de conocer también las limitaciones de esta técnica tan asequible. La principal es la imposibilidad de obtener datos acerca de la textura de los materiales; el mismo procedimiento de preparación de las muestras lo impide, ya que la exigencia de desmenujar la muestra a estudiar mediante su molienda y posterior tamizado hasta un tamaño de 50 micras, modifica drásticamente la distribución y relaciones tridimensionales entre los cristales que componen la roca. En este sentido se puede considerar como una técnica destructiva. Otra limita-

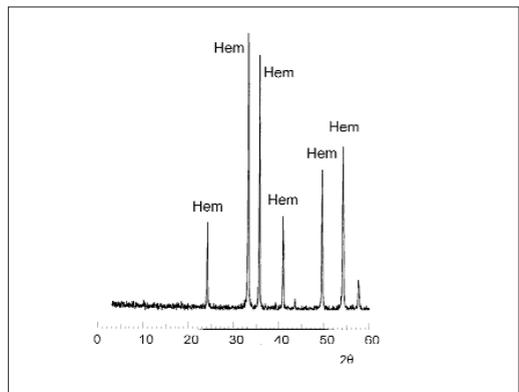
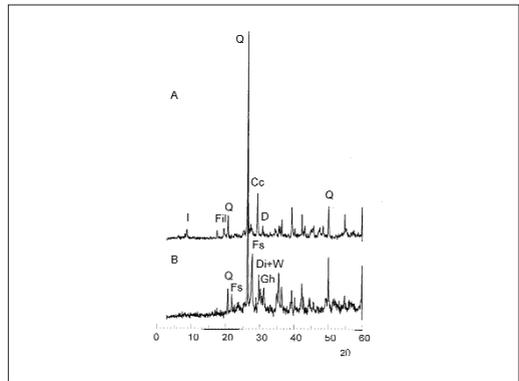
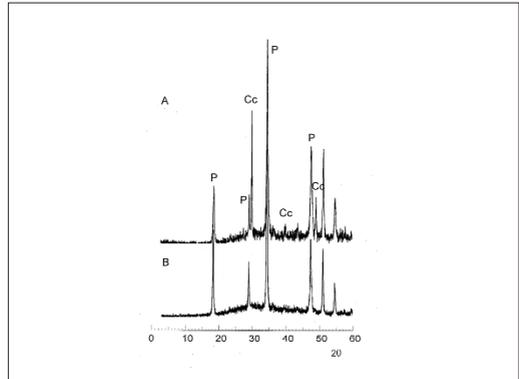


Figura 3.- Difractogramas de dos calces comerciales.  
 Figura 4.- Difractogramas de dos ladrillos composicionalmente muy distintos.  
 Figura 5. Difractogramas de un pigmento utilizado en obra.

ción es la dificultad para la detección de fases minerales en cantidades trazas y que en conjunto pueden representar entre el 5 y el 10% de la muestra total. Una tercera limitación proviene del hecho de que la DRX suministra escasa información sobre los materiales no cristalinos, presentes, a veces, entre los productos de alteración generados en los procesos de deterioro. La complementariedad de la técnica anterior con la microscopía resuelve algunas de las limitaciones

expuestas y amplía el conocimiento de otros muchos aspectos de los materiales pétreos

Finalmente, es preciso señalar que se necesitan cantidades muy pequeñas de muestra (menos de 0.5 g), aunque ello condiciona que la fracción escogida para su análisis tiene que ser totalmente representativa; por otra parte, es una técnica rápida, totalmente fiable en cuanto a los resultados concierne y de costo económico relativamente bajo.

## BIBLIOGRAFIA

- AZAROFF, L. V. AND BUERGER, W. J. The powder method in X-ray Crystalslography, Mc Graw-Hill Book, Co., Nueva York, 1958.
- BERRY, L. G. Selected powder diffraction data for minerals. Data Book and Search Manual, Joint Committee on Powder Diffraction Standars, Swarthmore, Pennsylvania, 1975.
- BRINDLEY, G.W. AND BROWN, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification, Mineralogical Society London, 1980.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Pub. Co., Inc., Massachusetts, 1956.
- HUTCHISON, CH. S. Laboratory handbook of petrographic techniques, J. Wiley & Sons, New York, 1974.
- KLUG, H. P. y ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction p rocedures, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1954.
- MARTÍN RAMOS, J. D. Programa de Control y Análisis del Difractómetro de Rayos X. Dep. Leg. M-11719, 1990.
- REYNOLDS, R. C. Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder Diffraction. In: Quantitative Mineral Analysis of Clays. Eds. D.R. Pevear &
- FA. MUMPTON, 4-36, The Clay Mineral Society, Boulder, Estados Unidos, 1989.
- RODRÍGUEZ GALLEGO, M. La difracción de los rayos X. Ed. Alhambra, 1982.
- SEBASTIÁN PARDO, E. M. Interés de la difracción de rayos X (DRX) en la conservación del Patrimonio Cultural. In: Técnicas de diagnóstico aplicadas a la Conservación de los materiales de construcción en los Edificios Históricos. Cuadernos Técnicos, 2, 6-13. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Junta de Andalucía, 1996.

# Caracterización de las propiedades hídras de los materiales lapídeos

Maria José de la Torre López  
Dpto. Geología. Universidad de Jaén

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades hídras de los materiales lapídeos de construcción son una característica fundamental a la hora de diagnosticar las causas del deterioro y proponer actuaciones en cualquier edificio de carácter monumental. El conocimiento de las propiedades hídras de los materiales se realiza a través de los llamados ensayos hídras. Este tipo de ensayos ayudan a comprender el comportamiento en obra de los materiales pétreos de construcción frente a los fluidos (agua principalmente), y cómo éstos son capaces de captar o de evaporar dichos fluidos. Dado que, en la mayor parte de los casos, los procesos de alteración dependen de la circulación de agua por el interior de los sólidos porosos, estos ensayos son importantes para conocer la durabilidad de los materiales.

El agua, entendida como agente de alteración, puede actuar de muy diversas maneras en el sistema poroso o en la superficie de una roca. De forma resumida se señalan algunas de las acciones que el agua desarrolla:

- a) El agua es capaz de contener en disolución diferentes especies gaseosas, como el  $\text{CO}_2$ , el cual favorece notablemente la solubilidad de las rocas calcáreas.
- b) El agua puede transportar iones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y otros, los cuales pueden dar lugar a la precipitación de sales en el interior del sistema poroso de las rocas, con el consiguiente efecto deteriorante.
- c) La saturación en agua puede dar lugar a procesos de aumento de volumen en materiales que contengan minerales hinchables (principalmente arcillas).

d) Cuanto más mojada esté una roca, mayor será el efecto de los ciclos de hielo-deshielo.

e) En el aspecto mecánico, se observa una pérdida de resistencia mecánica a medida que aumenta el grado de saturación en agua de una roca.

En resumen, es fundamental conocer el comportamiento de cada roca (y de todo material lapídeo en general) frente a los fluidos para poder predecir su grado de alterabilidad. Este comportamiento dependerá en gran medida de las características del sistema poroso de cada material, no sólo del porcentaje de espacios vacíos, sino también de su tamaño, morfología y grado de conexión. Aunque se utilizan varias técnicas para conocer la distribución del sistema poroso de los materiales (Porosimetría de Inyección de Mercurio, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, ...), son los llamados ensayos hídras los que mejor definen la dinámica de los fluidos en el interior de los sólidos porosos. Asimismo, la comparación del comportamiento hídrico entre materiales "en blanco" y materiales tratados con productos consolidantes e hidrofugantes permite evaluar la eficacia de dichos tratamientos.

Con el fin de poder establecer comparaciones entre resultados obtenidos en distintos laboratorios surgió la necesidad de establecer normas de ensayo. Entre las más utilizadas en el ámbito de los materiales de construcción de los edificios históricos son las RILEM (1980), dado que son bastante completas. Las NORMAL, que emite el I.C.R. de Roma son muy adecuadas para estos estudios, ya que están definidas específicamente

para los materiales que constituyen las obras de arte. Las normas UNE españolas, emitidas por AENOR, regulan todo tipo de productos. Nos interesan en particular las que se refieren a Piedra Natural. Actualmente se está en un proceso de unificación de las normas de ensayo en toda la Comunidad Europea. Los distintos comités están elaborando las normas EN, de las que ya se han publicado algunas referidas a piedra natural.

En ocasiones, en especial cuando se trabaja sobre materiales de construcción antiguos, estos ensayos se adaptan a las particulares necesidades y limitaciones de cada estudio, si bien siempre inspirados en las normas y recomendaciones anteriormente mencionadas.

#### TIPOS DE ENSAYOS Y CONCEPTOS GENERALES

Aunque existen gran número y variedad de ensayos, los más simples y frecuentemente utilizados en la caracterización de rocas monumentales y otros materiales lapídeos (morteros, ladrillos) son:

- Absorción de agua bajo vacío o forzada: Saturación.
- Absorción libre de agua.
- Succión capilar.
- Desorción libre de agua: Secado.

El ensayo de permeabilidad al vapor de agua suele utilizarse de manera menos habitual, pero es de gran importancia para predecir el éxito o fracaso de los nuevos materiales que se aplican en el edificio, morteros de restauración y tratamientos de consolidación o protección.

Como recomendación de carácter general, los ensayos se realizan sobre probetas de formas geométricas (cubos, cilindros o paralelepípedos) talladas a partir de las rocas de cantera o de los materiales del monumento, en los casos en que sea posible el muestreo de un volumen importante. En cada ensayo se controla la variación del contenido en agua de las probetas respecto al tiempo. Este control se lleva a cabo mediante pesadas sucesivas a intervalos determinados o bien por la medida de la altura del agua en el caso de los ensayos de capilaridad.

Se suele llamar  $W_i(t)$  al contenido de agua (en peso) de una probeta  $i$  en el instante de tiempo  $t$ . Se expresa en % respecto al peso inicial de la probeta (peso seco).

$$W_i(t) = [(M_t - M_o)/M_o] \times 100$$

donde  $M_t$  = masa en el instante de tiempo  $t$   
 $M_o$  = masa inicial (peso seco)

El contenido máximo de agua en saturación,  $W_{\max}(t)$ , es posible obtenerlo mediante tiempos de inmersión muy prolongados o por saturación en vacío, siendo este último método el que parece más correcto. El grado de saturación alcanzado en cada momento del ensayo,  $S_i(t)$ , se determina según la siguiente ecuación:

$$S_i(t) = [W_i(t)/W_{\max}] \times 100$$

Ambos parámetros,  $W_i(t)$  y  $S_i(t)$ , dependen de las características del sistema poroso y de las variables  $T^a$  (temperatura) y HR (humedad relativa).

Los ensayos de succión capilar son controlados mediante los siguientes parámetros:

- a) altura y velocidad de ascenso capilar.
- b) coeficiente de succión capilar.

En el primer caso, se determina la altura a la que asciende el agua respecto al tiempo. En el segundo, se evalúa la cantidad de agua succionada ( $M_t$ ) por unidad de superficie respecto al tiempo, que se define como:

$$M_t = M_w/S \cdot t^{1/2}$$

donde  $M_w = M_i(t) - M_o$ ,  $M_i(t)$  = masa en el instante de tiempo  $t$ ,  $M_o$  = masa inicial,  $S$  es la superficie de la probeta en contacto con el agua y  $t$  es el tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo.

#### DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

##### Contenido de agua en saturación

Se han propuesto multitud de métodos para alcanzar la saturación total de un sólido poroso (roca) entre los que destacan:

- inmersión en agua en condiciones de vacío.
- inmersión en agua en ebullición .
- inmersión en agua a presión atmosférica durante tiempos prolongados.

Entre ellos, destaca por la reproductibilidad de sus resultados, así como por su simplicidad el propuesto por la Comisión PEM-25 de la RILEM (1980), basado en la inmersión total de la muestra previamente sometida a vacío.

Las probetas que se suelen utilizar son cubos de 5 cm de lado, a los que se somete a las siguientes etapas:

- a) Se calientan en horno a 110° C hasta pesada constante, para eliminar la humedad que pudieran contener. Si las probetas están tratadas con consolidantes o hidrofugantes la temperatura de secado será menor (60° C), ya que el calor podría afectar a la estabilidad de estos productos.
- c) Se introducen en un desecador y se someten a vacío (hasta 10<sup>-2</sup> Torr) durante 10 horas.
- d) Se introduce agua (sin romper el vacío) en el desecador hasta cubrir por completo las probetas, realizando la desgasificación del agua, es decir, sometiendo de nuevo el conjunto a vacío durante 1 o 2 horas. Una vez hecho esto, las probetas se mantienen en el desecador cerrado durante 24 horas.

- e) Se enjugan superficialmente con una toalla humedecida y se pesan, con pesadas normal e hidrostática.

Los datos de  $W_{max}$ , así como los de la pesada hidrostática, nos permiten calcular el Coeficiente de Saturación. Mediante la absorción forzada de agua se obtiene también una medida de la porosidad accesible al agua, valor que se considera muy próximo a la porosidad abierta total y que se obtiene así:

$$n_o = [(M_{sat} - M_o)/(M_{sat} - M_{hidr})] \times 100$$

siendo  $M_{sat}$  la masa de la probeta saturada,  $M_o$  la masa seca y  $M_{hidr}$  el valor obtenido de la pesada hidrostática.

#### Absorción libre de agua

La absorción libre de agua pretende medir la "avidez" de los sólidos porosos por el agua, esto es, la capacidad de absorción de agua, la velocidad de este proceso y el comportamiento de la velocidad en el tiempo. La cantidad total de agua absorbida viene controlada por el volumen poroso total del sólido y su grado de conectividad, mientras que la cinética de absorción depende fundamentalmente de la distribución del tamaño de acceso de poro. Este ensayo, por tanto, per-

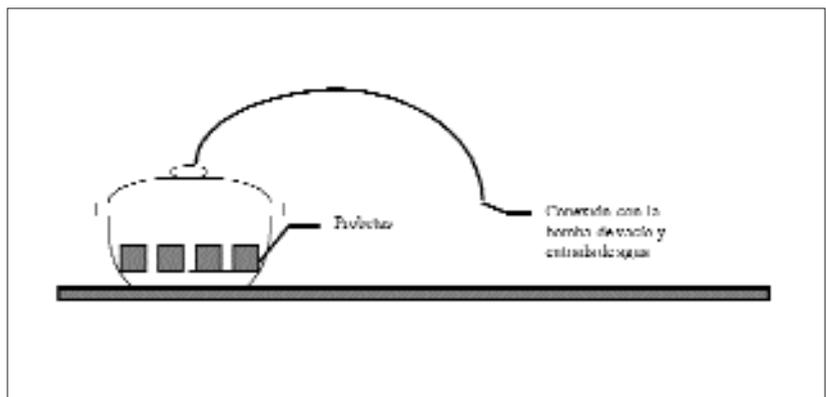


Figura 1. Dispositivo para los ensayos de absorción forzada de agua bajo vacío.

mite cuantificar la capacidad de absorción de un material pétreo, a la vez que nos da información de las características de su sistema poroso. Los valores obtenidos dependen en cierta medida de las variables P, T<sup>a</sup> y HR.

Al igual que en el ensayo anterior, se aconseja por su reproductibilidad y simplicidad la normativa de la RILEM (1980).

Se utilizan las mismas probetas del ensayo anterior (cubos de 5 cm de lado) y se procede con los siguientes pasos:

- a) Secado en estufa a 110<sup>o</sup> C, hasta pesada constante, o a 60<sup>o</sup> C en el caso de muestras tratadas con productos orgánicos.
- b) Inmersión total en agua destilada a temperatura ambiente del laboratorio. Las probetas se colocan sobre una rejilla situada dentro del recipiente de agua, con el fin de que puedan tomar libremente agua también por su cara inferior.
- c) Pesada a intervalos regulares de tiempo, previo enjugado de las caras con una toalla humedecida (para eliminar el exceso de agua de la superficie). Los intervalos de pesada suelen seguir una progresión logarítmica, son muy frecuentes al comienzo del ensayo y se van espaciando posteriormente.

Los datos obtenidos, valores de  $W_i(t)$ , se representan respecto a  $t^{1/2}$ , ya que como se ha

señalado previamente, este proceso es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Experimentalmente se observa que la variación de  $W_i(t)$  respecto a  $t^{1/2}$  en los primeros momentos del ensayo es lineal. Calculando la pendiente de esta recta obtenemos el "Coeficiente de absorción hídrica" o "Velocidad de absorción ( $V_{abs}$ )", que es característico de cada tipo de material pétreo. A partir de un determinado valor de  $t$ , en todos los casos se produce una variación de la pendiente, llegando a hacerse la curva asintótica a un valor de  $W_i(t)$ , que prácticamente coincide con  $W_{max}$  (o de saturación). Este valor lo denominaremos  $W(t)_{abs}$ .

Desorción de agua: secado

La desorción de agua mide la velocidad de evaporación en condiciones ambientales de las muestras saturadas. Resulta de extraordinario interés en la práctica dado que permite predecir si los materiales se secarán con rapidez o permanecerán húmedos largo tiempo. Esto tiene una influencia decisiva en los procesos de alteración (que se producen casi siempre cuando la roca está húmeda) y en la programación de tratamientos de conservación, dado que el éxito o fracaso de determinados tratamientos depende del grado de humedad de los materiales. Al igual que en el caso anterior, las variables T<sup>a</sup> y HR

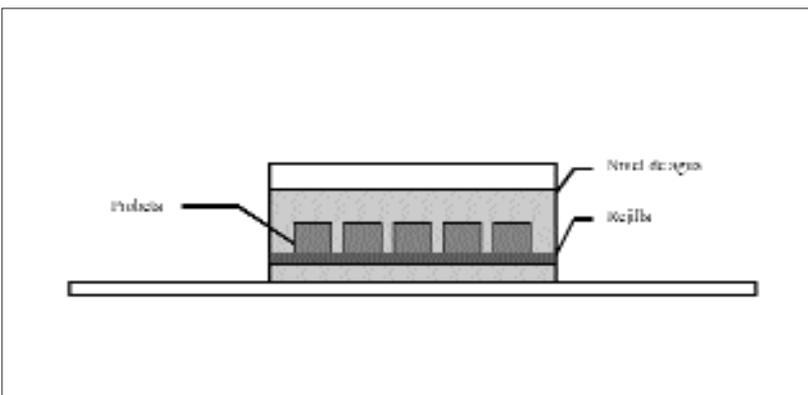


Figura 2. Dispositivo para la realización del ensayo de absorción libre de agua.

influyen drásticamente en el proceso de secado (por lo que un control de las mismas es indispensable durante el ensayo).

Las muestras son las mismas utilizadas en los ensayos precedentes, y el procedimiento es el siguiente:

- a) Una vez saturadas las probetas se disponen sobre una rejilla y se dejan secar en laboratorio con Tª y HR controladas.
- b) Las muestras son pesadas a intervalos de tiempo regulares.

Los resultados se representan en gráficos, con los valores de  $W_i(t)$  respecto a  $t^{1/2}$ .

#### Succión y penetración capilar

Los fenómenos de ascenso capilar de un fluido (agua) en contacto con un sólido poroso (roca ornamental) son claves en la correcta interpretación de los procesos de alteración a los que se ve sometido este material en un determinado edificio. La observación de numerosos monumentos permite señalar que el proceso de ascenso capilar es el responsable de la mayor parte del aporte de agua a los materiales de construcción y, como consecuencia, es la causa última de la mayoría de los procesos de alteración.

Laplace y Javin, definieron la relación existente entre los diversos parámetros que controlan el ascenso de un fluido por un capilar vertical, en ausencia de evaporación. Así, la Ley de Laplace estima la sobrepresión generada como:

$$P = 2 \sigma \cdot \cos \alpha / r$$

donde: r es el radio

$\alpha$  es el ángulo de contacto

$\sigma$  es la tensión superficial

La altura (h) alcanzada por el fluido dentro del capilar podemos calcularla según la Ley de Javin:

$$h = 2 \sigma \cdot \cos \alpha / r \cdot \gamma$$

donde  $\gamma$  es la viscosidad.

Considerando un líquido como el agua con viscosidad 1 y un sólido como la calcita, con ángulo de contacto  $0^\circ$  (del menisco agua-calcita), la anterior ecuación quedaría como sigue:

$$h = 2 \sigma / r$$

y por tanto, la altura alcanzada por el agua es inversamente proporcional al tamaño de poro.

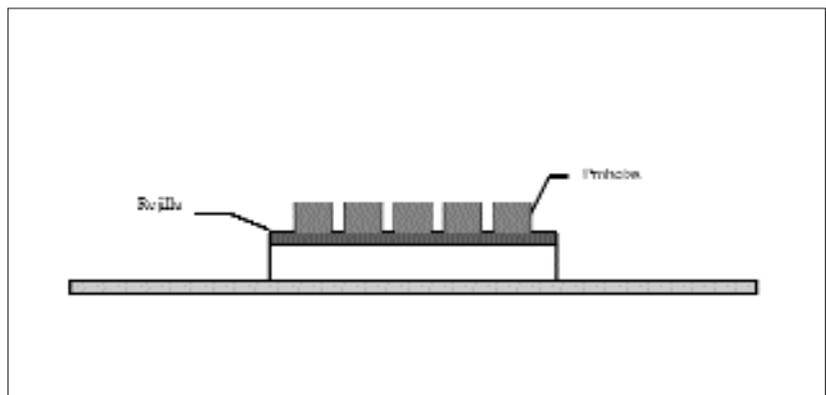


Figura 3 Esquema de la realización del ensayo de desorción de agua.

La velocidad de ascenso capilar es linealmente dependiente de  $t^{1/2}$ , ya que:

$$v = h / t^{1/2}$$

En este tipo de ensayo es posible controlar la variación de altura de la humedad producida por capilaridad en una probeta, respecto a la raíz cuadrada del tiempo. Del mismo modo se puede determinar el incremento de la masa (de agua succionada) respecto a  $t^{1/2}$  y superficie en contacto con el líquido:

$$\Delta M(t) / S = C \cdot t^{1/2}$$

siendo C el coeficiente de ascenso capilar.

Tanto la velocidad de ascenso capilar como el coeficiente de ascenso capilar son parámetros característicos de un material poroso y dependientes del radio de poro efectivo.

En resumen podemos concluir señalando que:

- existe una relación lineal entre h y  $t^{1/2}$ .
- en los primeros instantes de la experiencia, existe una relación lineal entre  $\Delta M(t)$  y  $t^{1/2}$ . Posteriormente la curva se hace asintótica a un valor máximo de  $\Delta M(t)$ . La pendiente de la recta en el tramo lineal (inicial) es el llamado coeficiente de ascenso capilar.

Las probetas que se utilizan en este ensayo deben tener una dimensión (altura) predominante sobre las otras dos, es decir serán prismáticas o cilíndricas. Las etapas del ensayo son:

- a) Secado de las muestras hasta pesada constante, a temperatura de 110° C para probetas de roca natural o 60° C para probetas tratadas.
- b) Colocación de las muestras verticalmente sobre una batea perforada cubierta con papel secante humedecido, el cual estará en contacto con un depósito de agua.
- c) Pesada de las probetas y medida de la altura a la que asciende el agua, a intervalos de tiempo (t) regulares.

La representación de los datos se hace en dos tipos de gráficos: en el primer caso se representa la altura a la que asciende el agua respecto a la raíz cuadrada del tiempo. En el segundo, se representa la cantidad de agua succionada, expresada por el incremento de masa de la probeta ( $\Delta M$ ) por unidad de superficie (S) con respecto a la raíz cuadrada del tiempo, siendo  $\Delta M = M_i(t) - M_o$ ,  $M_i(t)$  = masa en el instante de tiempo t,  $M_o$  = masa inicial

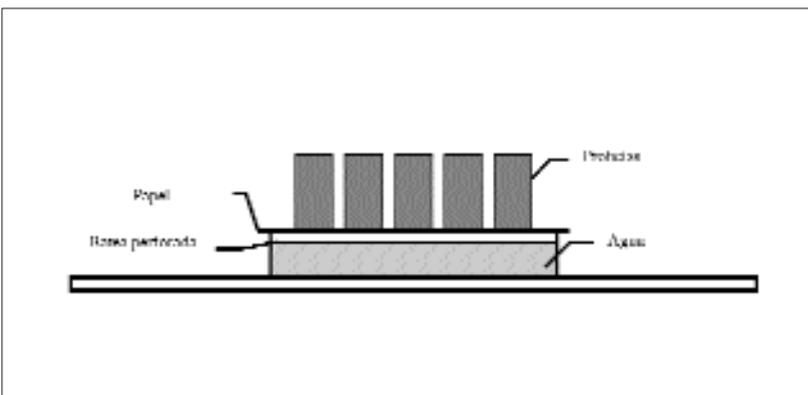


Figura 4. Esquema de la realización del ensayo de capilaridad

## Permeabilidad al vapor de agua

En este ensayo se mide la cantidad de vapor de agua que pasa a través de un determinado espesor de roca, limitado por superficies paralelas, bajo el efecto de una diferencia de presión parcial de vapor de agua entre ambas. Se aconseja seguir la NORMAL 21/85 para su realización.

Para este ensayo se utilizan probetas tabulares o discoidales, siendo estas últimas las más aconsejables. Las caras mayores deben ser perfectamente paralelas entre sí. La probeta se deja secar en estufa a 60° C, se pesa y se coloca como “tapón” de un vaso de material impermeable y ligero (aluminio, PVC, ...), el cual contiene celulosa o algodón empapados en agua destilada. Se

deben dejar unos 2 cm de separación entre la probeta y el material húmedo. Las dimensiones del disco deben aproximarse lo más posible al diámetro del vaso, y se ajustará al mismo con una junta de goma, de modo que el vapor de agua sólo pase a través del material pétreo y no haya escapes a través del contacto probeta-vaso. La célula de medida así preparada se pesa. Posteriormente, se introduce todo en un desecador amplio y éste se mantiene a temperatura constante  $\pm 0.5^{\circ}$  C y comprendida entre 20 y 25°. Lo ideal es introducir el desecador en cámara climática.

La célula completa se pesa a intervalos regulares de tiempo, hasta que se alcanza el régimen estacionario, es decir que la variación entre dos pesadas sucesivas es menor del 5 %.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALONSO, F. J. (1986) Caracterización petrofísica y alterabilidad de calizas y dolomías. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 309 p.
- ALONSO, F.J., ESBERT, R.M. Y ORDAZ, J. (1987) Comportamiento hídrico de calizas y dolomías. Boletín Geológico y Minero, 98-4, 555-576.
- NORMAL 21/85 (1985) Permeabilità al vapor d'acqua. CNR-ICR, Roma, 5 pp.
- RILEM (1980) Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments, 175-253.
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C. M. (1998) Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 412 pp.
- UNE (1999) Catálogo de normas UNE 1999. Asociación Española de Normalización y Certificación. También en <http://www.AENOR.es>
- Vos, B.H. (1976) Water absorption and drying of materials. Proc. Int. Symp. Conservation of Stone I, Bologna, 679-694.
- Vos, B.H. (1979) Hygric methods for the determination of the behaviour of stones. UNESCO/RILEM Int. Symp., Paris. 3.8, 19 p.

# Utilidades de la microscopía electrónica de barrido en el estudio y conservación del patrimonio histórico

María José de la Torre López  
Dpto. de Geología, Escuela Universitaria Politécnica de Linares  
Universidad de Jaén

## 1. EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

### 1. 1. Introducción

La utilización de las distintas técnicas de microscopía se convierte en una necesidad cuando estudiamos objetos cuyo tamaño, textura u otras características no pueden ser apreciados a simple vista. La primera microscopía que se desarrolló fue la óptica, que utiliza la luz visible como fuente de iluminación. Sin embargo, su resolución es limitada, condicionada por la longitud de onda de la luz, de modo que no es adecuada para el estudio de objetos muy pequeños. Para soslayar este inconveniente se desarrolló la microscopía electrónica, que utiliza un haz de electrones como fuente de iluminación, lo que le confiere un mayor poder de resolución.

La idea de construir un microscopio electrónico de barrido es casi tan antigua como la del microscopio electrónico de transmisión. Sin embargo, su desarrollo y difusión fueron más tardíos. Ya en 1935 Knoll construye lo que podría ser el primer microscopio de barrido, aunque no fue hasta 1938 cuando Von Ardenne consigue una imagen mediante esta técnica. En 1958 K.C.A. Smith construyó el primer prototipo comercial, si bien hasta 1965 no se dispuso del primer microscopio de barrido comercial con una resolución de 250 Å. El éxito de estos equipos superó con creces las expectativas de los fabricantes. La explicación quizá esté en la versatilidad de esta técnica, que no sólo ha entrado en los centros de investigación sino también en muchos laboratorios industriales. El primer equi-

po de microscopía electrónica de barrido que se instaló en España fue en la Universidad de Barcelona, en 1972. El microscopio electrónico de barrido se conoce también como microscopio electrónico estereoscópico; asimismo, se designa con sus siglas en español (MEB) o con sus siglas en inglés (SEM).

### 1. 2. Fundamentos

El fundamento del microscopio electrónico de barrido se explica de este modo: se hace incidir un haz de electrones muy fino sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. El haz se mueve sobre la muestra describiendo líneas paralelas (es decir, “barriendo” toda la superficie). Como resultado de la interacción de los electrones con la materia se producen una serie de señales, resultado casi siempre de los choques inelásticos de los electrones incidentes con los átomos del sustrato, las cuales son recogidas por los detectores apropiados. Estas señales son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones absorbidos, luz visible, rayos X, radiación continua, pares electrón-hueco (conductividad inducida) y calor.

En el tipo de estudios que nos ocupan (materiales empleados en el Patrimonio histórico-artístico) habitualmente se utiliza la información que proporcionan las imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía que permiten obtener imágenes con efecto de relieve. En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, de alta energía, su principal utilidad reside en el

hecho de que su emisión depende del número atómico del sustrato, de manera que dos zonas de la muestra con distinta composición aparecen con diferente intensidad aunque no haya diferencia topográfica entre ellas. Asimismo los rayos X emitidos se utilizan para obtener datos de microanálisis químico.

### 1. 3. Componentes del microscopio electrónico de barrido

Existe una configuración básica común a todos los microscopios comerciales. Los elementos que los componen son: un cañón de electrones que actúa como emisor o “fuente de iluminación”; un conjunto de lentes condensadoras que se encarga de focalizar el haz de electrones; un sistema de barrido que hace que el haz electrónico se desplace por la superficie de la muestra; el portamuestras; uno o varios sistemas de detección de las diferentes señales; uno o varios sistemas de visualización de la imagen obtenida. Además de todo esto y para que el conjunto funcione adecuadamente se instalan unos sistemas destinados a producir vacío.

### 1. 4. Preparación de las muestras

Las muestras que se estudian por microscopía electrónica de barrido son muestras sólidas, ya sean partículas sueltas, fragmentos coherentes o bien preparaciones pulidas (probetas o láminas). La elección de un tipo u otro de muestra dependerá de la propia naturaleza del material a estudiar y también del aspecto que nos interese observar. En todos los casos es necesario fijar la muestra al portamuestras, que suele ser una pieza metálica cilíndrica. El pegamento que se utiliza debe ser conductor, estable en vacío, de fácil uso y secado rápido. También se puede utilizar un pegamento no conductor y utilizar “puentes” de plata o carbono desde la muestra al portamuestras, de modo que se garantice la evacuación de cargas. En el caso de muestras en polvo se suele utilizar cinta adhesiva especial.

La preparación de las muestras no debe modificar sus características o propiedades originales.

Uno de los pasos más delicados en este aspecto es el secado de las muestras. En efecto, dado que se trabaja en condiciones de vacío, las muestras deben estar perfectamente secas. En muchas muestras inorgánicas el secado no introduce ninguna alteración apreciable. Sin embargo, tanto en las muestras biológicas como en ciertas inorgánicas la deshidratación conlleva modificaciones importantes. Existen métodos que minimizan estos efectos y en cualquier caso hay que tener en cuenta todos los aspectos a la hora de interpretar los resultados.

Si la muestra es conductora no se requiere ningún tipo de recubrimiento. Sin embargo, muchas de las muestras que se estudian tienen una conductividad baja, lo que produciría cargas que reducen la calidad y resolución de la imagen, a consecuencia de la incidencia del haz de electrones en su superficie. Para reducir este efecto, la muestra se recubre por evaporación con una película conductora -metálica o de carbono- que permite los siguientes beneficios: facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico, evacúa calorías producidas por el bombardeo electrónico y mejora la emisión electrónica secundaria.

La película conductora debe ser continua y recubrir todas las partes de la muestra que se pueden iluminar con el haz electrónico. Para el recubrimiento se suelen emplear películas de carbono, oro/paladio, platino y otros metales y aleaciones. Con el oro se obtienen las mejores microfotografías. A pesar de proporcionar peor calidad de imagen, el carbono se utiliza con mucha frecuencia porque presenta propiedades muy convenientes. Las películas que forma son continuas y prácticamente sin estructura. Además, las evaporaciones producen depósitos alrededor de los bordes y debajo de las muestras sin tener que girarlas durante la evaporación. Por otra parte, los recubrimientos metálicos de Au, Pt, y otros metales de número atómico alto presentan una fuerte absorción de los rayos X de baja energía emitidos por la muestra y sus espectros característicos se superponen a los propios de la muestra. Por estas razones, la película de carbono es la más adecuada cuando se desea hacer microanálisis.

## 1. 5. Microanálisis

Como se ha mencionado anteriormente el bombardeo de la superficie de una muestra por un haz de electrones da lugar -entre otras señales- a la emisión de rayos X. Si al microscopio se le equipa con un sistema de detección de rayos X, se puede utilizar con fines microanalíticos. Dos son los sistemas de detección: de dispersión de longitud de onda (WDS) y de dispersión de energía (EDS).

Los fotones X generan una señal eléctrica que tras ser amplificada es tratada en el analizador multicanal, el cual permite separar e integrar estos fotones X según su energía. El espectro aparece instantáneamente sobre un osciloscopio. Es decir, se observa cómo se configura el espectro en el monitor. Éste está constituido por 1024 canales de energía en los que se va registrando (expresados en número de cuentas) los elementos unidad o pulsos (un pulso es la corriente que fluye del detector cuando un fotón X incide sobre el mismo para un tiempo extremadamente pequeño, menos de 1 microsegundo). Así pues, la posición de los diferentes picos del espectro está relacionada con la energía de los fotones característicos del elemento químico emisor, y su altura es -en principio- función del contenido de este elemento en el material.

El sistema EDS permite obtener simultáneamente todos los datos en un tiempo medio por análisis de 1 minuto. Es recomendable para elementos químicos con número atómico  $Z > 10$  (aunque en algunas posiciones concretas pueden obtenerse datos de C, N y O), con una precisión aproximada del 10% y un límite inferior de detección entre 0.1 y 0.01%.

Los microanálisis pueden realizarse puntual o arealmente en una muestra. Hay que tener en cuenta que la resolución espacial es peor que la proporcionada por la imagen, y que cualquier partícula o heterogeneidad no visibles -situadas por debajo de la superficie de la muestra- contribuyen al espectro analítico final. En el caso, habitual, de que no se realicen microanálisis sobre muestras pulidas (sino sobre muestras masivas o en polvo), la información analítica proporcionada por los rayos X debe ser corregida

(corrección ZAF) por los siguientes factores: diferencias en la dispersión de los electrones en función del número atómico de los elementos (Z), la propia absorción de los rayos X (A) y por el fenómeno de fluorescencia de los rayos X (F). Esta corrección va implícita en el programa analítico de los equipos instrumentales.

## 2. EJEMPLOS DE APLICACIÓN DEL SEM EN PROBLEMAS RELACIONADOS CON EL ESTUDIO Y LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO HISTÓRICO

La Microscopía Electrónica de Barrido es otra más de las técnicas que pueden ser utilizadas en la caracterización de los materiales lapídeos, el diagnóstico de los procesos de deterioro en edificios históricos y el control de la eficacia de los tratamientos de limpieza, consolidación y protección aplicados en los mismos. Se trata, pues, de una poderosa herramienta para la conservación del Patrimonio Histórico (tanto arquitectónico como de otros tipos: pictórico, cerámico, ...), a la vez que también puede ser utilizada para el estudio histórico y arqueométrico de los materiales que componen las obras de arte.

Como ya se ha explicado en los fundamentos de la técnica, el SEM permite obtener tanto una imagen de la superficie de la muestra con un alto grado de resolución, como una información composicional de la misma (al menos de componentes mayoritarios). Esto lo hace útil en una serie de aplicaciones en el campo del Patrimonio Histórico, que se detallan a continuación. Esta lista no es excluyente, sólo pretende señalar las aplicaciones más frecuentes, aunque sin descartar otras.

### 2. 1. Materiales pétreos

Entendemos por este término no sólo materiales rocosos naturales (calizas, granitos, mármoles, etc.) que se emplean en las obras escultóricas y construcciones arquitectónicas, sino también otros materiales inorgánicos que aparecen en las edificaciones, tales como morteros, estucos y materiales cerámicos de ladrillería. La mayoría de los materiales pétreos usados en

obras de arte son materiales complejos; de ahí que sea de gran importancia conocer la distribución espacial de cada componente para determinar las características físicas y químicas del material, así como las modificaciones inducidas por el deterioro. En tal sentido, la utilización del microscopio electrónico de barrido permite:

- a) Identificar los componentes presentes: poros, fracturas, rellenos, pátinas, vidrio, agregados de granos y, principalmente, los minerales presentes (morfología y composición química).
- b) Evaluación del estado de conservación del material, mediante análisis de las modificaciones morfológicas (aumento en la superficie específica de las partículas, presencia de nueva porosidad, existencia de fracturas intra- e intercristalinas, formación de corrosiones, etc.), y a través del estudio cualitativo y cuantitativo de la naturaleza de los compuestos neoformados o de los materiales depositados.
- c) Acción del biodeterioro, causado por la acción de algas y hongos sobre materiales lapídeos. En los últimos años se ha demostrado que el biodeterioro es un proceso mucho más frecuente y destructivo de lo que habitualmente se cree.
- d) Efectos de los tratamientos de limpieza, mediante el examen del posible daño inducido por los instrumentos empleados e investigando los posibles compuestos que se puedan originar en el caso de limpieza química.
- e) Efecto de tratamientos consolidantes y protectores (penetración del producto y su distribución sobre la superficie de la piedra), a través del examen de las características morfológicas propias del producto y del sistema producto-superficie de grano. Se debe comprobar que el producto penetra adecuadamente (que no forma una película aislada sobre la superficie) y que respeta al menos parte de la porosidad del material pétreo, ya que éste debe seguir "respirando", para evitar posteriores procesos de deterioro.

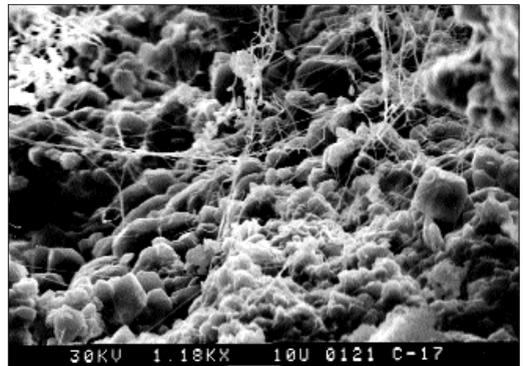
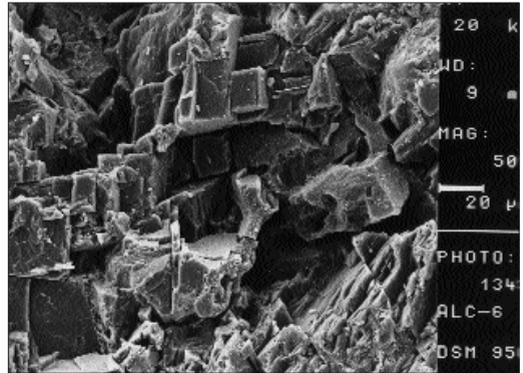
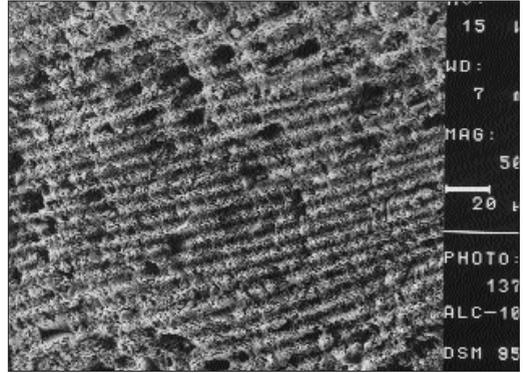


FIGURA 1. Textura de una caliza bioclástica.

FIGURA 2. Textura de una roca dolomítica

FIGURA 3. Biodeterioro en una calcarenita de la Catedral de Granada; se observan los micelios de hongos sobre los granos de calcita

f) Caracterización del sistema poroso de los materiales lapídeos. Este aspecto se trata más detalladamente aquí aunque ya se mencionó en el punto a). La distribución del sistema poroso es un factor fundamental en la evolución del deterioro en los materiales lapídeos, ya sean naturales (piedra) o artificiales (morteros y ladrillos). La Porosimetría de Inyección de Mercurio proporciona una información global de la distribución de los poros por tamaños, pero esta información puede estar mediatizada por limitaciones de la propia técnica. Un ejemplo claro lo constituyen los llamados poros en “cuello de botella”, que son poros de gran tamaño con acceso de escaso diámetro y que en Porosimetría de Inyección de Mercurio se contabilizan como si tuviesen el diámetro de su acceso, algo evidentemente erróneo y que sólo la visualización directa puede detectar. La Microscopía Electrónica de Barrido proporciona información no cuantificada (se puede cuantificar posteriormente con técnicas de Análisis de Imagen) y demasiado puntual como para sustituir a la Porosimetría. Sin embargo, la combinación de ambas permite la obtención de un buen conocimiento de la distribución del sistema poroso de rocas y materiales pétreos artificiales.

## 2. 2. Estudio de sales solubles

Las sales son uno de los agentes de alteración más potentes que se conocen. Aunque su mecanismo de actuación se desconoce en detalle, se sabe que las sales, al crecer en los poros, ejercen fuertes presiones en las paredes de los mismos (por aumento de volumen y/o por presión de cristalización) lo que se traduce en el inicio y propagación de fisuras, que ocasionan primero descamaciones o arenizaciones y que pueden llevar al colapso total del material pétreo. Habitualmente la presencia de sales es detectada en los edificios por simple inspección visual (eflorescencias), o bien mediante difracción de rayos X del material alterado. Hay casos, sin embargo, en que las sales crecen en el interior del material pétreo o son lavadas continuamente por la lluvia, lo que hace que estén en muy pequeña propor-

ción. En estos casos, no se detectan fácilmente por otra técnica que no sea la Microscopía Electrónica de Barrido. Además de la simple detección, la Microscopía Electrónica de Barrido confirma la identificación de las especies minerales salinas (que a veces resulta complicada utilizando sólo difracción de rayos X), permite visualizar cómo y dónde están las sales (en el interior de los poros, en la superficie) y proporciona información morfológica de los cristales. El conocimiento de la morfología resulta bastante importante ya que de ella se pueden deducir las condiciones de formación de la sal, si ha sufrido procesos de disolución y/o deshidratación y su posible peligrosidad como agente deteriorante. Asimismo, la composición de las sales puede dar una idea de su posible origen, el cual puede ser la ascensión por capilaridad de aguas ricas en determinados iones, los aerosoles marinos, la removilización de sales (sobre todo yeso) por disolución de morteros originales o de restauración, y otros. Como ejemplo, en las figuras 4 y 5 se muestran eflorescencias de yeso encontradas en la Alhambra de Granada, procedentes de morteros de reparación inadecuados.

## 2. 3. Estudio de “costras negras” de contaminación

Aunque gran parte de las costras negras están formadas por yeso (una sal) se recoge este caso separado del apartado anterior ya que se trata de un problema muy extendido en las zonas urbanas y que tiene una gran incidencia en el proceso de alteración de la superficie de muchos edificios (históricos e incluso actuales).

Existen muchos tipos de costras o pátinas que cubren la superficie externa de los edificios, pero por “costra negra” se entiende habitualmente una capa de color negro o gris oscuro, inorgánica (diferente de las pátinas oscuras formadas por hongos y líquenes), compuesta por yeso y minerales de la roca soporte. A veces presentan morfologías “esponjosas” y un notable espesor, de hasta varios centímetros, aunque lo normal es que se trate de capas milimétricas. Representan un problema no sólo estético, sino también de deterioro ya que provocan la arenización de la roca infrayacente.

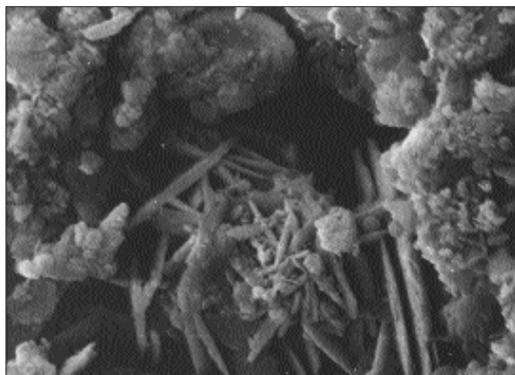
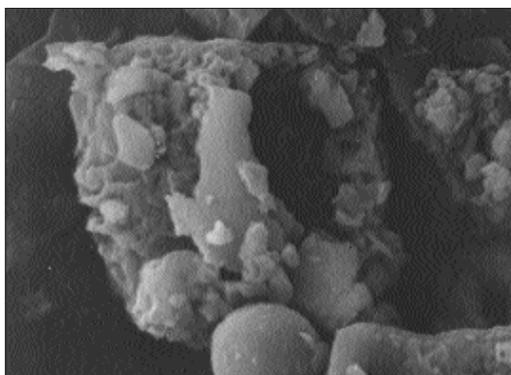
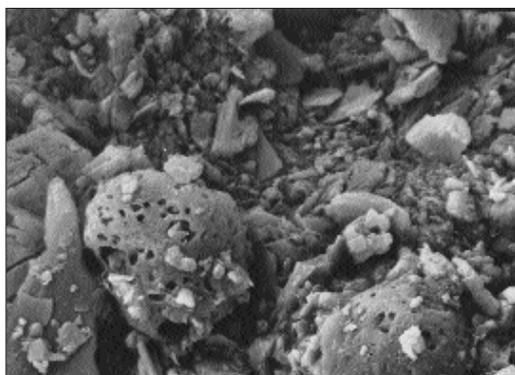
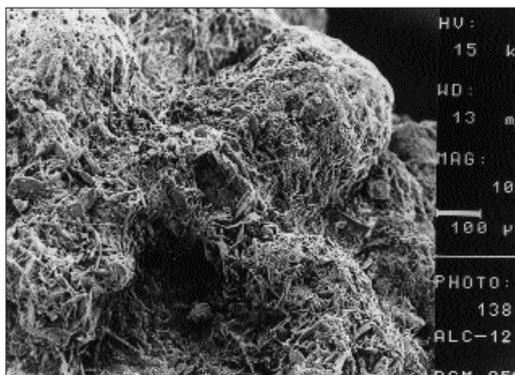


FIGURA 4. Eflorescencias de yeso en La Alhambra.

FIGURA 5. Detalle de la anterior.

FIGURA 6. Partículas de morfología esférica procedentes de la contaminación atmosférica. a) partículas carbonáceas; b) partícula metálica. La barra de escala representa 5 mm.

FIGURA 7. Costra negra en la que se hallaron las partículas de la figura 6. En el centro se observa la cristalización de yeso en forma de "rosa del desierto". La barra de escala representa 5 mm.

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se observa que estas costras están compuestas por cristales de yeso de morfología tabular o lenticular, que suelen crecer de forma perpendicular a la superficie. Además, suelen aparecer en las costras unas partículas de forma más o menos esférica, que tienen su origen en las distintas fuentes de contaminación: calefacción doméstica, motores de automóviles, centrales térmicas, etc. Se cree que estas partículas contaminantes actúan como catalizadores en las reacciones que permiten la transformación del  $\text{SO}_2$  atmosférico en ácido sulfúrico, que ataca las rocas calcáreas (o componentes carbonatados de polvo ambiental) y lleva a la formación de yeso. A la vez, cuanto más desarrollada está una costra, mayor es la retención de humedad y la presencia de catalizadores, con lo que será también mayor la velocidad de formación del yeso y, como consecuencia, mayor la tasa de deterioro. La Microscopía Electrónica de Barrido permite ver el estado de evolución de las costras y el grado de deterioro de la roca infrayacente. Asimismo, permite reconocer el tipo o tipos de partículas contaminantes, lo que en casos favorables puede llevar a la identificación de la fuente de polución que actúa sobre un determinado edificio. Esto permitiría la adopción de medidas de conservación en relación con el entorno. Por ejemplo, si en un determinado edificio histórico la mayor parte de las partículas identificadas proceden de emisiones de vehículos, una posible medida preventiva a tomar sería la limitación del tráfico rodado en las inmediaciones. Si, por el contrario, gran parte de las partículas proceden de la contaminación o la industria, esta medida no tendría gran utilidad.

#### 2. 4. Evaluación de la temperatura de cocción en cerámicas

Los objetos fabricados con arcilla cocida están presentes en todos los asentamientos humanos desde el período Neolítico. El estudio de la cerámica proporciona mucha información desde muy diferentes aspectos. Uno de ellos es conocer el grado de desarrollo de la tecnología cerámica en cada periodo de tiempo. Las tempe-

raturas a las que las cerámicas fueron cocidas con anterioridad a la era industrial (s. XIX) varían entre  $600^\circ\text{C}$  y  $1300^\circ\text{C}$ , dependiendo del tipo de arcilla usada y de los tipos de hornos disponibles. El uso de los materiales cerámicos en procesos metalúrgicos extendió este rango hasta algo más de  $1400^\circ\text{C}$ . La temperatura a la que ha sido sometida una cerámica se puede estimar mediante el estudio de su microestructura o microfábrica en el microscopio electrónico de barrido. Este examen puede suministrar información de cambios en la textura-estructura interna desarrollados durante la cocción y, en particular, sobre la morfología de las partículas y sus bordes de reacción, la distribución de tamaños y forma de los poros, y, sobre todo, la extensión de la vitrificación. La vitrificación es un fenómeno que se produce al someter un material silicatado (pasta cerámica en "crudo") a una alta temperatura (lo que produce la fusión más o menos generalizada de sus componentes) y posteriormente a un rápido enfriamiento (lo que impide la cristalización de la fase "líquida", que solidifica como un vidrio). El grado de vitrificación que se puede observar en cada muestra dependerá de varios factores de los que los más importantes son la temperatura de cocción y la composición de la pasta cerámica (tipo de minerales de la arcilla y presencia de fundentes, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ). En estudios arqueométricos de material cerámico (vasijas o, menos frecuentemente, ladrillos) es importante la determinación de la temperatura de cocción, con el fin de caracterizar la tecnología cerámica de cada taller productor, lo que puede tener implicaciones históricas. La determinación de la temperatura de cocción se deduce de los minerales presentes en la cerámica y complementariamente del aspecto de la muestra que se observa mediante SEM. A grandes rasgos, conforme aumenta la temperatura se hace cada vez menos reconocible la textura de la materia prima y mayor es el desarrollo de la fase vítrea, que se observa mediante SEM como una materia muy homogénea y de superficie suave.

También el grado de vitrificación puede influir en la determinación de la durabilidad del material cerámico utilizado en construcción: ladri-

llos, azulejos, terracota, y otros. A grandes rasgos, se puede decir que un mayor grado de vitrificación implica una mayor durabilidad, a igualdad de otros factores.

2. 5. Estudio de pigmentos y material de soporte en pinturas

La Microscopía Electrónica de Barrido puede utilizarse también en la caracterización y determinación del estado de conservación de pinturas murales o de caballete. Resulta una técnica com-

plementaria de la microscopía óptica, indispensable en el estudio de este tipo de materiales. El problema es que, en general, los pigmentos están tan finamente molidos que resulta difícil su identificación por microscopía óptica. Algo similar puede decirse de los minerales que componen el soporte: su pequeño tamaño de grano los hace difícilmente reconocibles. El SEM-EDX permite realizar un análisis químico de la partícula elegida (de cada uno de los pigmentos, de la capa de preparación o del soporte) lo que permite su identificación mineralógica.

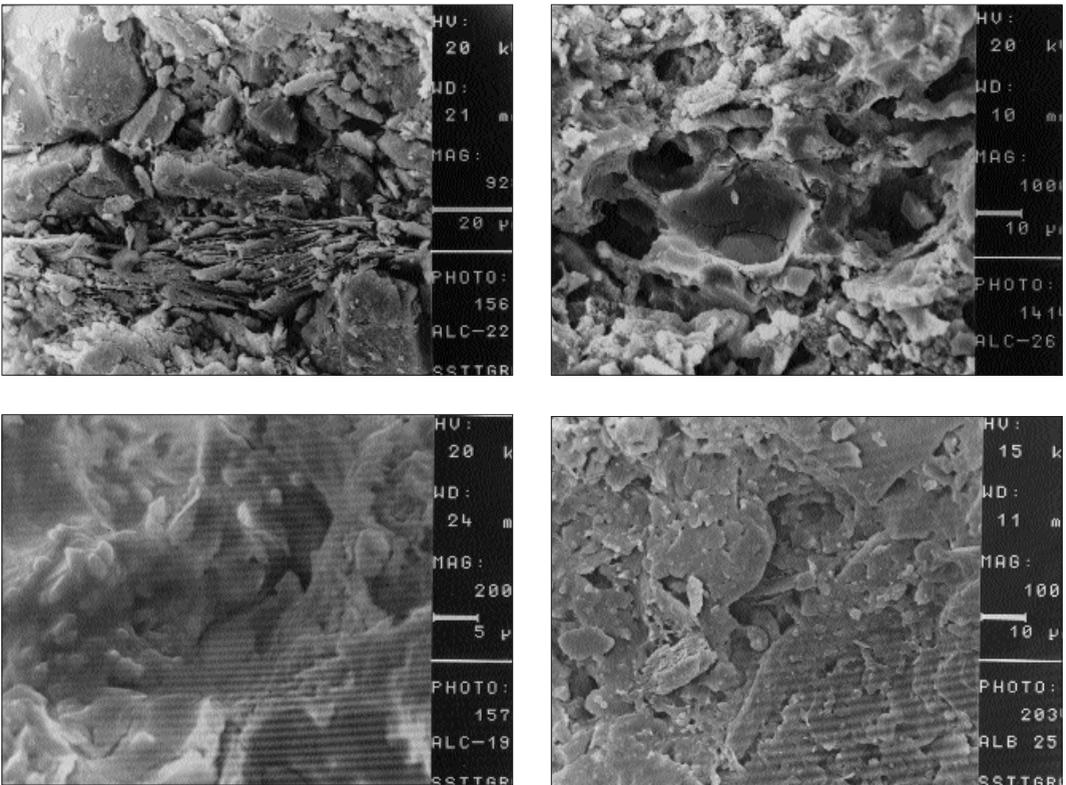


FIGURA 8. Evolución del grado de vitrificación en una pasta cerámica de tipo íltico-calcáreo en función de la temperatura de cocción: a) pasta con una textura muy similar a la de la pasta "en crudo", en la que no hay aún formación de vidrio ( $T^a < 800^{\circ} C$ ), b) inicio de la sinterización, la presencia de vidrio es muy escasa (en torno a  $850^{\circ}C$ ), c) vitrificación extensiva, con estructura "celular" y buen desarrollo de la fase fundida ( $850-1050^{\circ}C$ ) y d) en la que casi toda la pasta es vidrio ( $T^a > 1050^{\circ}$ ).

## BIBLIOGRAFÍA

ABALLE M & LÓPEZ RUÍZ J (1996) Historia y situación actual de la microscopía electrónica de barrido y del microanálisis por rayos X. En: *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, C.S.I.C.- Editorial Rueda, 3-8.

ALESSANDRINI A, BUGINI R, NEGROTTI, R & TONIOLO, L. (1991) Characterization of plasters from the church of San Niccolò de Comelico (Belluno –Northern Italy). *European Journal of Mineralogy*, 3, 619-627.

BARBA C (1996) Componentes básicos del microscopio electrónico de barrido (MEB) y de la sonda electrónica (MSE). En: *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, C.S.I.C.- Editorial Rueda, 11-43.

FREESTONE IC & MIDDLETON AP (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, 51-1, 21-31.

GONZÁLEZ R, GONZÁLEZ-SANTANDER M & MARTÍNEZ CUADRADO G (1999). *La Microscopía Electrónica Española en la Investigación Científica (1949-1999)*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Alcalá. 469 p.

LEWIN S Z & CHAROLA E (1972) Scanning Electron Microscopy in the diagnosis of “diseased” stone. *Scanning Electron Microscopy*, vol I, 695-703.

LÓPEZ RUÍZ J (1996) Análisis cualitativo. En: *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, C.S.I.C.- Editorial Rueda, 283-289.

ORTEGA HUERTAS M & DE LA TORRE LÓPEZ, M J (1996) La microscopía electrónica de barrido. Aplicaciones en el estudio y conservación del Patrimonio Histórico. En: Cuadernos Técnicos, 2. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, 25-33.

SABBIONI C (1992). Characterization of atmospheric particles on monuments by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analyses. *Electron Microscopy*, 2, 773-774.

SEBASTIÁN PARDO E & RODRÍGUEZ NAVARRO C (1996). Contaminación ambiental y degradación del patrimonio arquitectónico. *Ajimez*, 1, 4-12.

TITE MS, MANIATIS Y (1975). Examination of ancient pottery using the scanning electron

microscope. *Nature*, vol. 257, 122-123.

DE LA TORRE LÓPEZ MJ, RODRÍGUEZ GORDILLO J & SEBASTIÁN PARDO E (1992). Mineralogical and chemical characteristics of bricks from some archaeological sites in the Alhambra, Granada (Spain). *Miner. Petrogr. Acta*, XXXV-A, 171-179.

DE LA TORRE LÓPEZ MJ (1995). Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra. Tesis Doctoral. Monográfica de Arte y Arqueología, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada, 213 p.

ZEHNDER K & ARNOLD A (1989) Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth*, 97, 513-521

# Fundamentos y aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

Carlos Rodríguez Navarro  
Departamento de Mineralogía y Petrología  
Universidad de Granada

## INTRODUCCIÓN

En 1938 Von Ardenne construyó un microscopio electrónico al que añadió un sistema que permitía variar periódicamente la dirección de un haz de electrones, por lo que se podía “rastrear” o “barrer” la superficie de una muestra sólida y observar su topografía (Von Ardenne, 1938): surgió así el primer microscopio electrónico de barrido (SEM). Las aplicaciones del mismo tanto en ciencia de materiales como en biología, medicina, física, química y geología han sido incontables. Además, en las últimas décadas, la microscopía electrónica de barrido ha encontrado multitud de usos y aplicaciones en el estudio de materiales ornamentales, tanto orgánicos como inorgánicos (Burnstock & Jones, 2000). De hecho, esta técnica ha sido profusamente utilizada para analizar pigmentos de pinturas (Furlan et al., 1982; Kuhn, 1985), para el estudio de la degradación de mármoles y de diverso tipo de rocas ornamentales (Gauri et al., 1973), para el estudio de las características texturales y sistema poroso de cerámicas, morteros y distinto tipo de piedras de uso en el patrimonio escultórico y arquitectónico (Tite & Maniatis, 1975; Rodríguez-Navarro & Sebastian, 1992; Cazalla et al., 2000; Cultrone et al., 2001), y para el análisis de los procesos de corrosión de metales (Nieuwenhuisen, 1984).

Si se compara con la técnica de microscopía de luz polarizada, el SEM convencional presenta, entre otras, las siguientes ventajas: a) elevada resolución, b) excepcional profundidad de foco y, c) compatibilidad con técnicas de análisis espectrométrico (EDX). Sin embargo, al enfocar

un problema de conservación y dada la naturaleza de los materiales tratados así como las características microambientales en las que la mayoría de los procesos de alteración tienen lugar, en numerosas ocasiones un SEM convencional presenta enormes limitaciones. Entre otras cabría señalar las siguientes: a) el SEM es un instrumento que trabaja con alto vacío, por tanto, las muestras analizadas deben ser estables a muy bajas presiones; esta premisa a priori descarta el análisis de toda clase de muestras húmedas, hidratadas, o que puedan desprender cualquier tipo de gases (Robinson, 1978); b) por otro lado, para obtener imágenes de suficiente calidad, es necesario cubrir (metalizar) la muestra con algún tipo de sustancia conductora (C, Au, etc.), si no, la aparición de cargas en zonas superficiales ocasiona distorsiones en las imágenes obtenidas, impidiendo la correcta observación de la muestra.

Se han desarrollado numerosos métodos para tratar de obviar este tipo de inconvenientes (Danilatos & Robinson, 1979). Así, la criogénesis, o el trabajar con muy baja energía, han permitido disminuir en parte los problemas presentes al estudiar muestras con cierto contenido en agua, o muestras sin metalizar, respectivamente. Sin embargo, los métodos de criogénesis no son eficaces en determinadas ocasiones, y un haz de electrones de muy baja energía disminuye de forma considerable la resolución de este tipo de microscopio y, a su vez, restringe enormemente la capacidad de efectuar análisis mediante EDX.

Con la idea de evitar este tipo de problemas, a finales de los ochenta se efectuaron numerosos

intentos para tratar de conseguir que la presión fuese lo suficientemente elevada, al menos en los alrededores de la superficie de una muestra sensible a condiciones de baja presión, o sin cubrir (como suele ser el caso de numerosas muestras tomadas de materiales ornamentales alterados), como para que ésta pudiese ser observada y analizada sin causarle perturbaciones o destruirla (Baumgarten, 1988). Este tipo de intentos en la mejora de las cualidades y aplicaciones del SEM, sentaron las bases, tanto técnicas como teóricas, de lo que sería la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM).

**MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO AMBIENTAL (ESEM)**

Un ESEM es básicamente un microscopio electrónico de barrido convencional que permite observar muestras sin metalizar a presiones cercanas a la atmosférica. Para obtener imágenes en tales condiciones, el ESEM se aprovecha de tres fenómenos (Doehne, 1995; Meredith et al., 1996): 1) un haz de electrones al atravesar un gas de densidad moderada (típicamente 100-1600 Pa, H<sub>2</sub>O), produce en sus alrededores un gran número de electrones dispersados, mientras que el centro del haz mantiene su diámetro original; 2) cuando se emiten electrones secundarios des-

de la superficie de la muestra sobre la que incide el haz de electrones primario, y éstos viajan a través de este gas, ionizan una fracción de las moléculas del mismo, creando electrones secundarios de “ambiente” e iones positivos. Los iones positivos son atraídos por la superficie de la muestra (cargada negativamente), formando un film conductor sobre la misma y neutralizando la carga superficial. Los electrones secundarios, o “ambientales”, pueden asimismo chocar con otras moléculas de gas, produciendo un efecto de “cascada” y, por tanto, amplían enormemente la señal; 3) los electrones secundarios “originales” y los “ambientales”, son detectados por un disco de metal situado sobre la muestra (Environmental Secondary Detector o ESD) y cargado positivamente. El “ruido” creado por los electrones retrodispersados puede ser detectado por separado y electrónicamente ser sustraído para mejorar la relación señal/ruido de fondo. La señal, una vez procesada, produce la imagen de la topografía de la muestra observada. La Figura 1 muestra esquemáticamente el proceso antes descrito.

Un sistema de vacío diferencial mantiene la columna del ESEM (donde se genera el haz de electrones) a una presión de 10<sup>-5</sup> Pa, mientras que la cámara donde se sitúa la muestra presenta una presión de 100-2000 Pa. Así, las muestras

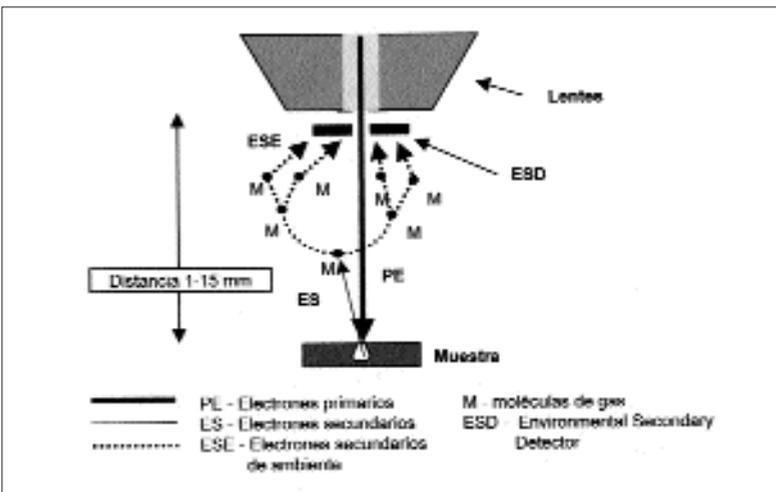


Figura 1. Esquema del funcionamiento de un detector de electrones secundarios de ambiente (ESD).

Tabla I. Condiciones de trabajo y características - Comparación entre el SEM y el ESEM (tomado de Doehne &amp; Stulik, 1990)

CONDICIONES DE TRABAJO	SEM CONVENCIONAL	ESEM
Tipo de Imágenes	Electrones secundarios (ET) Electrones retrodispersados	Electrones secundarios (ESD) Electrones retrodispersados
Distancia de trabajo	6 - 40 mm	6 - 15 mm (resolución limitada por la dispersión del haz de electrones en el gas)
Voltaje de aceleración	1 - 30 KeV (normalmente 20 KeV)	1 - 30 KeV (normalmente 20 KeV)
Condiciones de Vacío	$10^{-5}$ a $10^{-3}$ Pa Alto vacío	$10^{-4}$ Pa a 0.9 kPa Normalmente 10 - 250 Pa. La presión atmosférica es de 100 Pa. El gas utilizado en la cámara para producir las imágenes suele ser vapor de agua, pero también puede utilizarse aire, helio, oxígeno y nitrógeno.
Magnificación	10 a 100.000 veces	70 a 100.000 veces
Resolución	1.8 a 6.0 nm (normalmente 4.5 nm)	5 a 7 nm
Requerimientos de la muestra	Compatible con alto vacío Sólo muestras secas y conductoras (metalizadas)	Cualquier tipo de muestras (incluido líquidos, sólidos, polvo, fases hidratadas, muestras orgánicas, etc.). Además, se pueden efectuar reacciones dinámicas con las muestras, por lo que es posible examinar las nuevas fases presentes.
Tiempo para cambiar de muestra	3 a 5 minutos	30 a 60 segundos
Coste aproximado	150.000-350.000 Euros*	250.000 – 600.000 Euros*

\* Dependiendo de la resolución y configuración (los mas caros son los de emisión de campo)

en un ESEM pueden ser observadas sin cubrir, con valores de energía del haz de electrones muy elevados ( $> 15$  KeV) y, por tanto, en su estado natural, sin producir la mas leve perturbación en la superficie de muestras hidratadas, orgánicas, o con elevada humedad, permitiendo al mismo tiempo efectuar todo tipo de análisis con EDX.

Por otro lado, dadas las características de diseño de este tipo de microscopios electrónicos, la cámara en la que se sitúan las muestras ofrece las posibilidades de un laboratorio (cámara climática) de pequeñas dimensiones (20x20x30 cm aprox.) en el que es posible controlar diversas variables medioambientales: presión, temperatura y tipo de gas que se introduce en la cámara. Todo ello permite realizar experimentos *in situ*, y en tiempo real, observando la muestra a una elevada magnificación mientras se enfría, calienta, se provoca condensación del vapor de agua utilizado como gas en la cámara portamuestras, o se le administra cualquier tipo de fluido (mediante inyección, directamente sobre la muestra o en la cámara) (Rao et al., 1996; Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999a).

Si se compara el ESEM con un microscopio electrónico de barrido convencional, presentando todas las ventajas ya señaladas, sin embargo muestra ciertas desventajas, siendo una de las más llamativas su elevado coste y complejo mantenimiento. La Tabla I compara de forma esquemática las características de ambas técnicas de microscopía, mientras que la Figura 2 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido ambiental, indicando las diferentes presiones (o grados de vacío) alcanzadas en cada una de las partes del mismo, así como la situación de las muestras.

Dadas las características técnicas, así como los fundamentos teóricos de esta técnica, es posible concluir señalando que el ESEM ha permitido abrir nuevos campos de investigación en el área de la conservación de materiales ornamentales. Como ya se ha indicado, esto se debe a que permite analizar muestras en un ambiente y con unas condiciones similares a las que éstas presentaban en un edificio, un cuadro, un

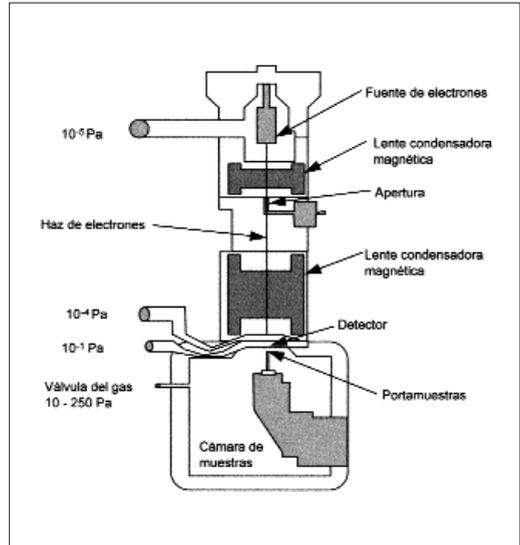


Figura 2. Microscopio electrónico de barrido ambiental (tomado de Doehne & Stulik, 1990).

tejido, etc. Además, al no ser necesaria una labor previa de preparación, dichas muestras no se ven en absoluto modificadas al ser observadas en el microscopio. Esto ocasiona que los “artefactos” o errores debidos a la preparación y/o manipulación de las mismas, sean reducidos a un mínimo.

Así, un científico dedicado al estudio de materiales ornamentales, puede analizar con el ESEM procesos dinámicos a gran magnificación; procesos tales como fenómenos de corrosión, ciclos de humedad-sequedad, acción de solventes, problemas de succión y penetración capilar, cristalización de sales, ciclos de fusión y solidificación, secado de capas pictóricas, ciclos de hielo-deshielo, formación y propagación de fracturas, cambios en polímeros (consolidantes y/o hidrofugantes) debidos a su envejecimiento, ataque en atmósferas contaminadas ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.), ciclos térmicos, etc. (para una exhaustiva revisión bibliográfica del tema ver Danilatos, 1993). Como se puede apreciar, las posibilidades de esta técnica son bastante amplias y, si se considera el actual desarrollo de distinto tipo de accesorios para el ESEM, en un futuro inmediato será posible efectuar experimentos en los que en tiempo real y mediante el uso de técnicas de análisis de imágenes, sus actuales prestaciones se verán enormemente incrementadas (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999a).

Otra de las posibilidades del ESEM es la de efectuar análisis químicos mediante EDX. Este tipo de técnica, similar a la usada en el SEM convencional, permite combinar todas las posibilidades de un microscopio de barrido con las de una microsonda electrónica, con la ventaja de que los análisis se pueden efectuar en muestras sin metalizar (Bower et al., 1994).

#### APLICACIONES DEL ESEM EN CONSERVACIÓN DE MATERIALES ORNAMENTALES

Siendo múltiples las aplicaciones del ESEM, no es fácil sin embargo encontrar gran número de ejemplos de su uso para el estudio de materiales ornamentales ya que esta técnica es relativamente nueva (los primeros aparatos comercia-

les aparecieron al final de la década de los 80). Pocos laboratorios en el mundo dedicados a la conservación disponen de ella, pero, de hecho, existen distintos estudios que permiten apreciar sus posibilidades. Seguidamente se expondrán algunos ejemplos de los usos del ESEM en el campo de la conservación.

##### a) Estudio de los procesos de cristalización de sales en medios porosos:

Uno de los problemas mas graves que aquejan al patrimonio arquitectónico y escultórico se debe a la precipitación y crecimiento de sales solubles en el seno de materiales pétreos porosos (tanto naturales: piedra, como artificiales: ladrillo, mortero, adobe, etc) (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999b; Rodríguez-Navarro et al, 2000a).

Al ser muchas de estas sales compuestos con diferente estado de hidratación, su estudio mediante SEM se ha visto enormemente dificultado. Sin embargo, estas mismas fases pueden ser observadas mediante ESEM sin modificar su estado de hidratación, su morfología y/o su hábito. Ello permite que el análisis de los daños y procesos de alteración que ocasionan al cristalizar sea correctamente realizado. Pero, además, esta técnica permite simular y observar en tiempo real cómo se produce la alteración física creada por un determinado tipo de sal al cristalizar, o al hidratarse, o bien establecer las modificaciones tanto texturales como morfológicas de una sal al disolverse y recrystalizar.

Mediante registro digital del proceso de cristalización e hidratación del  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Doehne (1994) pudo observar por primera vez, in situ y a gran magnificación, como era en realidad el mecanismo de acción de una sal, sentando las bases para su futuro tratamiento. Por otro lado, el uso combinado del ESEM y de técnicas de adquisición y procesamiento de imágenes a gran escala (registro en vídeo) ha permitido conocer cómo ocurren los daños generados por una sal al cristalizar en un medio poroso de forma precisa y en tiempo real, tal y como se muestra en las Figuras 3 y 4 (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999a). Fruto de este trabajo, y utili-

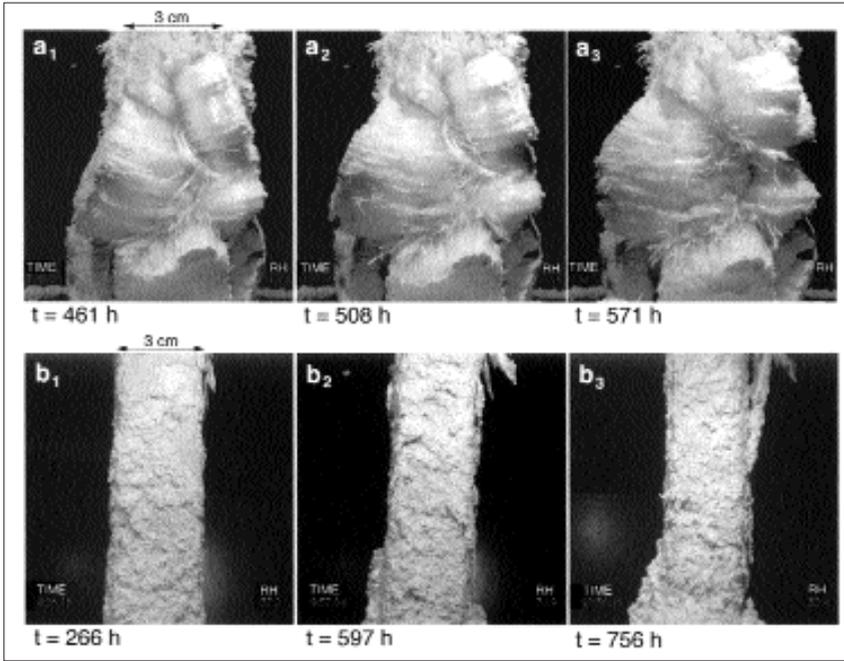


Figura 3. Proceso de cristalización de mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) por succión capilar en un soporte pétreo (caliza oolítica, Bath Stone, Inglaterra), donde se producen cuantiosos daños debido a las presiones generadas por el proceso de cristalización. Las fotos fueron tomadas a distintos intervalos de tiempo para poder observar de forma dinámica como es la progresión del crecimiento de las sales y los daños generados en el caso de un ambiente húmedo (serie a1-a3) y un ambiente seco (serie b1-b3). Tomado de Rodríguez-Navarro & Doehne (1999a)

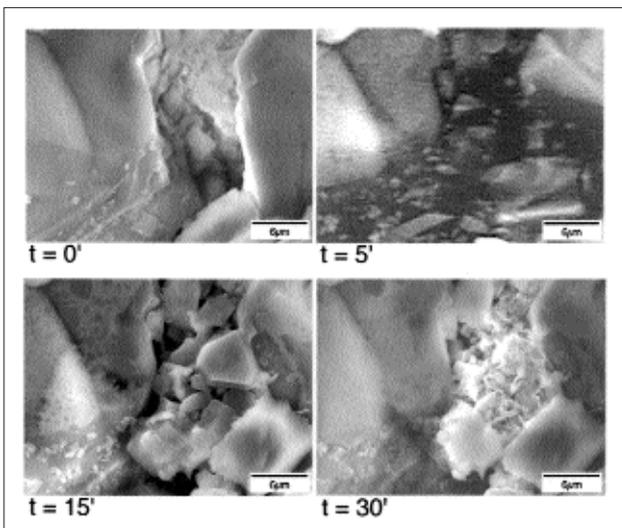


Figura 4. Crecimiento del mismo tipo de sal, en el mismo soporte pétreo, pero observado al ESEM. Puede apreciarse cómo se desarrolla todo un ciclo de disolución/precipitación de sulfato sódico en un mismo poro (desde el instante de tiempo 0 minutos, hasta 30 minutos). A los 5' se aprecia la presencia de agua, y a los 30' los daños causados por la sal. Tomado de Rodríguez-Navarro & Doehne (1999a)

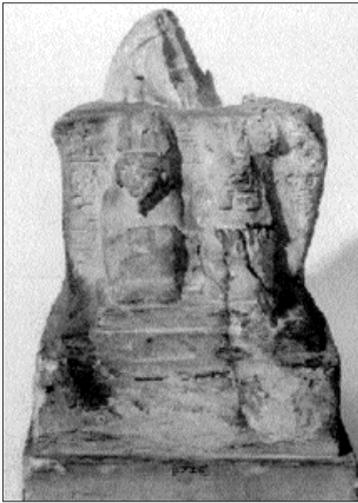


Figura 5. Aspecto que presentaba una figura de Anuris en piedra caliza de Abydos (Egipto) fotografiada en 1920 y en 1983. Los daños se produjeron en tan corto espacio de tiempo debido a los cambios de humedad en el Museo Británico (Londres), donde se encuentra desde principios del siglo XX. Dicha estatua permaneció sin prácticamente alterarse durante más de 3000 años, en el clima seco de Egipto. Fotos tomadas de Brearley & Middleton (1988)

zando el ESEM, Rodríguez-Navarro et al. (2000b) pudieron observar que con determinado tipo de compuestos (tensoactivos) era posible modificar de forma dinámica el proceso de nucleación y crecimiento de distinto tipo de sales, transformándolo de destructivo en inocuo, lo que ha abierto todo un nuevo campo de posibilidades de tratamiento de materiales ornamentales afectados por procesos de cristalización de sales.

#### b) Hidratación y secado de rocas arcillosas:

Los materiales ricos en minerales de la arcilla como las calizas margosas, algunas areniscas, o el adobe, son extraordinariamente sensibles a los procesos de alteración por cambios de humedad. Ello se debe a que las arcillas pueden aumentar considerablemente de volumen al entrar en contacto con el agua, y sufrir una acusada contracción al secarse, provocando la aparición de grietas y fisuras que, como en el caso de la escultura Egipcia de la II dinastía mostrada en la Fig. 5, ocasionan daños irreversibles. El estudio del proceso de alteración que sufren dichos materiales debido a la presencia de humedad, se presenta como la clave para tratar de aportar soluciones que ayuden a su conservación.

Mediante el uso del ESEM ha sido posible obtener información muy valiosa sobre cómo es en realidad el proceso de alteración de un material tan poco durable como el adobe o las calizas margosas utilizadas en el antiguo Egipto. Así, al someter muestras de adobe a ciclos de humedad-sequedad en la cámara de un ESEM, Stulik & Doehne (1991) pudieron comprobar cómo el mecanismo básico de alteración de este material se debía a la hidratación y expansión de los minerales de la arcilla que lo componen de forma mayoritaria. Este trabajo sentó las bases para la aplicación de tratamientos de conservación que, por un lado redujesen la capacidad de hinchamiento de las arcillas (cambio del catión de la intercapa por uno menos hidratable), y que permitiesen consolidar la estructura arcillosa (polímeros orgánicos). Rodríguez-Navarro et al. (1998) pudieron demostrar usando un ESEM que la alteración de las esculturas

Egipcias de las colecciones del Museo Británico de Londres, Museo Metropolitano de Nueva York, y del Museo Phoebe Hearst de Berkeley, se debía básicamente a fenómenos de expansión y contracción de las arcillas sometidas a un ambiente con variaciones cíclicas de humedad relativa (HR), lo que ocurría diariamente en tales museos. La Figura 6 muestra una secuencia del proceso de hinchamiento y contracción de una estela Egipcia sometida a variaciones de HR y vista al ESEM. La Figura 7 muestra el ciclo de variación de la HR experimentado en los alrededores de la muestra a T constante, provocado por cambios de la presión en el interior de la cámara del ESEM, hasta provocar condensación del vapor de agua. A la inversa, reduciendo la presión de la cámara (con una bomba de vacío) se puede reducir la HR y evaporar la humedad de la muestra.

#### c) Alteración de materiales orgánicos (tejidos, papel, madera. etc.)

Existe un amplísimo número de obras de arte sometidas a procesos de alteración en que las variaciones del ambiente en que éstas se encuentran, se ven directamente reflejadas en su deterioro o conservación. Así por ejemplo, uno de los principales problemas a los que se enfrenta un conservador en un museo, es al de tratar de evaluar como inciden en una determinada obra de arte las variaciones tanto térmicas, como higrométricas, a las que ésta se ve sometida. Este tipo de problemas es extremo si el material es orgánico.

El ESEM ofrece una respuesta clara y rápida a este problema. Sometiendo una muestra orgánica a un determinado ambiente, es posible determinar para qué valores de temperatura y

humedad relativa, los daños a escala microscópica comienzan a ser apreciables. De este modo, en un futuro se podrán establecer límites de seguridad de variables como la T y HR, para la correcta conservación de un material ornamental. Límites que no serán establecidos arbitrariamente, tal y como ha ocurrido en numerosas ocasiones.

Ejemplos de este tipo de análisis se han llevado a cabo en materiales tan diversos como los Manuscritos del Mar Muerto, o los frescos de la Capilla Sixtina (Stulik & Doehne, 1991).

#### d) Micoanálisis EDX

El ESEM permite efectuar el análisis químico cuantitativo de muestras sin metalizar (Doehne, 1997). Las características únicas de este microscopio electrónico facilitan que se realice el análisis de muestras completas de forma no destructiva. Así, se han efectuado análisis de joyas, restos arqueológicos y piezas de museo de forma rápida, precisa y sin causar el más mínimo daño al objeto analizado (Stulik & Doehne, 1991; Derrick et al., 1994).

En conclusión, la aparición del microscopio electrónico de barrido ambiental, representa un enorme paso adelante en la tecnología del SEM. Gracias al ESEM, muchas áreas de investigación y experimentos que eran impensables hace unos pocos años, son ahora posibles de abordar. Además, el campo de la conservación de materiales ornamentales se está viendo (y se verá en un futuro) extraordinariamente enriquecido gracias a la aplicación del ESEM en el estudio de los mecanismos de alteración, los procesos de consolidación, y el análisis de materiales y tecnologías de la antigüedad.

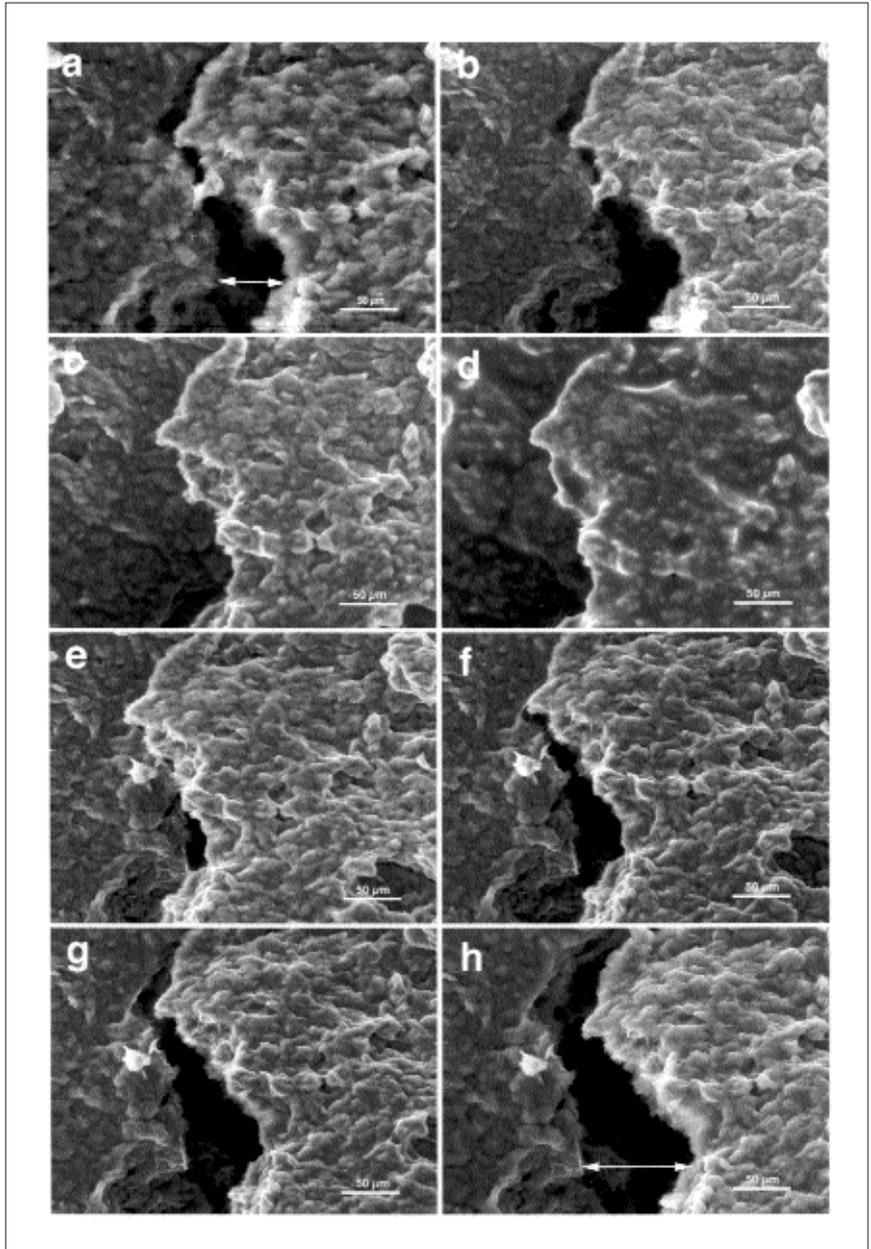


Figura 6. Microfotografías obtenidas mediante ESEM del proceso de hidratación (a-d) y secado (e-f) de los minerales de la arcilla que componen la piedra caliza de una Estela Egipcia de Naga-el-Deir (Phoebe Hearst Museum, Berkeley). El material pétreo es similar al de la escultura de la Fig. 5. Un solo ciclo de humedad/sequedad genera un ensanchamiento irreversible de la grieta central. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

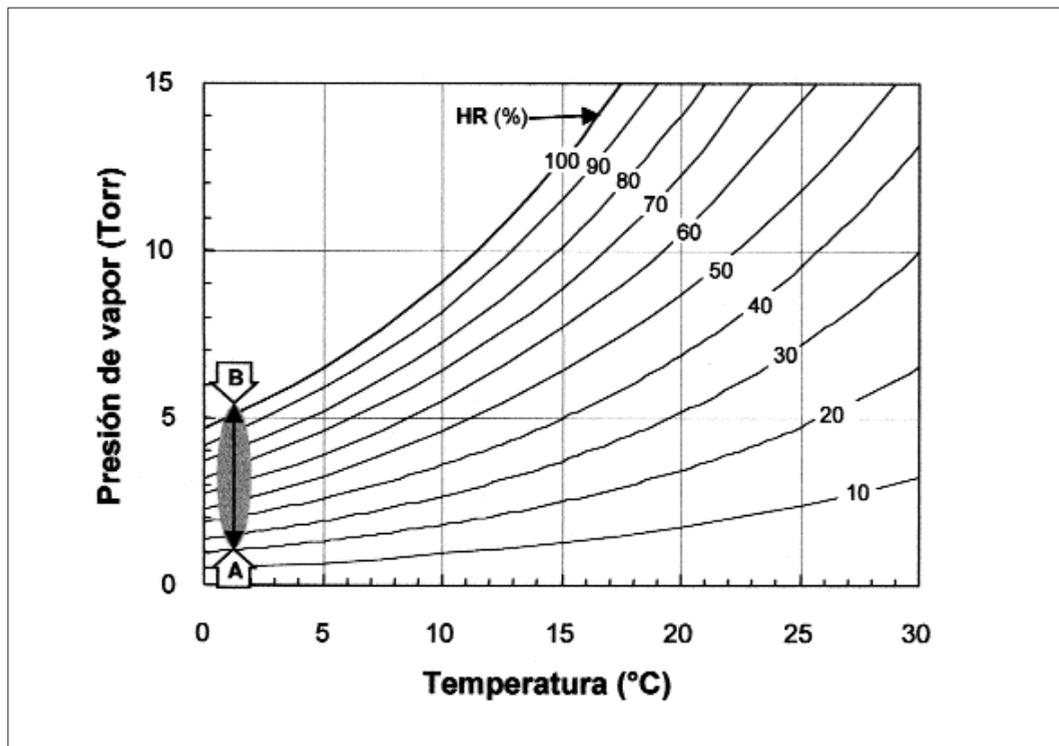


Figura 7. Tabla psicrométrica en la que se representan los valores de humedad relativa experimentados en la cámara del ESEM durante un ciclo de humedad/sequedad. A T constante (2 a 4 °C) es posible condensar vapor de agua en la superficie de una muestra variando la presión (P). Al aumentar P desde A a B se produce condensación (100% RH) y al bajarla (de B a A) se produce el secado.

## BIBLIOGRAFÍA

- BAUMGARTEN, N. (1988) Environmental SEM premieres. *Nature*, 341, 81-82.
- BOWER, N.W., STULIK, D.C. & DEHNE, E. (1994) A critical evaluation of the environmental electron microscope for the analysis of paint fragments in art conservation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348, 402-410.
- BURNSTOCK, A. & JONES, C. (2000) Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings. In: *Radiation in Art and Archeometry*, Creagh, D.C. and Bradley, D.A. eds. Elsevier, Amsterdam, pp. 202-231.
- CAZALLA, O., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SEBASTIAN, E., CULTRONE, G., AND DE LA TORRE, M.J. (2000) Aging of lime putty: effects on traditional lime mortars carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1070-1076.
- CULTRONE, G., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SEBASTIAN, E., CAZALLA, O. AND DE LA TORRE, M. J. (2001) Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13, 621-634.
- DANILATOS, G.D. & ROBINSON, V.N.E. (1979) Principles of scanning electron microscopy at high specimen chamber pressures. *Scanning*, 2, 72-82.
- DANILATOS, G.D. (1993) Bibliography of environmental scanning electron microscopy. *Microscopy Research and Technique*, 25, 529-534.
- DERRICK, M.R., DOEHNE, E., PARKER, A.E. & STULIK, D.C. (1994) Some new analytical techniques for use in conservation. *JAIC*, 33, 171-184.
- DOEHNE, E. & STULIK, D.C. (1990) Application of the environmental scanning electron microscope to conservation science. *Scanning Microscopy*, 4, 275-286.
- DOEHNE, E. & STULIK, D.C. (1991) Dynamic studies of materials using the environmental scanning microscope. *Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings*, 185, 31-37.
- DOEHNE, E. (1994) In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope. *Proc. III Int. Symp. Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (Venice)*, 143-150.
- DOEHNE, E. (1995) Environmental scanning microscopy. *Proc. XVII Reunion Anual Sociedad Española de Microscopía Electrónica (Oviedo)*, 314-315.
- DOEHNE, E. (1997) A new correction method for high-resolution energy-dispersive X-ray analyses in the environmental scanning electron microscope. *Scanning*, 19, 75-78.
- FURLAN, V., PANCELLA, R., HERMANES, T.A. (1982) Chateau de Chillon: Camera Domini, étude des peintures murales du quatorzième siècle. *Studies in Conservation*, 27, 25-30.

- GAURI, K.L., DODERER, G.C., Lipscomb, N.T. & Sarma, A.C. (1973) Reactivity of treated and untreated marble specimens in an SO<sub>2</sub> atmosphere. *Studies in Conservation*, 18, 25-35.
- KÜHN, H. (1985) Naturwissenschaftliche Untersuchung von Leonardos "Abendmahl" in Santa Maria della Grazie in Mailand. *Maltechnik-Restaur*, 91, 24-51.
- MEREDITH, P., DONALD, A.M. & THIEL, B. (1996) Electron-gas interactions in the environmental scanning electron microscope gaseous detector. *Scanning*, 18, 467-473.
- NIEUWENHUYSEN, P., & ADAMS, F. (1984) Elemental analysis of Himalayan metal statues. *Historical Metallurgy*, 1, 105-108.
- RAO, S.M., BRINKER, C.J. & ROSS, T.J. (1996) Environmental microscopy in stone conservation. *Scanning*, 18, 508-514.
- ROBINSON, V.N.E. (1978) The SEM examination of wet specimens. *Scanning*, 1, 149-156.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & SEBASTIAN, E. (1992) Application of SEM in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92*, 2, 799-800.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SEBASTIAN, E., DOEHNE, E., & GINELL, W.S. (1998) The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and Clay Minerals*, 46, 414-422.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & DOEHNE, E. (1999a) Time-lapse video and ESEM microscopy: Integrated tools for understanding processes in-situ. *American Laboratory*, 31, 28-35.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & DOEHNE, E. (1999b) Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 191-209.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., DOEHNE, E. & SEBASTIAN, E. (2000a) How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building stones. *Cement and Concrete Research*, 30, 1525-1534.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., DOEHNE, E. & SEBASTIAN, E. (2000b) Influencing crystallization damage in porous materials through the use of surfactants: experimental results using SDS and CDMAC. *Langmuir*, 16, 947-954.
- STULIK, D.C. & DOEHNE, E. (1991) Applications of environmental scanning electron microscopy in art conservation and archeology. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 185, 23- 29.
- TITE, M.S. & MANIATIS, Y. (1975) Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope. *Nature*, 257, 123-123.
- VON ARDENNE, M. (1938) *Z. Phys.* 109, 553.

# Análisis porosimétrico de rocas ornamentales

Carlos Rodríguez Navarro

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada

## 1. INTRODUCCIÓN

Un material pétreo ornamental tanto natural (roca) como artificial (mortero, hormigón o ladrillo), se compone de un agregado mono o poliminerálico en el que normalmente existen una serie de espacios vacíos. Tales espacios - poros y fisuras - son un componente petrográfico esencial de una roca, ya que en gran medida su volumen y distribución condicionan las características tanto de uso (industrial), como de alterabilidad y/o durabilidad (Montoto, 1983; Alonso, 1986), en el caso de ser utilizada con fines ornamentales.

Los poros o espacios vacíos de una roca se caracterizan por una serie de propiedades o parámetros que es posible cuantificar: presentan una cierta geometría (poros esféricos, cilíndricos y planares), unas dimensiones características (macroporos, mesoporos o microporos), una cierta continuidad o grado de conexión entre ellos (porosidad interclástica, porosidad eficaz o intercomunicada), comunicación que puede realizarse por medio de poros de distinto tamaño y/o morfología (fisuras, conductos, capilares). Todo ello contribuye a determinar la morfología y características espaciales del entramado poroso de un material pétreo.

Además, cada roca presenta un volumen de poros que es posible cuantificar. Así, se define la porosidad de un material como el porcentaje en volumen de espacios vacíos respecto al volumen total del mismo. El valor absoluto de porosidad permite clasificar una roca en diversas categorías para su uso industrial u ornamental. Se denominan rocas muy poco porosas o de baja porosidad

aquéllas que, como el mármol o el granito, rara vez superan el 5 % de volumen de poros; de porosidad intermedia, aquéllas con valores de porosidad comprendidos entre el 5 y el 20 % (la mayoría de las calizas y dolomías). Por último, aquéllas con porosidad mayor del 20 %, son consideradas como muy porosas (calcareniticas, travertinos, pumitas).

El valor absoluto de porosidad de una roca es un dato de cierta relevancia, pero que adolece de grandes limitaciones si se pretende a partir de él establecer el comportamiento de la misma frente a fenómenos de alteración. Se hace necesario, por tanto, realizar una serie de puntualizaciones.

La porosidad en rocas carbonatadas (las más abundantes en nuestro patrimonio arquitectónico), y en general en todas las rocas sedimentarias, se distribuye como un entramado interconectado tridimensionalmente. Los poros pueden ser considerados como nudos en los que confluyen diferentes conductos (Scheidegger, 1974; Dullien, 1979), reflejando de forma inmediata la capacidad de retener o almacenar un fluido (líquido o gas) en una roca. Por el contrario, los conductos controlan la dinámica del transporte de éstos. En el caso de que existan poros, pero no haya conductos que los comuniquen entre sí y a su vez con el exterior, este volumen poroso no tendrá ninguna incidencia ante fenómenos de alteración química, pudiendo afectar únicamente al comportamiento elástico y mecánico de la roca.

Así, se define la porosidad eficaz o comunicada de una roca, como el volumen de poros que presentan un cierto grado de conexión, de forma que un fluido (líquido o gas), puede ser

transportado a través de ellos por todo el volumen de ésta. Por contra, la porosidad cerrada o no comunicada, como su nombre indica, es aquel volumen de poros que no presentan ningún tipo de comunicación con los poros de su alrededor. Este último tipo de poros no contribuye a la permeabilidad o al transporte de un fluido en el seno poroso de un material pétreo.

El espacio poroso de una roca ornamental (sobre todo el intercomunicado), considerado desde el punto de vista de su futura durabilidad, o alterabilidad al ser emplazado en un edificio, juega un papel fundamental dado que:

- Pone en contacto el interior de la misma (cada componente mineralógico y textural) con el exterior.
- Es el medio de transporte de todo tipo de fluidos que pueden actuar directamente en su degradación tanto física como química.
- En gran medida condiciona otra serie de características petrofísicas de una roca, como por ejemplo: dureza, resistencia mecánica, permeabilidad y conductibilidad.

Otra de las características fundamentales del espacio poroso, además de su porosidad total y eficaz, es el llamado "espectro de porosidad" (Prevosteau et al., 1970), esto es, la distribución del tamaño de poro. Tan importante o más que la porosidad de una roca, es determinar qué tipo de poros son los más abundantes y cómo es la distribución de sus tamaños (en volumen y en %). La cuantificación de este último parámetro es casi más importante que el conocimiento de la porosidad total para la correcta evaluación de la durabilidad de un material poroso frente a procesos tales como hielo/deshielo (Everett, 1958; Litvan, 1981) y cristalización de sales (Fitzner & Sneath, 1982); en la evaluación de su comportamiento frente al agua (Vos, 1978); o para cuantificar su reactividad química-área superficial (Boucher, 1976) y propiedades estructurales (Everett, 1958).

Los materiales ornamentales más comunes en nuestro patrimonio arquitectónico son, calizas, mármoles, areniscas, dolomías y calca-

renitas. Tales tipos de rocas, debido a su complejo origen e historia evolutiva, en la que suelen ocurrir diferentes procesos de depósito, compactación, diagénesis, alteración supergénica, tectonización, etc. (Tucker & Wright, 1990), presentan un sistema poroso bastante complejo. Su distribución espacial, dimensiones y volumen hacen necesaria una caracterización muy detallada del mismo para poder evaluar el comportamiento de dichos materiales frente a diversos fenómenos de alteración y así poder predecir su durabilidad. Por tanto, es necesario parametrizar el volumen poroso para determinar factores de estructura que permitan reflejar la forma, dimensiones y distribución en que la porosidad se organiza (Etris et al., 1978).

Para el estudio de las características del sistema poroso de una roca ornamental se determinarán, de todos los parámetros previamente enunciados, los siguientes:

#### a) Tamaño:

Nunca se podrán dar datos absolutos, ya que dada la heterogeneidad de una roca, y de su espacio poroso, tan sólo es posible determinar valores promedio.

Diversos autores han realizado clasificaciones tratando de agrupar distintos tipos de poro según su tamaño; generalmente los límites entre cada grupo, aunque puedan parecer arbitrarios, suelen deberse a los límites específicos de una técnica de estudio o a propiedades físico-químicas.

Así, Choquette & Pray (1970), en estudios de petrología sedimentaria, distinguen entre:

- \* megaporos (radio > 4 mm)
- \* mesoporos (4mm > radio > 60 µm)
- \* microporos (radio < 60 µm)

Otros autores, evidentemente con una visión diferente de la de un petrólogo, establecen la división entre macro, micro y mesoporos, en valores diferentes:

La clasificación de la IUPAC, utilizada en estudios de quimiadsorción y catálisis (Boucher, 1976) establece los siguientes límites:

- \* Megaporos o macroporos (radio > 50 nm)
- \* Mesoporos (2nm < radio < 50 nm)
- \* Microporos (radio < 2nm)

En estudios de alteración de materiales pétreos ornamentales y en geología del petróleo, los límites suelen establecerse en base a las limitaciones instrumentales de las técnicas de medida de la distribución del tamaño de poro.

Así, Russell (1927), uno de los pioneros en este campo de investigación, estudiando el sistema poroso de materiales pétreos ornamentales con técnicas de microscopía de luz polarizada tanto transmitida como en secciones pulidas con luz reflejada, estimó que en materiales de gran durabilidad existía una gran proporción de poros de tamaños (diámetros) mayores de 5 µm. Por el contrario, en materiales de baja durabilidad, con coeficientes de saturación muy elevados, predominaban los poros mas finos, de tamaños generalmente menores de 5 µm. A los primeros, de mayor tamaño los denominó macroporos y a los más pequeños microporos. En un intento de evaluar numéricamente la extensión espacial de cada tipo de poro, definió la macroporosidad, como el volumen de poros mayores de 5µm, siendo el volumen de poros menores de este tamaño, la microporosidad. La macroporosidad la estimo mediante análisis por "contaje

de puntos" (point counter). La microporosidad la estimo como la diferencia entre la porosidad total de la roca establecida por pesada hidrostática (sometida a saturación en vacío), y la macroporosidad.

Ashurst & Dimes (1977), Zehnder (1982) y Veniale & Zezza (1987), basándose en los límites establecidos por la observación del sistema poroso por microscopía óptica, establecieron la siguiente clasificación, que es coincidente con la anteriormente expuesta:

- \* Macroporos (radio > 2.5 µm)
- \* Microporos (radio < 2.5 µm)

Otros (Goni et al., 1968; Riganti et al, 1981; Pellerin, 1980; Ordaz y Esbert, 1985), basándose en datos obtenidos por la técnica de porosimetría de inyección de Hg, establecen el limite entre macroporos y microporos en 7.5 µm de radio de acceso de poro.

b) Geometría:

Como ya se ha señalado, la geometría y tipo de poros en rocas ornamentales y especialmente en las rocas calcáreas, es muy compleja. En su mayoría, la porosidad de estas rocas es de tipo diagenético en origen (Moore, 1979; Longman,

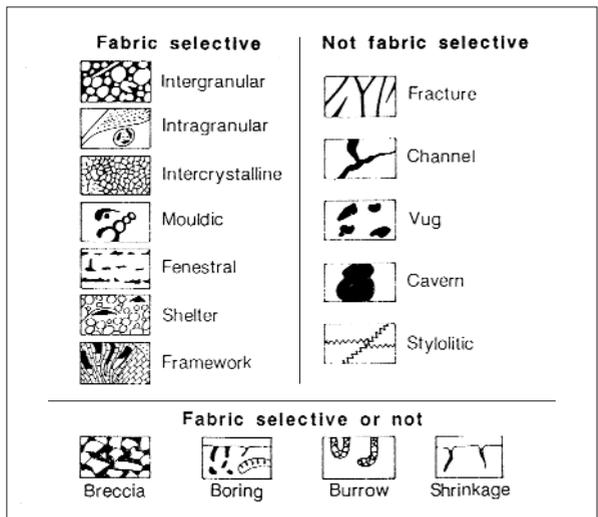


Fig. 1. Tipos de porosidad. Tomado de Choquette & Pray (1970)

1981), por ello los diferentes intentos de clasificación, suelen ser bastante complejos (Flügel, 1982).

Existe una clasificación que diferencia cada tipo de poro basándose en su forma geométrica y estableciendo una relación directa entre ésta y su génesis. La clasificación de este tipo más simple, extendida y utilizada, es la propuesta por Choquette & Pray (1970), resumida en la Fig. 1.

Tras esta introducción al estudio de las características del sistema poroso de una roca en general, y en particular de aquéllas de composición carbonatada, a continuación se expondrán las técnicas de análisis del sistema poroso más comunes, describiendo de forma pormenorizada las más empleadas en el análisis de rocas ornamentales.

## 2. TÉCNICAS DE ESTUDIO DEL SISTEMA POROSO DE UN MATERIAL PÉTREO

### 2.1. Directas

Son aquéllas que permiten observar el espacio vacío. Fundamentalmente son técnicas de microscopía, entre las que destacan tanto por su facilidad de uso como por los óptimos resultados ofrecidos, las siguientes:

- A) Microscopía óptica (OM) de luz polarizada (con o sin análisis digital de imágenes)
- B) Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- C) Microscopía láser confocal (LSCM)

A) La primera de ellas, la microscopía óptica, permite caracterizar y cuantificar en una sección bidimensional el sistema poroso de una roca (Russell, 1927). El uso de técnicas de impregnación con resinas coloreadas (Waldo & Yuster, 1937) o más específicamente fluorescentes (Caye et al., 1970) permitió una mejor observación de los espacios vacíos. El origen de la técnica de impregnación para resaltar la geometría de un medio poroso, se debe a distintos estudios de petrología sedimentaria. En ellos se trató de realizar réplicas en tres dimensiones del espacio

poroso, rellenándolo con una resina, y disolviendo el resto de la roca (con HCl en el caso de rocas carbonatadas). Así se pudo observar al microscopio esta réplica, una vez realizada una lámina delgada (Pitman & Duschatko, 1970).

Actualmente es bastante común el uso de métodos de impregnación con fluoresteina, y observación en microscopio de luz ultravioleta tanto en condiciones de luz transmitida como reflejada (Wardlaw et al., 1988). También se usan distintos tipos de resinas coloreadas que pueden presentar o no fluorescencia (Rużyła & Jezek, 1987).

La cuantificación del medio poroso inicialmente se llevaba a cabo por métodos de "Point Counting", los cuales presentaban errores muy acusados (Dullien & Batua, 1970). Sin embargo, en la actualidad, el uso de la técnica de Análisis Digital de Imágenes, ha obviado este tipo de problemas, permitiendo una cuantificación más exacta tanto de la forma y dimensiones, como de la distribución del espacio poroso (Uchida & Bergström, 1997).

Esta técnica (Etris et al., 1988), comienza con la adquisición de imágenes digitalizadas, tomadas del microscopio petrográfico. Una imagen digitalizada (en píxeles) permite discriminar los "píxeles" correspondientes a poros, de aquéllos correspondientes a la matriz u otros componentes petrográficos (Crabtree et al., 1984), produciendo una imagen binaria (blanco y negro). Un análisis planimétrico (por medio de una computadora), que puede ser el llamado "Erosion-dilation differentiation" (Crabtree et al., 1984) permite cuantificar el área de cada tipo de poro, así como deducir un factor de forma del mismo. Finalmente se obtienen distribuciones de frecuencia de cada tamaño y/o forma de poro (espectro de porosidad).

Un análisis porosimétrico de este tipo presenta indudables ventajas, ya que cuantifica directamente "lo que se ve"; es en cierta medida muy real. Sin embargo existe una gran limitación: es necesario realizar un gran número de medidas para que pueda ser representativo a gran escala. Esto hace necesario el análisis de múltiples láminas de un mismo elemento, repitiéndolo en un gran número de zonas de cada una de ellas.

La segunda gran limitación de esta técnica es la imposibilidad física de cuantificar poros menores de 2.5  $\mu\text{m}$  de radio (límite de resolución de un microscopio petrográfico).

Fitzner (1987, 1990), Fitzner & Kownatzki (1991) pusieron a punto este tipo de técnica, consiguiendo que el análisis digital de imágenes del sistema poroso de materiales pétreos ornamentales pudiese ser llevado a cabo sin realizar una impregnación previa con fluoresteina (sólo en el caso de rocas carbonatadas), obteniendo resultados muy satisfactorios y que permitían una adecuada correlación con otro tipo de técnicas de análisis del sistema poroso (Porosimetría de Inyección de Hg, adsorción de  $\text{N}_2$ , saturación de agua en vacío).

B) La microscopía electrónica de barrido, en las últimas décadas, se ha mostrado como una de las técnicas más resolutivas a la hora de abordar el estudio del sistema poroso de materiales pétreos, especialmente aquéllos con un elevado porcentaje de microporos (Pittman & Duschatko, 1970).

Esta técnica permite obtener información directa de la forma, tamaño y distribución tridimensional del sistema poroso de una roca (Houjo & Fischer, 1965; Gaida et al., 1973), al tiempo que ofrece la posibilidad de su cuantificación mediante el uso de técnicas de análisis digital de imágenes (Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1992).

Se han propuesto diversos métodos de observación del sistema poroso mediante SEM. Originalmente, Pittman & Duchatko (1970) y Wardlaw (1976) diseñaron una metodología de análisis de "pore cast", esto es, de moldes del sistema poroso de una roca, la cual una vez impregnada en vacío con una resina plástica, era disuelta (algo sumamente fácil en rocas carbonatadas) observándose la impronta de su sistema poroso, tanto en bloques como en secciones (láminas delgadas). Esto permitía obtener información muy útil sobre las conexiones entre diferentes poros, a muy pequeña escala. Las limitaciones a este método surgían de la alteración sufrida por el sistema poroso al ser manipulado este molde, ya que en gran parte de los casos, los microporos o no se rellenaban, o su molde era extremadamente frágil.

Otros autores, como Weinbrandt & Fatt (1969) y Alonso et al. (1987) examinaron secciones pulidas o talladas de rocas sedimentarias mediante SEM, para evaluar las características de su sistema poroso, con grandes limitaciones debidas a la escasa representatividad de una sola sección.

Rodríguez-Navarro & Sebastián (1992) basándose en las características fractales de un medio poroso natural (Mossoti & Eldberd, 1992), mediante la observación por SEM a diferente magnificación de bloques no tallados de rocas ornamentales (carbonatadas), dedujeron que era posible cuantificar la morfología y distribución del tamaño de poro en un gran espectro de tamaños.

Al igual que en el caso de la microscopía de luz polarizada, el uso de métodos de análisis digital de imágenes permiten una correcta cuantificación de los datos obtenidos con esta técnica. Además, el análisis digital de imágenes obtenidas conjuntamente por ambas técnicas de microscopía (OM y SEM) es la metodología directa más completa para evaluar el sistema poroso de materiales pétreos (Cerepi et al., 2001).

C) La microscopía confocal: El microscopio confocal fue inventado a finales de los 50. En la actualidad presenta dos modalidades: una basada en el uso de un láser de barrido (láser scanning confocal microscopy) y otra basada en el uso de un disco perforado rotatorio (rotating disk confocal microscopy). En ambos casos, las imágenes tomadas tienen, además de las coordenadas planares x e y (de cualquier imagen bidimensional), una tercera dimensión z, obtenida por desplazamiento del plano de foco sobre la muestra estudiada: así, la tercera dimensión de una estructura, en este caso un poro, puede ser obtenida y procesada en un ordenador (Becker et al., 2001). La microscopía confocal láser (la más novedosa) permite observar de forma directa la estructura porosa de distinto tipo de materiales: tanto rocas (Frederich et al., 1995), como estructuras orgánicas (Lewandoski, 2000). Esta técnica conlleva la impregnación del sólido poroso con una resina (epoxídica) dopada con

una sustancia fluorescente a la luz del láser. Haciendo cortes de una misma estructura, y tomando las imágenes de éstos observados con un láser, mediante un ordenador se puede reconstruir tridimensionalmente toda la geometría y distribución del entramado poroso de la muestra analizada.

## 2.2. Indirectas

Existe todo un complejo grupo de técnicas de análisis del sistema poroso que generan información indirecta del mismo al medir determinadas propiedades físico-químicas de un fluido (líquido o gas), o una radiación (rayos X o neutrones) que entra en contacto con un poro.

Los métodos y técnicas más utilizadas son los siguientes:

- Métodos de succión
- Adsorción de  $N_2$
- Picnometría de He
- Saturación de agua en vacío
- Difracción de Rayos X (o de neutrones) de bajo ángulo
- Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
- Porosimetría de inyección de Hg (MIP)

### Métodos de Succión

Se basan en la relación existente entre fenómenos de succión y contenido de humedad de un material poroso, de forma que su capacidad de retener agua de condensación puede ser estimada según la distribución de su sistema poroso (De Castro, 1974, 1979).

El agua es retenida en un material poroso por fenómenos de adsorción y tensión superficial (sobre todo el último). La succión representa la presión negativa por la cual el agua es atrapada en las paredes de un poro de unas dimensiones determinadas, variando de forma continua a medida que cambia el contenido en humedad desde un valor 0, en materiales saturados, hasta valores de varios miles de Kg.f/cm<sup>2</sup>, en materiales completamente secos.

El grado de succión (F) que presenta un sólido poroso podemos expresarlo en función de la

altura que alcanza un fluido en un capilar; por convenio se expresa en escala logarítmica como:

$$pF = -\log h$$

Donde h (altura) es mayor a medida que el radio de poro (o capilar) es menor. Este hecho viene expresado por la siguiente fórmula:

$$h = 2\sigma \cos\theta / \rho g r$$

donde:

$\sigma$  es la tensión superficial

$\theta$  es el ángulo de contacto (sólido/líquido)

$\rho$  es la densidad (líquido)

g es la aceleración de la gravedad

r es el radio del capilar

La succión, también se puede expresar en términos de humedad relativa de la atmósfera con la que el material poroso estaría en equilibrio:

$$h = (RT/Mg) \log(\phi/100)$$

donde:

R es la constante de los gases

T es a temperatura

$\phi$  es la humedad relativa

M es el peso molecular del H<sub>2</sub>O

h es la succión expresada en cm de agua

Luego la cantidad de humedad de una roca (W), permite determinar el volumen de poros, de radio conocido, para cada condición de humedad relativa según la siguiente fórmula:

$$n = W d$$

donde:

n es la porosidad abierta (en %)

d es la densidad relativa de la muestra en cada instante t (d)

Los métodos de succión mas comunes son:

\* "Suction plate method", valido para pF comprendidos entre 0 y 3, determinándose

poros de diámetros comprendidos entre 2979  $\mu\text{m}$  y 2.97  $\mu\text{m}$ .

\* "Pressure membrane", método utilizado para valores de pF comprendidos entre 3 y 4.2 (diámetros de poro entre 2.97  $\mu\text{m}$  y 0.19  $\mu\text{m}$ ).

\* "Vacuum disseccator", desde pF de 4.2 a pF de 7, pudiendo llegar a medirse poros de hasta 0.052  $\mu\text{m}$ .

Los detalles de cada método y procedimiento de ensayo se recogen en las recomendaciones RILEM/PEM25, test nº 1.4 (1980).

Además de los métodos de succión de vapor de agua antes comentados, existen otros que permiten calcular el tamaño medio de poro (o tamaño efectivo) mediante ensayos de succión capilar, ya que la altura  $h$  alcanzada por el frente capilar en un medio poroso en un tiempo  $t$  viene dada por la ecuación de Washburn (Li et al., 1994).

$$h^2 = (tR\gamma_L \cos\theta) / 2\eta$$

donde  $R$  es el radio de poro efectivo,  $t$  es el tiempo,  $\gamma_L$  es la tensión superficial del líquido,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\eta$  es la viscosidad.

Recientemente Volkovich et al. (2001) propusieron una variante del método anterior para estimar la distribución de tamaño de poro de distinto tipo de sólidos, método que llamaron "standard contact porosimetry". Éste mide el volumen de líquido en una muestra porosa en contacto con otra muestra tomada como standard. Una vez alcanzado el equilibrio para distintos volúmenes de líquido, se puede calcular la distribución de tamaños de poro.

#### Adsorción de $\text{N}_2$

La cantidad de gas o vapor adsorbida por un sólido poroso en función de la presión, a temperatura constante, es la denominada isoterma de adsorción. Ésta depende en gran medida de la distribución del tamaño de poros del sólido en cuestión.

Hay dos técnicas fundamentales para determinar una isoterma de adsorción: por gravimetría y por volumetría. La primera, y más utilizada, consiste en evaluar la masa del fluido adsorbido con una balanza electromagnética; la segunda comprende la adsorción de un gas, determinando el volumen adsorbido por diferencias de presión.

En este tipo de técnicas es posible utilizar como adsorbato un número muy elevado de fluidos; sin embargo los mejores resultados en materiales porosos naturales (rocas) se obtienen con  $\text{N}_2$  (Boucher, 1976).

La técnica de adsorción de  $\text{N}_2$  permite determinar el volumen de poros de un rango de tamaños que oscila entre 2nm y 50nm. Estas dimensiones corresponden a microporosidad (según la clasificación de Russell (1927) y según la IUPAC serían los denominados mesoporos.

El límite superior, 0.05  $\mu\text{m}$ , se superpone al límite inferior de la técnica de porosimetría de inyección de Hg. El inferior, 2nm, se debe a que en este tamaño de poro sólo se permite la adsorción de una monocapa de  $\text{N}_2$ .

A partir de los datos de una isoterma de adsorción es posible obtener la distribución de tamaño de poro, mediante el uso de la ecuación de Kelvin (con ciertas limitaciones señaladas por Everett, 1958):

$$RT \ln(p/p_0) = 2Vg \cos\theta / r$$

donde:

$\theta$  es el ángulo de contacto

$g$  es la tensión interfacial (sólido-fluido)

$V$  es el volumen adsorbido

$p/p_0$  es la variación de presión

$r$  es el radio de poro

Si en dicha ecuación consideramos constantes  $g$  y  $\theta$ , para cada valor de  $p/p_0$  obtendremos un valor de  $r$ .

Una curva isoterma de adsorción representa la variación de  $p/p_0$  en función del incremento de peso ( $W$ ) en la muestra que adsorbe  $\text{N}_2$ . Diferenciando  $W$  respecto a  $r$ , se obtiene una curva de distribución de tamaño de acceso de poro.

## Picnometría de He

El Helio es uno de los gases con menor tamaño de molécula. Debido a esta característica, en contacto con un sólido poroso ocupa todos los huecos del mismo. Por ello, este gas permite evaluar de forma muy precisa el volumen total de poros de una muestra, o lo que es igual, obtener la porosidad real de la misma.

El método de medida es el siguiente. Se introduce una muestra en una cámara de volumen conocido, conectada a otra de igual volumen. Estando ambas cámaras vacías, se introduce He en una de ellas (a P y T constantes), y se determina la presión del mismo cuando se ponen en comunicación ambas cámaras ( $P_1$ ). A continuación se introduce la muestra en una de las cámaras, se realiza vacío en ellas ( $10^{-4}$  Torr), y se introduce He en la cámara contigua (con P y T también constantes). Se ponen en comunicación ambas cámaras y se controla la presión de He en su interior ( $P_2$ ). La diferencia entre  $P_1$  y  $P_2$  es proporcional al volumen de la muestra,  $V_{\text{seco}}$  (sin considerar el volumen poroso). Por otro método (por ejemplo, inmersión en Hg) se determina el volumen total de la muestra,  $V_{\text{total}}$  (considerando los espacios vacíos). Por diferencia entre  $V_{\text{total}}$  y  $V_{\text{seco}}$  se obtiene el volumen poroso, o sea, la porosidad total.

## Saturación de agua en vacío

Este método permite determinar la porosidad eficaz de una muestra (porosidad accesible al agua).

Fue establecido por Hirschwald (1912) y normalizado por la RILEM/PEM25 (1980). Permite, por pesada hidrostática de una muestra saturada de agua en vacío, obtener su peso hidrostático ( $M_h$ ). Conociendo su peso seco ( $M_o$ ) y el peso de la misma una vez saturada ( $M_s$ ), es posible determinar el valor de la porosidad accesible al agua ( $n$ ) mediante la siguiente fórmula:

$$n = 100 (M_s - M_o / M_s - M_h)$$

Éste es uno de los métodos más simples y a la vez más utilizados para evaluar la porosidad eficaz de una roca (Vos, 1976), pero no da ningún tipo de información sobre la distribución del tamaño de poro (al igual que el método de picnometría de He).

## Difracción de rayos X de bajo ángulo

Cuando un haz monocromático de rayos X (o cualquier otro tipo de radiación electromagnética), incide sobre un sólido cristalino, se produce difracción en algunas direcciones, cuya intensidad permite obtener conclusiones acerca del grado o nivel de compactación de éste (o lo que es igual, su porosidad).

Para ello, se emplea la difracción a bajo ángulo ( $< 2^\circ$ ), que permite medir poros en un rango de tamaños comprendido entre 0.5 y 50nm. Con este propósito, también se utiliza cada vez con mayor asiduidad, la difracción de neutrones (Rodríguez, 1990).

## Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica de RMN se ha venido utilizando desde hace ya algunos años para el estudio de la estructura interna de diversas partes del cuerpo humano. Las continuas aplicaciones de dicha técnica en medicina, así como el perfeccionamiento de las técnicas de análisis de imagen acopladas a los modernos RMN, han permitido que en la actualidad éstos también puedan ser utilizados para “observar” la estructura interna, es decir, los poros, de distinto tipo de sólidos (Strange et al., 1993). El RMN permite “observar” los poros de un material debido a que una muestra situada en un campo magnético uniforme induce un campo magnético variable cuyo gradiente se desplaza hacia el interior de los poros debido al contraste de susceptibilidad magnética entre el material sólido y el fluido que ocupa el interior de los poros. Este campo magnético inducido es el llamado campo interno  $B_i$ , y puede ser suficientemente grande en materiales pétreos porosos como para interferir con el campo magnético externo aplicado con la técnica.  $B_i$  esta determinado por la distribución espacial de los poros y,

por tanto, refleja los detalles de la estructura porosa tridimensional.

Así, Jehng et al. (1996) utilizaron un RMN para evaluar la distribución de tamaños de poro en un sólido. Con dicha técnica ellos observaron cómo se producía la fusión de un determinado líquido (agua) que previamente habían congelado en el interior de un mortero de cemento. Dado que la temperatura a la que se forma un líquido a partir de un sólido (hielo) en el interior de un poro depende del radio de poro (para tamaños < 100 nm), estos investigadores pudieron determinar la presencia de agua líquida en cada zona de la muestra mediante la técnica de RMN y ver a qué temperatura este efecto se observaba. Al final pudieron reconstruir de forma tridimensional el entramado poroso de la muestra y cuantificar los volúmenes de cada tamaño de poro (espectro de porosidad).

La misma técnica ha sido utilizada para evaluar el volumen poroso y distribución del tamaño de poros de distinto tipo de rocas. Song et al. (2000) estudiaron mediante NMR combinado con técnicas de microscopía la estructura porosa de rocas carbonáticas, mientras que Bolam & Packer (1998) estudiaron la de areniscas. Esta técnica presenta como mayor ventaja el no ser invasiva ni destructiva, ofreciendo imágenes directas del entramado poroso de un material pétreo.

#### Porosimetría de inyección de Hg

Ya en el año 1842, Smetum mencionó la posibilidad de forzar la entrada de Hg (líquido que no moja) en la madera para así demostrar su estructura porosa. Sin embargo el uso de este principio no fue tenido en cuenta hasta que, en 1921, Washburn sugirió que se podía obtener la distribución de tamaño de acceso de poro de un sólido a partir de la penetración a presión creciente del mercurio en su seno.

Teniendo en cuenta este principio, Henderon et al. (1940) aplicaron las consideraciones de Washburn para determinar la distribución del sistema poroso de diverso tipo de arcillas.

Ritter & Drake (1945), en base a las anteriores experiencias construyeron el primer aparato de porosimetría de inyección de Hg, en el que se

han basado todos los actualmente existentes.

El principio físico de esta técnica de medida de la distribución del tamaño de poro de un sólido, se basa en que el Hg es un líquido que no moja a la gran mayoría de las sustancias naturales; esto es, presenta un ángulo de contacto mayor de 90°. Por ello, si el Hg en contacto con una sustancia porosa, se ve sometido a una presión de confinamiento, a medida que ésta aumenta, va accediendo al seno poroso de la misma; de forma que a presiones mayores va penetrando en poros cada vez más pequeños. En este proceso juegan un papel activo las fuerzas de capilaridad existentes entre el Hg y el sólido poroso (Kopaska-Markel & Amthor, 1988).

La presión aplicada sobre el mercurio, P, compensa la diferencia de presión del menisco Hg-sólido poroso, según la fórmula (1):

$$P = -\Delta P_c = \sigma \left[ \left( \frac{1}{r_m} \right) + \left( \frac{1}{r'_m} \right) \right]$$

donde:

$\Delta P_c$  es la presión capilar

$\sigma$  es la tensión superficial del Hg

$r_m$  y  $r'_m$ , radios de curvatura principales del menisco Hg-sólido

Dado que  $r_m$  y  $r'_m$  son valores difíciles de establecer en sólidos porosos naturales, para simplificar se puede expresar la ecuación anterior como sigue (2):

$$P = \sigma C$$

En la ecuación (2), C es un término definido como curvatura del menisco. En general, la tensión superficial del Hg suele ser de 484.2 Dyn/cm a 25 °C. La curvatura, C, es dependiente del ángulo de contacto  $\theta$ , entre Hg y sólido, y de la geometría del espacio poroso. Para simplificar los cálculos, por convenio, el modelo geométrico más utilizado es el de un espacio poroso constituido por poros de geometría cilíndrica (Van Brakel et al., 1981), en este caso C puede ser expresado según la siguiente ecuación (3):

$$C = 2 \cos \theta / r$$

Sustituyendo C en la ecuación número (2), obtenemos la siguiente (4):

$$P = 2\sigma \cos\theta / r$$

Esta última fórmula es la llamada ecuación de Washburn, que permite obtener el radio de poro al que penetra el Hg una vez que se le ha aplicado una presión determinada.

Las limitaciones de la misma son evidentes: ningún modelo de poros natural, esta constituido al 100 % por poros de geometría cilíndrica, pero a efectos prácticos esta ecuación es usada mundialmente.

Otras limitaciones de este tipo de técnica vienen dadas por el valor variable que puede tomar el ángulo de contacto  $\theta$  del Hg. Generalmente (dependiendo de la  $T^a$ ) oscila entre  $125^\circ$  y  $152^\circ$ , para la gran mayoría de los materiales porosos (pétreos).

Otro problema es que  $\theta$  suele variar a medida que el Hg, forzado por una presión creciente, penetra en un sólido. Este problema se pone más claramente de manifiesto al salir el Hg de un poro, al disminuir la presión (histéresis). Diversos autores (Lowell & Schield, 1981; Kloubek, 1983; Huisman, 1983) indican que las variaciones pueden llegar a ser tan grandes que si éstas se corrigieran, no existiría ciclo de histéresis.

Además de las limitaciones teóricas de esta técnica, la compleja geometría del sistema poroso de un material pétreo hace que éstas aumenten drásticamente.

#### Registro, soporte instrumental y limitaciones

Si observamos un registro típico de intrusión - extrusión de Hg en un material poroso (Fig. 2) de acuerdo con la ecuación de Washburn, trabajando con un modelo de poros cilíndricos, tenemos que:

$$r(\text{Å}) = 75000/P$$

Donde se ha considerado que:  
 $\theta$  es de  $141.3^\circ$  y  $\sigma$  toma valores de 480 Din/cm (valores medios).

A cada aumento de presión ejercida sobre el Hg, penetra un volumen determinado del mismo en el seno poroso de la muestra analizada. Dada la relación linealmente inversa entre  $r$  y  $p$ , penetra un volumen ( $dV$ ) en un poro de tamaño  $r$ ; luego  $V = f(r)$ . Por tanto para cada radio de poro, entraría un volumen determinado de Hg ( $V$ ); esto es, cada tamaño de poro ocupa un volumen  $V$  del volumen poroso de la muestra. Al ser continua esta función,  $f(r)$ , es posible calcular la variación de  $V$  respecto al radio  $r$ :

$$dV/dr$$

Así se obtiene la función de distribución del tamaño de acceso de poro (Fig. 2).

Comentados someramente los resultados, que se obtienen del análisis mediante un porosímetro de Hg, a continuación se expondrá de qué partes consta. Un porosímetro de inyección de Hg es un aparato que permite, en primer lugar, evacuar cualquier fluido que esté presente en el seno poroso de la muestra a analizar (bomba de vacío con trampa de  $N_2$  líquido). Además, presenta un sistema que genera sobre el Hg una presión creciente (prensa hidráulica de aceite) y, por último, registra el volumen de Hg que ha intruido en el seno poroso de la muestra para cada valor de presión creciente (registro gráfico/digital, y hardware acoplado).

Las limitaciones de esta técnica, son básicamente de dos tipos:

#### a) Mecánicas

Dado que las presiones máximas que pueden generar este tipo de aparatos, sin que peligre su integridad física (y la del usuario) son de  $3000 \text{ Kg/m}^2$ , tan solo se puede acceder a poros de radio mayor de  $37.5 \text{ Å}$ .

#### b) Físicas

Relacionadas con el valor máximo de poro que es posible medir:  $7.5 \mu\text{m}$  (a presión atmosférica). Es posible solventar este hecho realizando un vacío adecuado en la muestra previamente a la intrusión, aunque los datos así obtenidos son poco precisos. En este sentido, Van Brakel et al. (1981) señalan que la

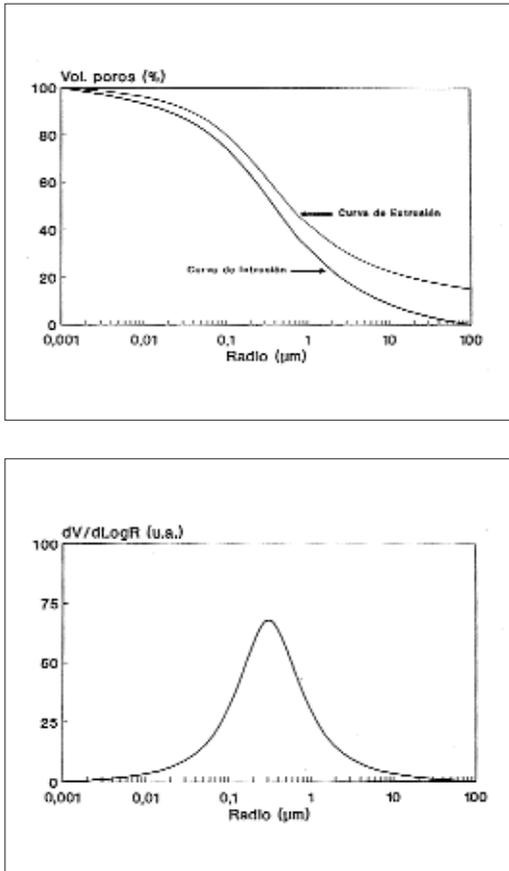


Fig. 2. Gráfico superior: Registro-tipo de intrusión/extrusión obtenido por porosimetría de inyección de Hg (MIP). Gráfico inferior: Curva de distribución de tamaño de acceso de poro obtenida a partir de la curva de intrusión de Hg.

presencia de poros de grandes dimensiones pueden pasar inadvertidos para esta técnica, debido a la existencia de una presión mínima que impide su llenado (no se compensa la presión negativa ejercida por el capilar -  $P_c$ ).

Sin embargo la mayor limitación es debida a la compleja simetría del sistema poroso de la gran mayoría de los sólidos naturales (rocas). En primer lugar, como ya se ha indicado, no existe ni una sola roca que tenga todos sus poros con forma cilíndrica. En segundo lugar, la geometría de las conexiones entre poros de diferente dimensión ofrece grandes limitaciones en la interpretación de los resultados obtenidos por MIP:

Si se observa la Fig. 3, al penetrar el mercurio en el primer caso (a), a medida que aumenta la presión ira rellendo los poros 1, 2 y 3 (en este orden). En este caso (ideal) el volumen asignado a los poros de tamaño 1, 2 y 3 sería correcto. Por el contrario, en el caso (b), sería necesario aplicar una presión mayor para que en primer lugar el Hg penetrara en el poro 1 (de menor tamaño de acceso); una vez alcanzada ésta, se rellenaría el volumen de los poros 1, 2 y 3 (a presión constante). La interpretación del registro de este último caso sería completamente errónea: se obtendría que el volumen de poros de radio 1 (menor) es el volumen de los poros 1 + 2 + 3, siendo estos últimos de mayor tamaño.

Este hecho ha sido muy criticado y supone una de las mayores limitaciones de esta técnica (Hennicke & Sturhahn, 1969). Por ello, al realizar la interpretación de un registro de intrusión/extrusión de Hg, se expresan los resultados como volumen intruido para diferentes radios de acceso de poro. Esto es de especial importancia en rocas con gran número de poros de tipo "ink-Bottle" o de cuello de botella (Wardlaw & McKellar, 1981). Así, algunos autores (Bousquie et al., 1980; Pellerin, 1980; Punuru et al., 1990; Alonso et al., 1987) propusieron el uso de una segunda reintrusión de Hg para poder obviar este problema, basándose en que este tipo de poros (en cuello de botella) retenían el Hg intruido al completarse el ciclo de histéresis.

Por esta razón, una segunda reintrusión tan solo rellenaría los poros que "no atrapan el Hg". Los resultados obtenidos por dichos autores, parecen en extremo prometedores, salvo que éstos no consideran el problema de histéresis en la extrusión de Hg, fundamentalmente debida no al atrapamiento de Hg, sino al cambio del ángulo de contacto del Hg, tal como señalan Kloubeck (1983) y Lowel & Shields (1981). En este sentido, Moscou & Lub (1981) añaden a esta misma limitación, otra debida a la variación existente en el valor del ángulo de contacto entre una superficie fresca y otra previamente cubierta por Hg.

Por otro lado, Diamond (2000), en una revisión crítica de los datos publicados sobre la técnica de porosimetría de inyección de mercurio, puso de manifiesto que una de sus mayores fuentes de error venía dada por la variación ficticia de distribución de tamaño de acceso de poro en muestras de distinto volumen e idéntico sistema poroso. Así, las de mayor volumen siempre presentaban valores de tamaño de acceso de poro artificialmente desplazados hacia rangos más pequeños (microporos), ya que el mercurio tenía que atravesar mas volumen de muestra para ocupar las zonas centrales de la misma, y así rellenar poros que aunque eran de mayor tamaño, solo se conseguían llenar a presiones mayores; es decir, una vez que se habían atravesado zonas externas de la muestra, más microporos. El uso combinado de técnicas de análisis digital de imágenes tomadas mediante microscopía óptica y electrónica puso en evidencia este tipo de errores.

Todas estas limitaciones no significan que la utilización de esta técnica, de elevada precisión y facilidad de uso, no sea adecuada. Por el contrario, es una técnica muy resolutiva siempre que se lleve a cabo el estudio del sistema poroso de una roca con esta y otras técnicas adicionales que permitan obviar las limitaciones anteriormente señaladas.

Finalmente, en la Fig. 4, se resume el espectro de porosidad que es posible identificar con esta técnica, en relación con los límites de las técnicas de estudio del sistema poroso de un material pétreo más comunes, previamente comentadas.

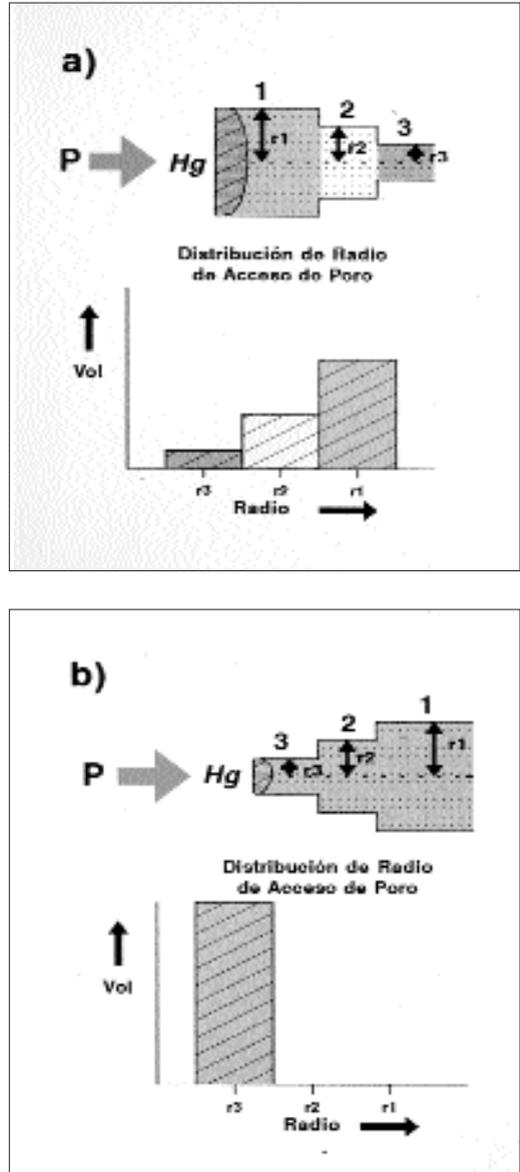


Fig. 3. Limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg (MIP): determinación de la distribución de tamaño de poro (ver texto)

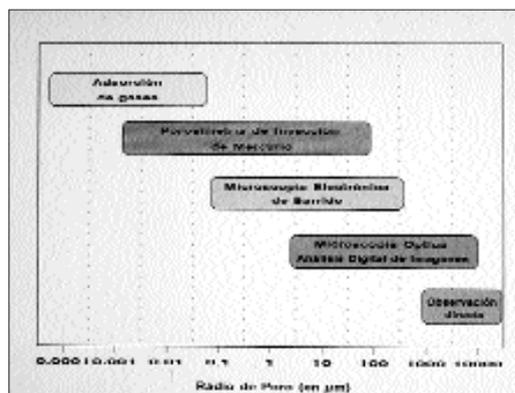


Fig. 4. Límites de medida del tamaño de poro de las técnicas de: adsorción de gases, MIP, SEM, análisis digital de imágenes y observación directa (de visu).

### 3. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DEL SISTEMA POROSO DE MATERIALES PÉTREOS

El esquema de la Fig. 5 resume el proceso general seguido para el estudio del sistema poroso de los materiales tanto alterados como de cantera utilizados en un edificio histórico.

Obsérvese que siempre es deseable combinar los resultados de técnicas de análisis porosimétrico tanto directas (microscopía) como indirectas, de forma que en conjunto se obvian las limitaciones señaladas para ambos tipos de técnicas, y además se amplía el rango de tamaño de poros que es posible cuantificar.

Como material de referencia en estudios de alteración de rocas ornamentales de uso en edificios históricos, es conveniente analizar la roca fresca de cantera (canteras históricas).

### 4. APLICACIONES EN CONSERVACIÓN DE MATERIALES ORNAMENTALES

a) Determinación del nivel de alteración:

Efectuando el análisis porosimétrico tanto de un material alterado en un determinado edificio, como de los materiales de cantera que abastecieron su construcción, es posible determinar de forma precisa el nivel o grado de alteración alcanzado.

Así, conociendo tanto la porosidad total, como la distribución de tamaño de poro del material de cantera (inalterado), es posible establecer una serie de parámetros de referencia, que permitan de forma exacta cuantificar las variaciones que distintos fenómenos de alteración provocan en el seno poroso de una roca una vez ubicada en un determinado edificio. En general estos cambios se refieren a incrementos en la porosidad total de las muestras alteradas (en casos particulares, estos incrementos son negativos). Además, a medida que progresa un determinado fenómeno de alteración, normalmente se generan nuevas clases de poros. Ello se traduce en la aparición de nuevos espectros de distribución de tamaño de acceso de poro.

Tales modificaciones del sistema poroso, en general, provocan que el incremento en la velo-

cidad de alteración de un determinado material, no sea lineal, sino que en la mayoría de los casos éste sea exponencial, tal y como fue señalado por Winkler (1973). Por tanto, es de vital importancia determinar la extensión de estos cambios en el sistema poroso para poder actuar de forma adecuada mediante distinto tipo de tratamientos de conservación.

b) Diagnóstico del tipo o tipos de mecanismos de alteración;

El análisis del sistema poroso de un material alterado permite, a grandes rasgos, determinar que tipo de procesos de alteración ha sufrido.

En términos generales, fenómenos de alteración física (cambios térmicos, cristalización de sales, procesos de hielo-dehielo) suelen provocar la generación de un cierto volumen de fracturas y fisuras, sin modificar excesivamente la porosidad total de una roca y su distribución de tamaño de poro. Sin embargo, fenómenos de alteración de tipo químico (ataque ácido, disolución de carbonatos, precipitación de nuevas fases, etc.) provocan importantes variaciones en la porosidad, así como en la distribución de tamaño de poro. Por ejemplo, un proceso de ataque ácido en un material carbonatado, produciría un notable aumento de la porosidad total, debido a la disolución y arrastre de los carbonatos, generando nuevos poros de mayor tamaño. Además, la posterior precipitación de carbonatos en otra zona (generalmente en superficie) crearía nuevas clases de poros de menor tamaño. El resultado final de este proceso sería la transformación (mas o menos acusada) de la distribución del tamaño de acceso de poro del material pétreo alterado.

En otros casos, un análisis porosimétrico, permite comprobar donde se han depositado determinadas fases de neoformación. Así, en costras negras (fundamentalmente formadas por yeso), se produce una notable disminución de la porosidad de la zona afectada por dicha forma de alteración. Ello se debe al crecimiento de yeso que, tapizando los poros originales de la roca, contribuye notablemente a la disminución de su tamaño, y a la reducción de la porosidad.

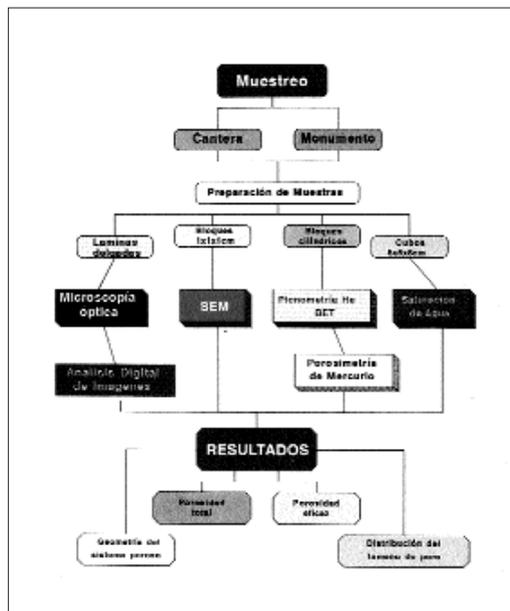


Fig. 5. Esquema metodológico seguido en el análisis del sistema poroso de los materiales pétreos utilizados en la construcción de un edificio histórico, así como de los de sus canteras históricas.

En otros casos, donde se observan fenómenos extremos de alteración, como puede ser la alveolización de materiales originalmente muy porosos, un análisis porosimétrico puede ayudar a conocer las causas de este proceso. Así, Rossi-Manaressi & Tucci (1991), señalan como en determinados casos de alveolización, en el material alterado, la porosidad prácticamente no cambia, si se compara con la del material original de cantera. Este hecho, junto a la detección de distinto tipo de sales en muy pequeñas concentraciones, ponía en evidencia que el tipo de alteración sufrido era fundamentalmente de tipo físico, debido a la pérdida grano a grano del soporte lapídeo, causada por las presiones de cristalización de distinto tipo de sales. La inexistencia de variaciones en la porosidad del material, permitió descartar cualquier otro proceso de ataque químico.

### c) Durabilidad

La durabilidad de un material pétreo, a igualdad de otros parámetros, se ve claramente condicionada por su porosidad y distribución del tamaño de poro. Distintos autores han tratado de clasificar las rocas de uso ornamental más comunes en base a su durabilidad, obtenida ésta a partir de las características de sus sistemas porosos. Kaneuji (1978) y Kaneuji et al (1980) desarrollaron un esquema de clasificación basado en los valores de porosidad total y la media de diámetro de poro. Los resultados experimentales (ensayos de alteración en laboratorio), en gran medida se ajustaban a los valores de durabilidad calculados según esta metodología. Sin embargo, ésta adolecía de múltiples errores. Teniendo en cuenta este esquema de clasificación de durabilidad en base a las características del sistema poroso de una roca, Punuru et al (1990) desarrollaron un nuevo esquema de clasificación. En este, en lugar de usar parámetros tan ambiguos como la "media de diámetro de poro" establecieron una división de los tamaños de acceso de poro, calculados por porosimetría de inyección de Hg, en diferentes categorías:  $V_1$  (volumen de poros  $> 5 \mu\text{m}$  de radio),  $V_2$  ( $0.5 > \text{radio} > 5 \mu\text{m}$ ) y  $V_3$

(radio  $< 0.5 \mu\text{m}$ ). Tales autores comprobaron experimentalmente que:

- (i) Aquellos materiales con mayor proporción de poros  $< 0.5 \mu\text{m}$ , eran los menos durables
- (ii) Los materiales más durables eran los que presentaban un mayor volumen de poros con radios  $> 5 \mu\text{m}$

En base a estos datos, podemos concluir señalando que el cálculo de la porosidad total, y lo que es más importante, la determinación de la distribución de tamaño de poro de un material pétreo ornamental, en gran medida permiten determinar la durabilidad de éste frente a los fenómenos de alteración que más comúnmente afectan a nuestro patrimonio arquitectónico (fenómenos de hielo deshielo, cristalización de sales, sulfatación, estrés térmico, etc.). Además, como ya señalaba Schaffer (1932) en su clásico tratado sobre alteración de materiales ornamentales, la susceptibilidad de un material a degradarse frente a un determinado fenómeno de alteración, en gran medida depende de las características de su sistema poroso y, en particular, del volumen de microporos presente (poros de radio  $< 2.5 \mu\text{m}$ ). Se hace por tanto necesaria la exhaustiva caracterización del sistema poroso de un material ornamental, para así poder evaluar su futura durabilidad.

### d) Control de tratamientos de protección y consolidación

La aplicación de un determinado tratamiento de conservación a una roca alterada, conlleva en la mayoría de los casos un cambio importante en la configuración de su sistema poroso. En casos determinados, este tipo de variaciones no afectará de forma importante al comportamiento futuro del material tratado, pero en otras ocasiones, los cambios serán tan importantes que el tratamiento puede provocar más daños que los que se pretendían subsanar.

Es por ello necesario experimentar este tipo de intervenciones en materiales similares a los del monumento (de cantera) y determinar las

variaciones ocasionadas por la aplicación de un determinado producto.

Los problemas mas acuciantes que se encuentran, son:

a) Detrimento excesivo de la porosidad total. Una disminución notable de la misma, implicaría el cierre de gran parte de los poros de la roca (Fig. 6), con la consiguiente imposibilidad de permitir una adecuada permeabilidad al vapor de agua. Hay numerosos casos en los que esto se ha producido, y los daños por pérdidas masivas de las zonas tratadas han sido alarmantes. Un ejemplo dramático de este tipo de efectos puede observarse en la Iglesia de San Michele de Pavía en Italia (Veniale & Zezza, 1988). Este efecto es especialmente dramático si el tratamiento no penetra en profundidad y además tapona los poros mas externos (generando una película superficial) tal y como se aprecia en la Fig. 7.

b) Cambios importantes en la distribución del sistema poroso. En general se ha observado (mediante SEM) que la gran mayoría de consolidantes y protectivos, tapizan las paredes de los poros de la roca tratada. En muchos casos esta circunstancia provoca la aparición de una elevada microporosidad, que como se ha señalado, puede hacer más alterable el material.

Todo este tipo de variaciones, claves a la hora de conocer el grado y procesos de alteración de una roca ornamental, así como la efectividad de una determinada intervención, son fácilmente detectables por medio de las técnicas aquí expuestas, entre las que la porosimetría de inyección de Hg, junto con el Análisis Digital de Imágenes tanto de Microscopía Óptica como de SEM, se muestran como las mas resolutivas y adecuadas.

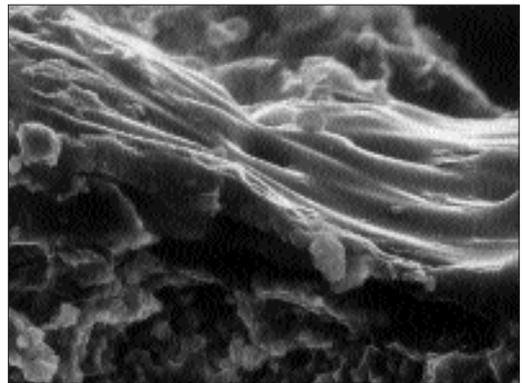
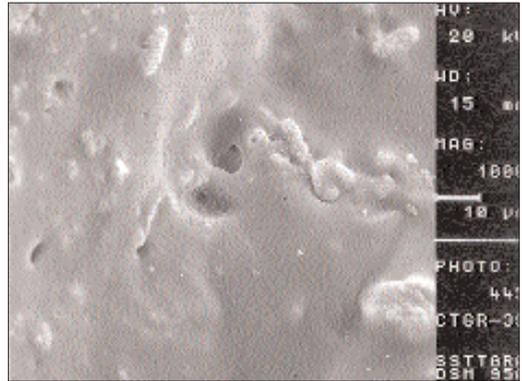


Fig. 6. Microfotografía obtenida por SEM de un tratamiento (resina acrílica) aplicada en una Caliza (calcarenita). Obsérvese como el tratamiento ocluye todos los poros de la roca, impidiendo una adecuada permeabilidad al vapor de agua.

Fig. 7. Microfotografía obtenida por SEM de un tratamiento (resina acrílica) aplicada en una Caliza (calcarenita). Obsérvese como el tratamiento no consolida en profundidad y forma un film superficial que impide una adecuada permeabilidad al vapor de agua. En este caso, la porosidad total no se vería modificada (analizada con técnicas indirectas), pero con técnicas de microscopía se pone en evidencia el peligro de este nefasto tratamiento de consolidación.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALONSO, F.J. (1986) Caracterización petro-física y alterabilidad de Calizas y Dolomias. Tesis Doctoral. Dept. Petrología, Universidad de Oviedo. 209 pp.
- ALONSO, F.J., ESBERT, R.M. Y ORDAZ, J. (19-87) Caracterización del Sistema Poroso de calizas y Dolomias. *Materiales de Construcción*, 2, 226-237.
- ASHURST, J. AND DIMES, G. (1977) Stone in building. The Architect. Press, London.
- BOUCHER, E.A. (1976). Porous materials: Structure Properties and Capillary Phenomena. *Journal of Materials Science*. 11, 1734-1750.
- BECKER, JM, GROUSSON, S. & JOURLIN, M. (2001) Surface state analysis by means of confocal microscopy. *Cement and Concrete Composites*, 23, 255-259.
- BOLAM, A.C. & PACKER, K.L. (1998) A NMR characterization of a banded sandstone. *Magnetic Resonance Imaging*, 16, 609-611.
- BOUSQUIE, P.; PELLEVIN, F.M.; STRUILLON, E. AND ARNOULD, M. (1980). Contribution de la porosimétrie au Mercure a L'Etude de quelques Propriétés des Roches Carbonates. *Bull. Int. Ass. of Engineering Geology*. 22, 225-232.
- CAYE, R. PIERROT, R. AND RAGOT, J.P. (1970). Methodes de Visualisation des Milieux Poreux en Uve de leur Analyse Quantitative au Microscope. *Bulletin Soc. Francaise Mineralogie et Cristalografie*. 93, 571-578.
- CEREPI, A., HUMBERT, L. & BURLOT, R. (2001) Petrophysical properties of porous medium from petrographic image analysis data. *Colloids and Surfaces*, 187-188, 233-256.
- CRABTREE, S.J., EHRLICH, R. AND PRINCE, C. (1988) Evaluation of strategies for segmentation of blue-dyed pores in thin section of reservoir rocks. *Computer Vision, Graphics and Image Processing*, 28, 1-18.
- CHOQUETTE, P.W. AND PRAY, L.C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull.*, 54, 207-250.
- DE CASTRO, E. (1974) Determination of the pore-size distribution in stones by means of the moisture suction. *Memory of the MES and Environment. Laboratorio Nacional de Ingenieria Civil*. 441, 11pp.
- DE CASTRO, E. (1977). Determination de la porosimétrie et de la surface spécifique des pierres par des essais de succion. *Rel. Proc. LNEC. Lisboa*. 490, 16pp.
- DE CASTRO, E. (1979). Les methods de succion dans l'etude de l'alteration des pierres. *Memoires du LNEC*. 516, 29pp.
- DE CASTRO, E. (1979). Evaluation de l'hysteresis des pierres. 3ème Congrès International sur la Deterioration et la Pre-servation de la Pierre, Venezia. 183-194.
- DIAMOND, S. (2000) Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement Concrete Res.*, 30, 1517-1525.
- DULLIEN, F.A.L. AND BATUA, U.K. (1970) *Ind. Eng. Chem.*, 62, 25 p.
- DULLIEN, F.A.L. (1979) *Porous media: Fluid transport and pore structure*. Academic Press, 396 p.
- EFES, Y. (1979) Investigation on correlation between the porosity and the corrosion of natural stones. 3rd Int. Congr. on Det. and Cons. of Stone, Venezia. 1, 231-243.
- EHRLICH, R., KENNEDY, S.K., CRABTREE, S.B. AND CANNON, R.L. (1984) Petrographic image analysis. I. Analysis of reservoir pore complex. *Jour. Sed. Petr.*, 54, 1365-1378.
- ETRIS, E.L., BRUMFIELD, D.S., EHRLICH, R. AND CRABTREE, S.J. (1988) Relations between pores, throats and permeability. A petrographic/physical analysis of some carbonate grainstones and packstones. *Carbonates and Evaporites*, 3, 17-32.
- EVERETT, D.M. (1958) Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods. *The Structure and Properties of Porous Materials*. Everett and Stone Ed. 1, 95-120.
- FITZNER, B. AND SNETHLAGE, R. (1982). Über Zusammenhänge Zwischen Salzkristallisationsdruck und Porenverteilung. *GP News Letter*. 3, 13-24.

- FITZNER, B. (1987) Erfassung und Beurteilung von Verwitterungschäden an Sandsteinen. Sonderausgabe Bautenschutz-Bausanierung. 4 pp.
- FITZNER, B. AND KOWNATZKI, R. (1989) Studies on natural stone monuments-methodology and examples. Proc. European Symp. Sci. Tech. European Cultural Heritage. I, 930-934.
- FITZNER, B. AND KOWNATZKI, R. (1991) Porositäts-eigenschaften und Verwitterungsverhalten von Sedimentären Naturwerksteinen. Bauphysik. 13, 111-119.
- FLUGEL, H.W. & WADEPOHL, K.H. (1967) Die Verteilung des Strontiums in ober-jurassischen Karbonatgesteinen des nordlichen Kalkalpen. Contributions Mineral. Petrol., 14, 229-249.
- FREDRICH, J.T., MENENDEZ, B. & WONG, F.T. (1995) Imaging the pore structure of geomaterials. Science, 268, 276-279.
- GAIDA, K.M., RUHL, W. UND ZIMMERLE, W. (1973) Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen des Porenraumes von Sandsteinen. Erdöl-Erdgas-Zeit., 89, 336-343.
- HENNICKE, H.W. AND STURHAHN, C. (1969). Poren Größen Bestimmung mit dem Quecksilberporosimeter. Keramische Zeitschrift, 21, 92-94.
- HIRSCHWALD, J. (1912) Handbuch der Bau-technischen Gesteinprüfung. Berlin, Berntraeger.
- HONEYBORNE, D.B. AND HARRIS, P.B. (1958) The structure of porous building stones and its relation to weathering. The Structure and Properties of Porous Materials. Everett and Stone, Eds. Colston Paper, 10, 343-365.
- HOUJO, S. AND FISCHER, A.G. (1965) Paleontological investigation of limestones by electron microscope. In: Handbook of Paleontological Techniques. Freeman & Co. Eds., San Francisco, 326-334.
- HUISMAN, H.F. (1983) Contact angle and Root-re-Preuzlow equation in Mercury Intrusion Porosimetry. J. Colloid and Interface Science, 94, 25-36.
- JEHNG, J.Y., SPRAGUE, D.T. & HALPERIN, W.P. (1996) Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing. Magnetic Resonance Imaging, 14, 785-791.
- KANEUJI, M. (1978) Correlation between pore size distribution and freeze thaw durability of coarse aggregate in concrete. Report JHRP-IN-78-15, Joint Highway Research Project, Purdue University, Reproduced by the National Technical Information Service. US Department of Commerce, Springfield, VA 22161, 142 p.
- KANEUJI, M., WINSLOW, D.N., AND DOLCH, W.C. (1980) The relationship between an aggregate's pore size and its freeze thaw durability in concrete. Cement and Concrete Research, 10, 433-441.
- KLOUBECK, J. (1983) Volume and contact angle hysteresis in mercury porosimetry of ASC-Whetterite. J. of Colloid and Interface Science, 95, 135-141.
- KOPASKA-MERKEL, D.C. AND AMTHOR, J.E. (1988) High pressure Mercury Porosimetry as a test in reservoir characterization. Carbonates and Evaporites, 3, 53-63.
- LEWANDOWSKI, Z. (2000) Notes on biofilm porosity. Water Research, 34, 2620-2624.
- LI, Z., GIESE, R.F., VAN OSS, C.J., KERCH, H.M. & BURDETTE, H.E. (1994) Wicking technique for determination of pore size in ceramic materials. J. American Ceramic Society, 77, 2220-2222.
- LITVAN, G.G. (1981) Frost action in porous systems. Seminaire "Alteration et Durabilité des Betons et des Pierres", 1, 95-108.
- LOWELL, S. AND SHIELDS, J.E. (1981) Influence of contact angle on hysteresis in mercury porosimetry. J. Colloids Interface Sci., 80, 192-196.
- MONTOTO, M. (1983) Petrophysics: The petrographic interpretation of the physical properties of rocks. Proc. 5th Cong. Int. Soc. Rock Mechanics, 93-98.
- MOSCOU, L. AND LUB, S. (1981) Practical use of mercury porosimetry in the study of porous media. Powder Technology, 29, 45-52.
- PELLERIN, F.M. (1980) La porosimetrie au mercure appliquee a l'etude geotechnique des sols et des roches. Bull. Liaison Lab. Petro. Chem., 106, 105-116.
- PITTMAN, E.D. AND DUSCHATKO, R.W. (1970) Use of pore casts and scanning electron microscope to study pore geometry. J. Sedimentary Petrology, 40, 1153-1157.

- PREVOSTEAU, J.M., RAGOT, J.P. & SIMA, A. (1970) Le spectre de porosité des roches: critere possible de leur degré d'altération et de leur altérabilité. *Procc. I Symp. Int. Assoc. Engin. Geol., Paris*, 1, 548-560.
- PUNURU, A.R., CHOWDHURY, A.N., KULSHESHTHA, N.P. AND GAURI, K.L. (1990) Control of porosity on durability of limestones at the Great Sphinx, Egipt. *Envir. Geol. Water Science*, 15, 225-232.
- RIGANTI, V., PEROTTI, A., FIUMARA, A., VENIALE, F. & ZEZZA, U. (1981) Applicazione di tecniche strumentali al controllo del degrado delle pietre nei monumenti: il caso della Basilica de S. Michele in Pavia. *Atti Soc. Italiana Sci. Nat. Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 122, 109-138.
- RILEM (1980) Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. *Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments*, 175-253.
- RITTER, H.L. AND DRAKE, L.C. (1945) Pore-size distribution in porous materials, pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 17, 782-786.
- RODRIGUEZ-NAVARRO AND SEBASTIAN E. (1992) Application of scanning electron microscopy in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92* 2, 799-800.
- RODRÍGUEZ-RIENOSO, F. (1990) Estudio de porosidad por dispersión a bajos angulos. En curso "Superficie específica y porosidad", Univ. Oviedo, 1 p.
- ROSSI-MANARESI, R. AND TUCCI, A. (1991) Pore structure and disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in Conservation*, 36, 53-58.
- RUSSELL, S.A. (1927) Stone preservation committee report (Appendix I). H.M. Stationary Office, London.
- RUZYLA, K & JEZEK, D.I. (1987) Staining methods for recognition of pore space in thin and polished sections. *J. Sedimentary Petrology*, 57, 777-778.
- SCHAFFER, R.J. (1932) The weathering of natural building stones. DSIR, Building Research Special Report nº 18, Stationary Office, London, 34 p.
- SCHEIDEGGER, A.E. (1974) The physics of flow through porous media. 3rd Edition, University of Toronto Press, 353 p.
- SONG, Y.Q., RYU, S. & SEN, P.N. (2000) Determining multiple length scales in rocks. *Nature*, 406, 178-181.
- STRANGE, J.H., RAHMAN, M. AND SMITH, E.G.

- (1993) Characterization of porous solids by NMR. *Physical Review Letters*, 71, 3589-3591.
- UCHIDA, N. & BERGSTRÖM, L. (1997) Quantification of the internal structure in ceramic green bodies using computer-assisted optical imaging. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1193-1200.
- VAN BRAKEL, J., MODRY, S. AND SVATA, M. (1981) Mercury porosimetry: state of the art. *Powder Technology*, 29, 1-12.
- VENIALE, F. & ZEZZA, U. (1988) Nuove indagini sull'area della Basilica di San Michele in Pavia. *Atti Ticinesi de Scienze della Terra*, 31, 253-268.
- VOLFKOVICH, Y.M., BAGOTZKY, V.S., SESENKIN, V.E. AND NLINOV, I.A. (2001) The standard contact porosimetry. *Colloids and Surfaces A*, 187-188, 349-365.
- VOS, B.H. (1976) Waterabsorption and drying of materials. In: *The Conservation of Stone I* (Rossi-Manaresi Ed). *Proc. Int. Symp.*, Bologna, 679-694.
- VOS, B.H. (1978) Hygric methods for the determination of the behaviour of stones. *UNESCO/RILEM Int. Symp.*, Paris, 3,8, 19 p.
- WALDO, A.W. AND YUSTER, S.T. (1937) Method of impregnating porous materials to facilitate pore studies. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 27, 259-267.
- WARDLAW, N.C. (1976) Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore cast and capillary pressure. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 60, 245-257.
- WARDLAW, N.C. AND MCKELLAR, M. (1981) Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Tech.*, 29, 127-143.
- WARDLAW, N.C., MCKELLAR, M. AND LI, Y. (1988) Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. *Carbonates and Evaporites*, 3, 1-15.
- WASHBURN, E.W. (1921) Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Science. USA*, 7, 115-116.
- WEINBRANDT, R.M. AND FATT, I. (1969) A scanning electron microscope study of the pore structure of sandstones. *J. Petroleum Tech.*, 21, 543-548.
- ZEHNDER, K. (1982) Verwitterung von Molassensandsteinen an Bauwerken in Naturaufschlüssen. *Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie*, 61, 130.

## Las rocas en el patrimonio arquitectónico: normas y referencias para la investigación con técnicas no destructivas sobre el comportamiento físico-mecánico

UGO ZEZZA ®

Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pavia

Las rocas industriales empleadas en el Patrimonio Arquitectónico como piedras de construcción y ornamentales se caracterizan por poseer determinadas propiedades técnicas, estrechamente conectadas con el proceso petrogenético (magmático, sedimentario, metamórfico) y con las consecuentes propiedades intrínsecas de orden textural y composicional.

Se distinguen tres grupos de materiales en el examen de las estructuras lapídeas arquitectónicas (Zezza, 1995):

a) materiales originarios de cantera, que son transformados en elementos de fábrica y puestas en obras contemporáneamente a la erección de la estructura arquitectónica;

b) materiales de reutilización, provenientes de expolios llevados a cabo en construcciones abandonadas y readaptados a la nueva construcción (ésta fue una práctica frecuente en la Arquitectura Románica y Renacentista en Italia);

c) materiales de empleo tardío, como consecuencia de las labores de restauración sustitutiva y de mantenimiento en el patrimonio arquitectónico existente, provenientes también de canteras en ejercicio o de viejos frentes de explotación.

Las tipologías que se encuentran con mayor frecuencia en el Patrimonio Arquitectónico se pueden dividir, basándose en su composición mineralógica y teniendo en consideración el sistema físico ambiente-monumento, en:

a) rocas carbonatadas, esencialmente calcíticas y/o dolomíticas e incluso aragoníticas, de origen sedimentario y metamórfico;

b) rocas silicatadas (magmáticas, sedimenta-

rias y metamórficas), constituidas sobre todo por tectosilicatos, filosilicatos e inosilicatos;

c) rocas carbonato-silicatadas (sedimentarias y metamórficas).

Piedras de diferente composición, como por ejemplo las rocas sulfatadas (yesos y anhidritas), han sido utilizadas a lo largo de los siglos en muchos países europeos, pero de forma reducida con respecto a las tipologías esencialmente carbonatadas y silicatadas.

Los procesos relativos a su extracción en bloques, a la posterior transformación en elementos de fábrica, al empleo selectivo en las construcciones (estructura portante, muros ordinarios, revestimientos murales y pavimentos, cubiertas, estatuas) y al comportamiento en obra de los elementos lapídeos están regulados por un conjunto de características que vienen determinadas, en parte, con métodos exclusivamente petrográficos y, en parte, con pruebas adecuadas de idoneidad técnica.

El correcto análisis de las piedras de construcción y ornamentales comprende por tanto, tres dominios interdependientes de investigación (Zezza, 1995):

1) la cantera, lugar de aprovisionamiento del material lapídeo, explorada en su contexto geopetrográfico y en el proceso de extracción específico del material;

2) el laboratorio, tanto el científico-técnico para análisis referidos a los sectores químico-geoquímico, mineralógico-petroológico y petrofísico-petromecánico, como el de transformación del material lapídeo en cuanto a los métodos y

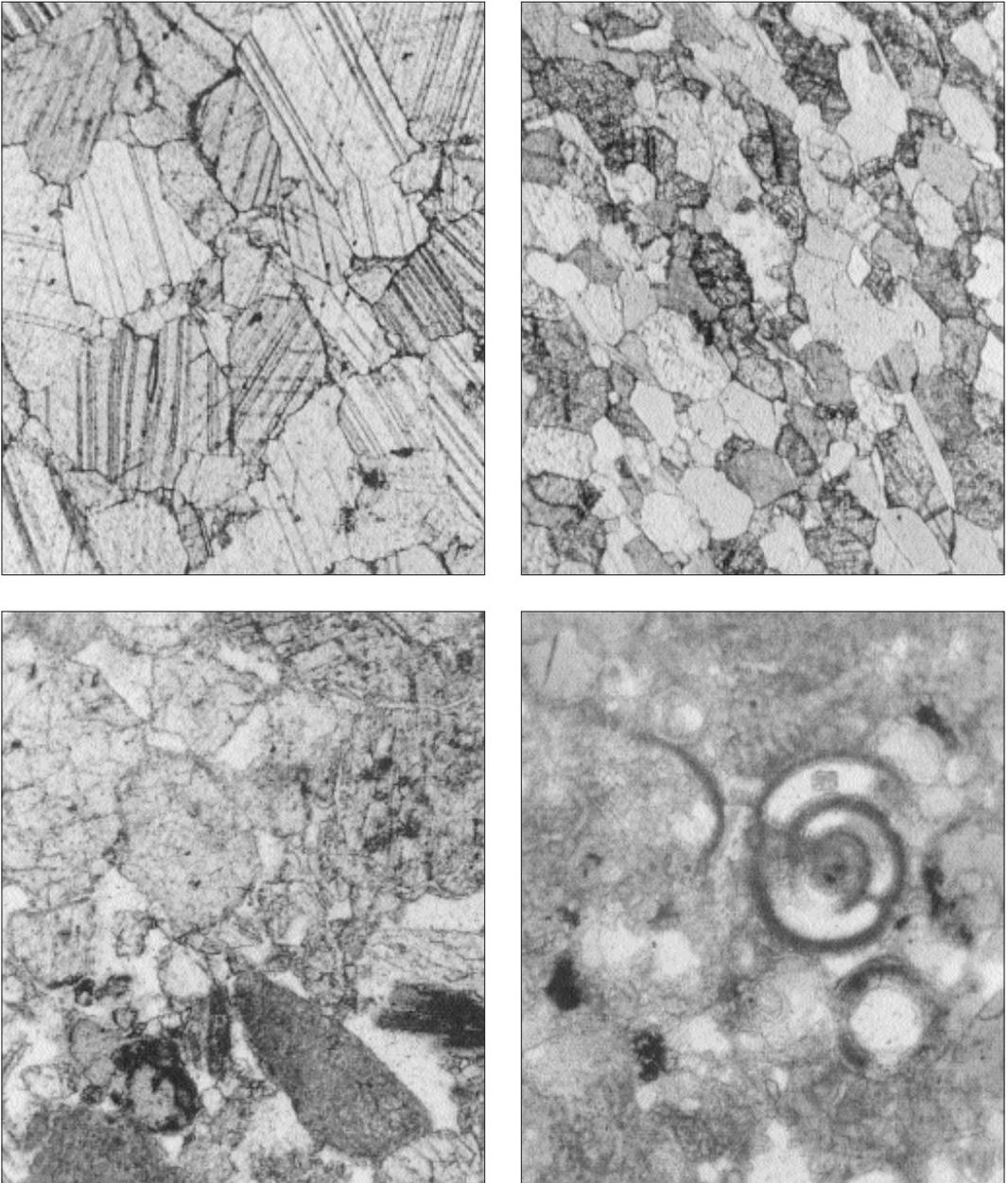


Fig. 1. Rocas carbonatadas de diferente textura y composición: a) Mármol calcítico de Lasa (Val Venosta, Italia); b) Mármol dolomítico de crevola (Crevoladossola, Italia); c) Arenisca calcítico-dolomítica, “piedra franca” (Baeza, España); Biocalcarenita, “piedra de lecce” (Lecce, Italia). a) y b) microfotografía con un solo polarizador, 30 aumentos. c) y d) microfotografía con un solo polarizador, 133 aumentos.

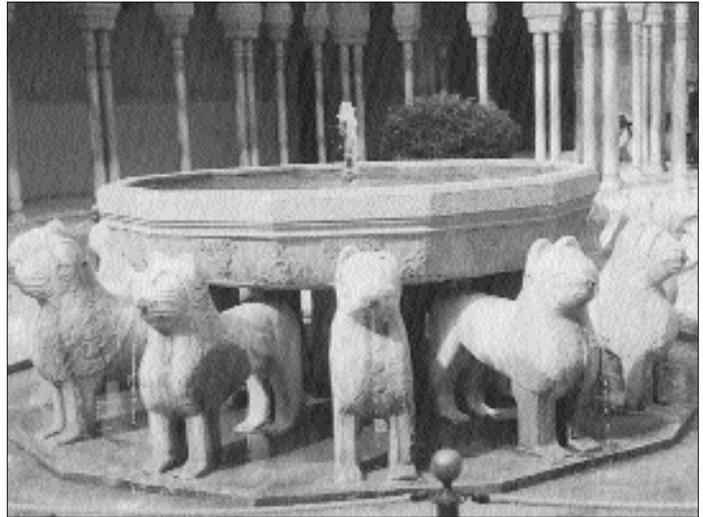
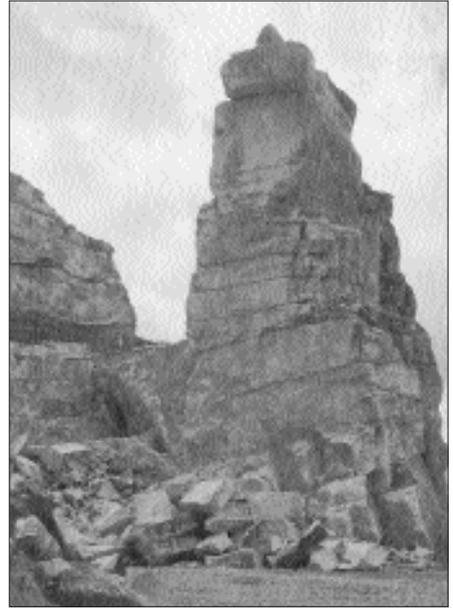
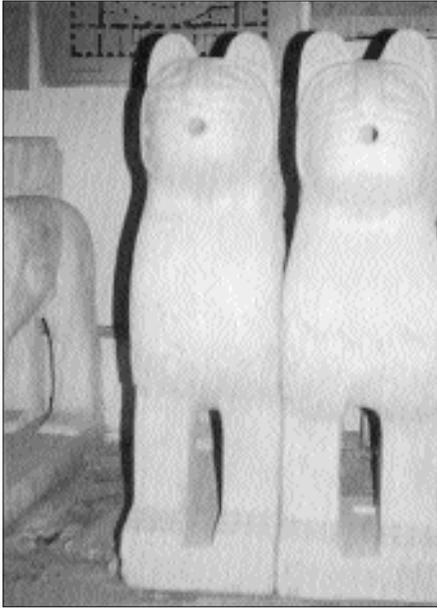


Fig. 2. Ejemplos de los tres dominios “cantera - Laboratorio - Monumento” en relación con la Conversación del Patrimonio Arquitectónico de la Alhambra, que a lo largo de los siglos ha debido recurrir necesariamente a restauraciones sustitutivas de diversas de diversas estructuras de mármol de Macael: Antigua cantera de mármol de Macael: copias de los leones, conservadas en laboratorio; La fuente de los Leones, en el Histórico Patio.

medios utilizados en la obtención de los elementos manufacturados;

3) el monumento o cualquier construcción en piedra, considerado en su ambiente microclimático, lugar de valoración de la persistencia real y/o cambio de los caracteres originales de los elementos lapídeos y objeto de protección y conservación a lo largo de los siglos.

La normativa técnica para la caracterización de los materiales lapídeos utilizados en las construcciones va asumiendo papeles muy precisos y de gran importancia en el ordenamiento económico-jurídico de la Comunidad Europea.

Las normas técnicas, definidas por el Comitato Europeo di Normazione, CEN, en conformidad con el ISO (International Organization for Standardization), cuyos documentos contienen convenciones y reglas técnicas establecidas "para obtener un orden", están elaboradas sobre la base de los "resultados conjuntos de la ciencia, de la técnica y de la experiencia".

El CEN, fundado en el 1961, al cual están adheridos Entes de normalización de 18 países miembros de la CEE y de la EFTA, tiene el objetivo de promover el empleo de las normas internacionales ISO y de armonizar a escala europea las normas nacionales.

La normativa técnica europea tiende, por tanto, a superar diferencias que contienen las vigentes normativas nacionales (por ejemplo, tanto las normas italianas UNI como las españolas UNE, que se relacionan abajo, así como las normas inglesas BS, alemanas DIN o francesas NF), como ya han puesto de manifiesto des-

de hace algún tiempo numerosos técnicos y estudiosos.

La legislación técnica en Italia aún hace referencia a dos reales decretos del 1939, concretamente: R.D. 16.11.1939 n.2232 Norme per l'acettazione delle pietre naturali da costruzione (G.U. 18.04.1940, n.92) y R.D.16.11.1939 n.2234 Norme per l'accettazione dei materiali per pavimentazione (G.U. 18.04.1940, n.92 suppl.), que tratan los siguientes requisitos técnicos:

- 1) Densidad real (peso específico)
- 2) Densidad aparente
- 3) Absorción natural de agua (coeficiente de imbibición)
- 4) Resistencia a la compresión
- 5) Resistencia a la flexión
- 6) Resistencia al choque
- 7) Resistencia a la abrasión (desgaste por rozamiento y desgaste por chorro de arena)
- 8) Comportamiento frente al hielo (heladicidad)
- 9) Resistencia a la salinidad marina

Ya en el 1974 el documento de Conclusiones del 1º Convegno Internazionale sulla Coltivazione di pietre e minerali litoidi en Turín auspiciaba "una nueva reglamentación unificada de las pruebas para la determinación de las características técnicas de las rocas empleadas en las construcciones".

Las principales normas UNI, producto de la actividad de las Comisiones propuestas para una adecuada certificación de la calidad de los materiales lapídeos, se enumeran a continuación:

UNI 8458	03.83 Edilizia. Prodotti lapidei. Terminologia e classificazione
UNI 9379	02.89 Edilizia. Pavimenti lapidei. Terminologia e classificazione
UNI 9724/1	07.90 Materiali lapidei. Descrizione petrografica
UNI 9724/2	07.90 Materiali lapidei. Determinazione della massa volumica apparente e del coefficiente di imbibizione
UNI 9724/3	10.90 Materiali lapidei. Determinazione della resistenza a compressione semplice
UNI 9724/4	7.90 Materiali lapidei. Confezionamento sezione sottili e lucide
UNI 9724/5	10.90 Materiali lapidei. Determinazione della resistenza a flessione
UNI 9724/6	10.90 Materiali lapidei. Determinazione della microdurezza Knoop
UNI 9724/7	01.92 Materiali lapidei. Determinazione della massa volumica reale e della porosità totale accessibile
UNI 9724/8	01.92 Materiali lapidei. Determinazione del modulo elastico semplice (monoassiale)
UNI 9725	07.90 Prodotti lapidei. Criteri di accettazione.

---

 Las normas UNE para las rocas ornamentales, del Instituto Español de Normalización, comprenden:
 

---

UNE 7-067-54	Determinación del peso específico de los materiales pétreos
UNE 7-068-53	Ensayo de compresión de adoquines de piedra
UNE 7-069-53	Ensayo de desgaste por rozamiento en adoquines de piedra
UNE 7-070-53	Ensayo de "heladicidad" en adoquines de piedra
UNE 7-311-73	Ensayo de porosidad en pizarras para cubiertas
UNE 22-170-85	Granitos ornamentales. Características Generales
UNE 22-171-85	Granitos ornamentales. Tamaño de grano
UNE 22-172-85	Granitos ornamentales. Absorción y Peso Específico Aparente
UNE 22-173-85	Granitos ornamentales. Resistencia al Desgaste por Rozamiento
UNE 22-174-85	Granitos ornamentales. Resistencia a las Heladas
UNE 22-175-85	Granitos ornamentales. Resistencia a la Compresión
UNE 22-176-85	Granitos ornamentales. Resistencia a la Flexión
UNE 22-177-85	Granitos ornamentales. Módulo Elástico
UNE 22-178-85	Granitos ornamentales. Microdureza Knoop
UNE 22-179-85	Granitos ornamentales. Resistencia al Choque
UNE 22-180-85	Mármoles y calizas ornamentales. Características Generales
UNE 22-181-85	Mármoles y calizas ornamentales. Clasificación
UNE 22-182-85	Mármoles y calizas ornamentales. Absorción y Peso Específico Aparente
UNE 22-183-85	Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia al Desgaste por Rozamiento
UNE 22-184-85	Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia a las Heladas
UNE 22-185-85	Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia a la Compresión
UNE 22-186-85	Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia a la Flexión
UNE 22-187-85	Mármoles y calizas ornamentales. Módulo Elástico
UNE 22-188-85	Mármoles y calizas ornamentales. Microdureza Knoop
UNE 22-189-85	Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia al Choque
UNE 22-190-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Generalidades
UNE 22-191-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Absorción y Peso Específico Aparente
UNE 22-192-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia al Desgaste por Rozamiento
UNE 22-193-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia a las Heladas
UNE 22-194-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia a la Compresión
UNE 22-195-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia a la Flexión
UNE 22-196-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia al Choque
UNE 22-197-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia a los Cambios Térmicos
UNE 22-198-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Resistencia a los Ácidos
UNE 22-199-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Calimetría
UNE 22-200-85	Pizarras ornamentales. Placas y losas. Curvatura de superficie
UNE 22-201-85	Pizarras ornamentales. Pizarras para Cubiertas
UNE 24-031-70	Definición de elementos de piedra natural para obra de fábrica
UNE 24-032-58	Obra de fábrica de piedra natural
UNE 41-005-52	Adoquines de granito para pavimentos del mismo tipo y tamaño
UNE 41-027-53	Bordillos rectos de granito para aceras

La normativa americana ASTM para la sección "Construction" y, más específicamente, para "Natural Building Stones" contempla las siguientes normas sobre "Definition", "Specification" y "Test Method":

---

ASTM C 119 - 87a	Standard Definitions of Terms Relating to Natural Building Stone
ASTM C 406 - 84/9	Standard Specification for Roofing Slate
ASTM C 503 - 85/9	Standard Specification for Marble Building Stone (Exterior)
ASTM C 543 - 87	Standard Specification for Slate Blackboards (Intent to Withdraw)

ASTM C 568 - 85	Standard Specification for Limestone Building Stone
ASTM C 615 - 85	Standard Specification for Granite Building Stone
ASTM C 616 - 85/89	Standard Specification for Sandstone Building Stone
ASTM C 629 - 85	Standard Specification for Slate Building Stone
ASTM C 97-83/90	Standard Test Methods for Absorption and Bulk Specific Gravity of Natural Building Stone
ASTM C 99 - 87	Standard Test Method for Modulus of Rupture of Natural Building Stone
ASTM C 120 - 85/90	Standard Methods of Flexure Testing of Slate (Modulus of Rupture, Modulus of Elasticity)
ASTM C 121 - 85/90	Standard Test Method for Water Absorption of Slate
ASTM C 170 - 87/90	Standard Test Method for Compressive Strength of Natural Building Stone
ASTM C 217 - 85/90	Standard Test Method for Weather Resistance of Natural Slate
ASTM C 241 - 85/90	Standard Test Method for Abrasion Resistance of Stone Subjected to Foot Traffic
ASTM C 880 - 87/89	Standard Test Method for Flexural Strength of Natural Building Stone
ASTM C 1201 - 91	Standard Structural Performance of Exterior Dimension Stone Cladding System by Uniform Static Air Pressure Difference

A ésta normativa se pueden añadir los siguientes Test Methods, útiles para la definición de otras propiedades físico-mecánicas de las rocas:

ASTM D 2216 - 80	Standard Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil, Rock, and Soil-Aggregate Mixtures
ASTM D 2664 - 86	Standard Test Method for Triaxial Compressive Strength of Undrained Rock Core Specimens Without Pore Pressure Measurements
ASTM D 2845 - 83	Standard Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock
ASTM D 2936 - 84	Standard Test Method for Direct Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens
ASTM D 2938 - 86	Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Intact Rock Core Specimens
ASTM D 3148 - 86	Standard Test Method for Elastic Moduli of Intact Rock Core Specimens in Uniaxial Compression
ASTM D 3967 - 86	Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens
ASTM D 4341 - 84	Standard Test Method for Creep of Cylindrical Hard Rock Core Specimens in Uniaxial Compression
ASTM D 4404 - 84	Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry
ASTM D 4405 - 84	Standard Test Method for Creep of Cylindrical Soft Rock Core Specimens in Uniaxial Compression
ASTM D 4406 - 84	Standard Test Method for Creep of Cylindrical Rock Core Specimens in Triaxial Compression
ASTM D 4525 - 85	Standard Test Methods for Permeability of Rocks by Flowing Air
ASTM D 4535 - 85	Standard Test Method for Measurement of Thermal Expansion of Rock Using a Dilatometer
ASTM D 4543 - 85	Standard Practice for Preparing Rock Core Specimens and Determining Dimensional and Shape Tolerances
ASTM D 4611 - 86	Standard Test Method for Specific Heat of Rock and Soil
ASTM D 4612 - 86	Standard Practice for Thermal Diffusivity of Rocks
ASTM D 4633 - 86	Standard Test Method for Stress Wave Energy Measurement for Dynamic Penetrometer Testing Systems
ASTM D 4644 - 87	Standard Test Method for Slake Durability of Shales and Similar Weak Rocks.

La durabilidad de la roca, en realidad la propiedad de los elementos arquitectónicos realizados con ella para resistir la alteración provocada por los agentes atmosféricos, constituye el problema más actual y debatido en el campo de la conservación de las piedras en el Patrimonio Arquitectónico, teniendo en cuenta, además, las variaciones ambientales que han tenido lugar en los últimos decenios en relación con la contaminación atmosférica de los grandes centros urbanos y de extensas regiones de los países industrializados.

Bajo este punto de vista, deben ser consideradas las Recomendaciones NORMAL (Normativa

Manufatti Lapidei) publicadas desde 1980 por el Instituto Centrale del Restauro (ICR) de Roma. La Comisión NORMAL, que opera bajo el patrocinio del Centro CNR-Opere d'Arte de Milan y Roma, junto con el ICR, tiene como objetivo establecer métodos unificados para el estudio de la alteración de materiales lapídeos (entendiendo por tales, mármoles y demás materiales pétreos propiamente dichos, así como estucos, morteros, recubrimientos y ladrillos) y el control de la eficacia de tratamientos de conservación de materiales de interés histórico-artístico.

Las recomendaciones publicadas son las siguientes:

NORMAL 1/80, 1/88	Alteración macroscópica de materiales lapídeos: léxico
NORMAL 2/80	Archivo de materiales lapídeos: esquema de actuación
NORMAL 3/80	Materiales lapídeos: muestreo
NORMAL 4/80	Distribución del volumen de poros en función de su diámetro
NORMAL 5/81, 5/82, 5/86, 5/87	Medida de parámetros ambientales
NORMAL 6/81	Caracterización de materiales líticos de cantera: esquema de actuación
NORMAL 7/81	Absorción de agua por inmersión total-Capacidad de imbibición
NORMAL 8/81	Examen de las características morfológicas al microscopio electrónico de barrido (SEM)
NORMAL 9/82, 9/88	Microflora autótrofa y heterótrofa: técnicas de aislamiento y cultivo
NORMAL 10/82	Descripción petrográfica de materiales lapídeos naturales
NORMAL 11/82, 11/85	Absorción de agua por capilaridad: coeficiente de absorción capilar
NORMAL 12/83	Agregados artificiales de clastos y matriz con ligante no arcilloso: esquema de descripción
NORMAL 13/83	Muestreo de sales solubles
NORMAL 14/83	Secciones delgadas de materiales lapídeos: técnica de preparación
NORMAL 15/83	Morteros y agregados con matriz arcillosa: esquema de descripción
NORMAL 16/84	Caracterización de materiales lapídeos en obra y de su estado de conservación: secuencia analítica
NORMAL 17/84	Elementos de medida y características dimensionales: determinación gráfica
NORMAL 18/84	Descripción de la funcionalidad de medios técnicos: esquema de actuación
NORMAL 19/85	Microflora autótrofa y heterótrofa: técnicas de análisis visual
NORMAL 20/85	Actuación de conservación: proyecto de ejecución y evaluación preventiva
NORMAL 21/85	Permeabilidad al vapor de agua
NORMAL 22/86	Medida de la velocidad de propagación del sonido
NORMAL 23/86, 23/87	Terminología técnica: definición y descripción de un mortero
NORMAL 24/86	Metodología de muestreo y análisis de la vegetación
NORMAL 25/87	Microflora autótrofa y heterótrofa: técnicas de aislamiento y de mantenimiento en cultivos puros
NORMAL 26/87	Caracterización de morteros de restauración
NORMAL 27/88	Caracterización de un mortero
NORMAL 28/88	Composición química de un material lapídeo
NORMAL 29/88	Medida del índice de "secado" (Drying Index)
NORMAL 30/89	Métodos de control del biodeterioro
NORMAL 31/89	Determinación de la cal y magnesio residual

NORMAL 32/89	Determinación volumétrica del CO <sub>2</sub>
NORMAL 33/89	Medida del ángulo de contacto
NORMAL 34/91	Análisis de materiales arcillosos mediante DRX
NORMAL 35/91	Caracterización de biocidas: esquema de actuación
NORMAL 36/92	Glosario para el estudio histórico de los tratamientos del siglo XV al XIX
NORMAL 37/92	Tratamientos con biocidas: esquema de actuación para el archivo de datos
NORMAL 38/93	Evaluación experimental de la eficacia de biocidas
NORMAL 39/93	Muestreo del contenido microbiano del aire
NORMAL 40/93	Medida ponderada de la humedad de un muro
NORMAL 41/93	Medida ponderada de la humedad en un muro con superficie pintada
NORMAL 42/93	Criterios generales para la aplicación de la PnD
NORMAL 43/93	Medida colorimétrica de superficies opacas
NORMAL 44/93	Absorción de agua a baja presión

La elección de la metodología analítica a seguir, encaminada a conocer las causas de alteración de la piedra en la construcción, deberá comprender una mayor o menor atención al estudio tanto de las características intrínsecas y del comportamiento físico-mecánico del material, como a las condiciones de su elaboración y puesta en obra.

El proceso irreversible de la alteración de un material lítico en una edificio, encuadrado en el sistema físico ambiente-material, está de hecho ligado a procesos de alteración química, bioquímica, higrométrica y/o térmica, pero también a causas de interacción mecánica; esto es, a un conjunto de procesos de esfuerzo-deformación que afectan a la estructura del material, tanto si se refiere a piezas de material individuales, como a todo el complejo arquitectónico, sometidos a una sollicitación mecánica estática o dinámica. De hecho, contrariamente a lo que se podría considerar como una opinión generalizada, en caso de pequeñas sollicitaciones, siempre se producen deformaciones en el material, sin embargo el resultado de éstas es tan pequeño que no suele ser apreciado por nuestra limitada sensibilidad (Accardo & Vigliano, 1989).

El estudio del comportamiento físico-mecánico esencialmente anisótropo de un material lapídeo usado en una construcción, siempre de acuerdo con la naturaleza intrínseca del mismo, constituido por un agregado de minerales, los cuales están dotados de propiedades físico-mecánicas vectoriales, y ordenados según una textura particular, se analizará según:

a) el comportamiento estático con relación a la forma, modalidad de puesta en obra, condiciones del entorno y funcionalidad de cada elemento en la estructura.

b) el comportamiento dinámico con relación a las sollicitaciones naturales, especialmente aquéllas provocadas por la oscilación térmica conectada con las condiciones microclimáticas del entorno.

El conocimiento del modulo de elasticidad (E), de los esfuerzos específicos de cizalla ( $\sigma_s$ ) y de ruptura ( $\sigma_r$ ) del elemento pétreo sometido a sollicitaciones de tracción y compresión, del coeficiente de expansión térmica lineal y de las características higroscópicas del mismo, constituyen parámetros de referencia muy útiles y necesarios, para comprender la dinámica de los procesos de degradación debidos a causas físico-mecánicas y, por tanto, para adoptar las soluciones mas idóneas para la protección y conservación de un determinado elemento de fábrica.

La correlación entre las medidas de velocidad de propagación de ultrasonidos y la carga crítica unitaria, determinadas experimentalmente en laboratorio sobre probetas de material lapídeo, constituyen parámetros de referencia para investigar in situ con un solo test, no destructivo, mediante ultrasonidos, el estado de conservación de los elementos de fabrica.

El procedimiento de sondeo ultrasónico, usado actualmente cada vez con mayor asiduidad en diversos sectores tecnológicos, ya que es un método de análisis de materiales no destructivo,

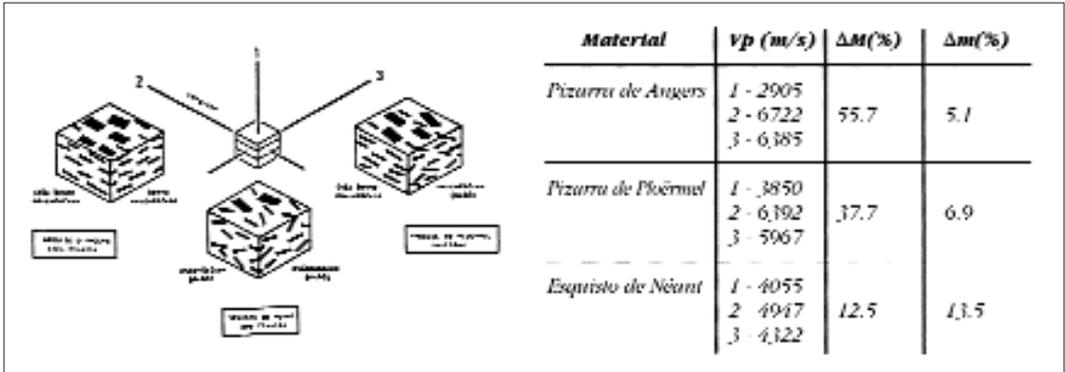


Fig. 3. Modelos texturales para rocas de diferente fisibilidad, en relación con los valores medios de  $V_p$  e índices de anisotropía determinados por medio del ensayo de ultrasonidos de Guyader & Denis (1986):.

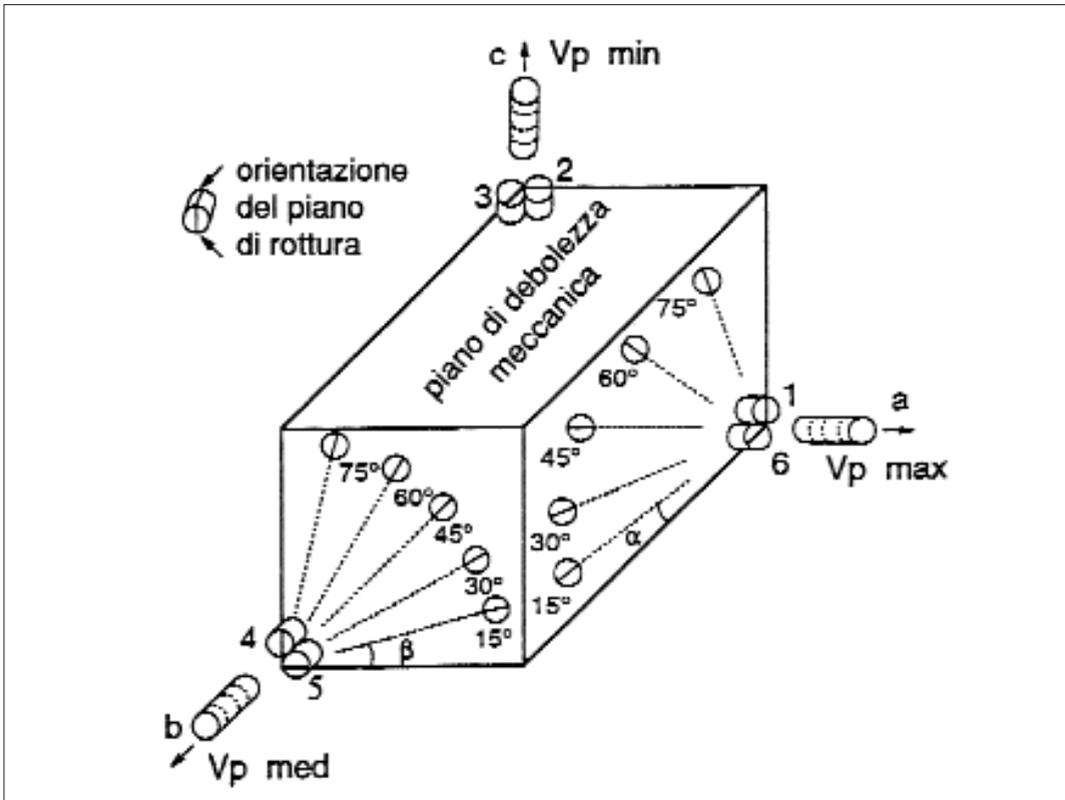


Fig. 4. Modelo operativo de definición en laboratorio de las relaciones existentes entre la velocidad de las ondas ultrasónicas longitudinales y la resistencia a la tracción (ensayo Brasileño), considerando la anisotropía físico mecánica de los materiales lapídeos (Zezza, 1992 y 1993).

se muestra particularmente útil en el campo de los materiales de construcción para caracterizar tanto el comportamiento anisótropo de muestras en laboratorio, como para determinar la alteración físico-mecánica sufrida en la construcción, por elementos de fábrica similares.

El examen mediante ultrasonidos (ondas elásticas de frecuencia variable entre  $2 \cdot 10^4$  a  $10^{13}$  Hz) se realiza inyectando en el material un frente de ondas elásticas, generado por impulsos periódicos, mediante transductores que convierten la energía eléctrica en vibración mecánica y viceversa.

La velocidad de la onda longitudinal o compresional del impulso ultrasónico ( $V_p$ ) está influenciada, sobre todo por las características intrínsecas de tipo composicional y textural del material pétreo. Suelen revelar, generalmente, un comportamiento anisótropo mas o menos marcado, por lo que se considera oportuno e indispensable definir índices específicos de anisotropía en conexión con la anisotropía tanto textural como mecánica.

a)

$$\Delta M\% = \left[ 1 - \frac{2V_{p_1}}{V_{p_2} + V_{p_3}} \right] \cdot 100$$

representa el índice de anisotropía total de un material

b)

$$\Delta m\% = \frac{2(V_{p_2} - V_{p_3})}{(V_{p_2} + V_{p_3})} 100$$

representa el índice de anisotropía relativo a un plano de estratificación, laminación, esquistosidad, foliación, etc.

Las directrices de transmisión de los impulsos

ultrasónicos están, por tanto, necesariamente relacionadas con la notoria o aparente anisotropía textural del material analizado, y con los elementos de fábrica, comúnmente elaborados y situados en obra. Por ello, se muestra tanto más necesario este análisis cuanto más alto sea el índice de anisotropía total de un material, y cuanto mas diversificado y difuso sea el ordenamiento textural en la configuración o puesta en obra del mismo.

El estado de alteración del material en obra puede de hecho ser deducido mediante el control de la reducción de la velocidad de propagación de una onda elástica longitudinal registrada en un elemento de fábrica si se compara con el material inalterado, procedente de cantera. El nivel de degradación puede por tanto ser expresado mediante el índice de Iliev (K) (ref. Goodman, 1976), que se incrementa a medida que aumenta la intensidad de la alteración, o bien a través de la reducción porcentual de la velocidad de la onda longitudinal ( $\Delta V_p\%$ ), Zezza (1990).

$$K = \frac{V_{p_o} - V_{p_w}}{V_{p_o}}$$

$$\Delta V_p\% = \frac{V_{p_q} - V_{p_b}}{V_{p_q}} 100$$

(leyenda: o y w, materiales inalterados y alterados, respectivamente; q y b, materiales de cantera y materiales del edificio, respectivamente)

La definición y correlación de los parámetros físico-mecánicos de los materiales pétreos en la cantera original, es decir previos a su empleo en los edificios, constituyen, por tanto, elementos de referencia necesarios para abordar in situ las investigaciones acerca del comportamiento físico-mecánico y el grado de deterioro del material lapídeo en una estructura arquitectónica mediante técnicas no destructivas.

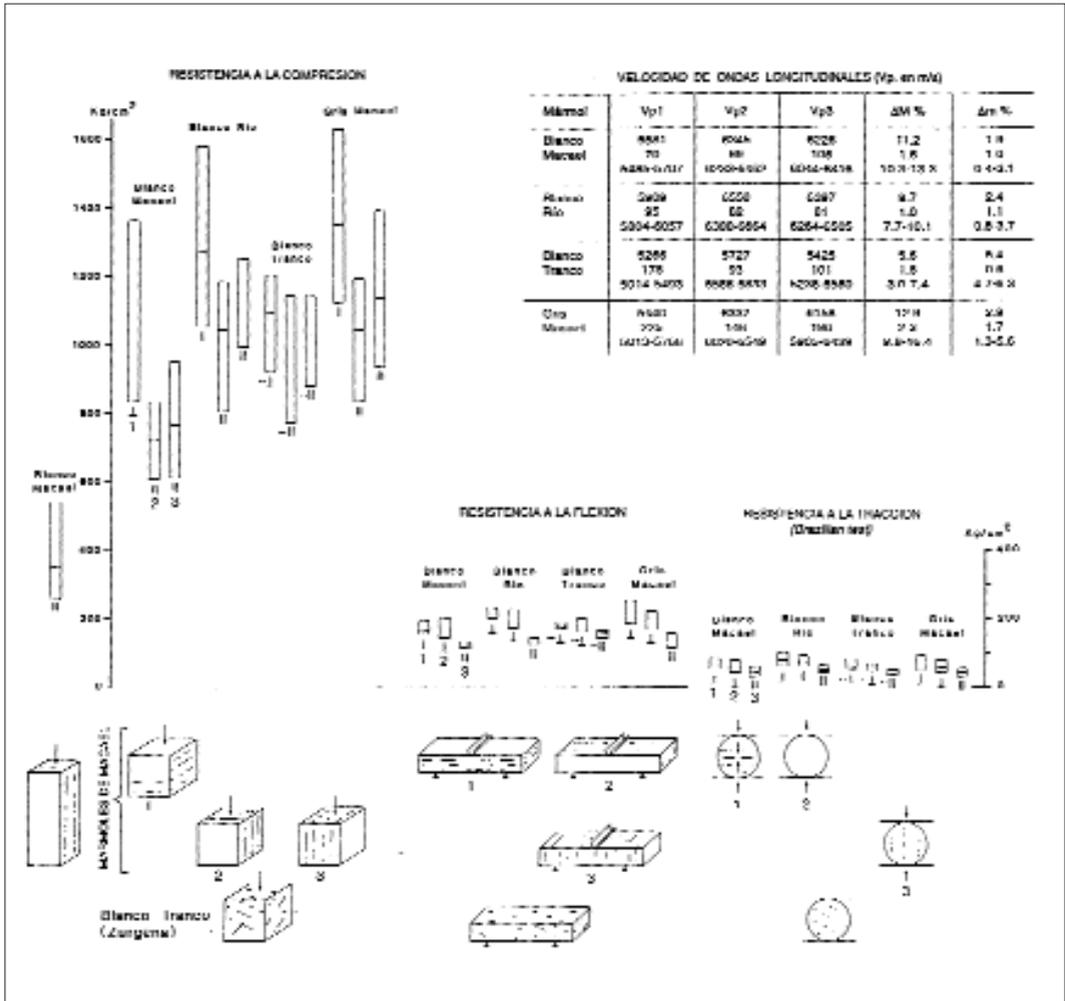


Fig. 5. Propiedades físico-mecánicas de las principales variedades de mármol explotadas en el distrito extractivo de Mcael, Andalucía, España (Zezza & Sebastián Pardo, 1992 y 1993)

® El Profesor Ugo Zezza falleció el día 25 de Enero de 2001. En su recuerdo incluimos en este libro un capítulo suyo publicado en el número 2 de la Colección Cuadernos Técnicos del IAPH. Su ayuda de forma totalmente desinteresada y siempre cordial en este ámbito de la Ciencia, para todos nosotros fue inestimable (Grupo de Investigación de la UGR: Estudio y conservación de los materiales de construcción del Patrimonio Arquitectónico).

## BIBLIOGRAFÍA

ACCARDO G., VIGLIANO G. - Strumenti e materiali del restauro. Metodi de analisi, misura e controllo. Ed. Kappa, Roma, 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Annual reports of ASTM Standards. Section 4, Construction. ASTM, Philadelphia, USA, 1985.

ENTE NAZIONALE ITALIANO DI UNIFICAZIONE - Catalogo 1995, UNI Milano, 1995.

GUYADER J., DENIS, A. - Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte evaluation de la qualite des schistes ardoisiers. Bull. Engineering Geology, 33, 1986, 49-55.

ILIEV ref. Goodman R.E., Methods of Geological Engineering. West Publishing Company St. Paul, 1976.

INSTITUTO ESPAÑOL DE NORMALIZACION - Catalogo 1995. AENOR, Madrid, 1995.

ISTITUTO CENTRALE DEL RESTAURO - Raccomendazioni NORMAL. Roma.

Zezza, U. (1990) Physical-mechanical properties of

quarry and building stones. In: Analytical Methodologies for the investigation of damaged stones, (Veniale and Zezza, Eds.) Pavia, 21 p.

Zezza, U. and Sebastian Pardo, E. (1992) El mármol de Macael (Almeria) en los monumentos históricos de Granada (España). Procc. I Cong. Int. Rehab. Patr. Arqui. y Edif, 1, 153-160. Canarias, España.

Zezza, U. (1992) Decay evolution depending on the textural anisotropy of marbles in monuments. Proc. IInd Int. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Geneve, 1, 273-286.

Zezza, U. (1993) Influence of mechanical anisotropic behaviour to tensile strength on decay evaluation of marbles in monuments. Conservation of Stone and other materials. RILEM-UNESCO, Paris, 1, pp. 220-227.

ZEZZA U., SEBASTIAN-PARDO E. - Conservation of the Lions Court at the Alhambra of Granada. IABSE Symposium Rome 1993 "Structural Preservation of the Architectural Heritage", vol. 70, 725-726.